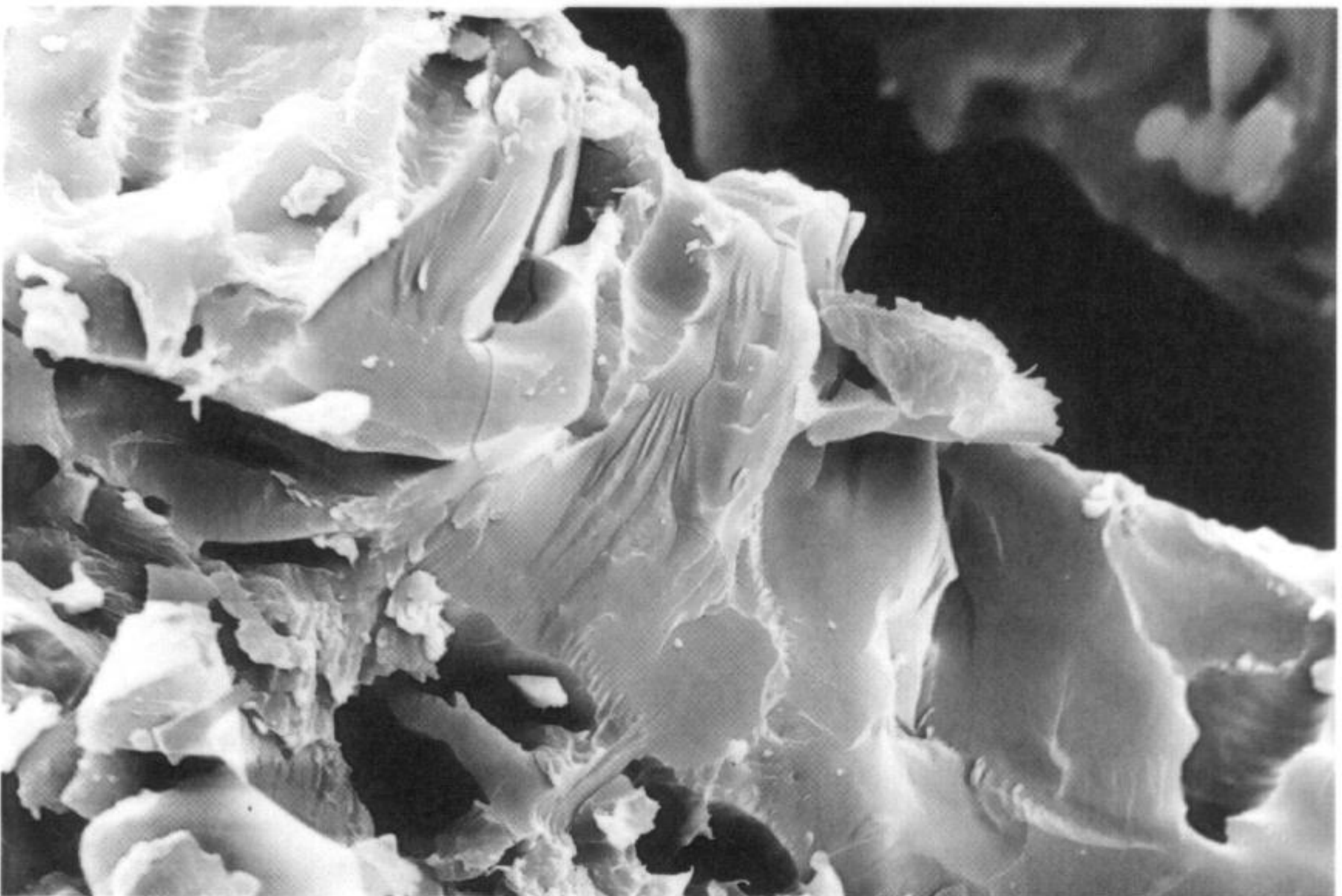


Bernd Weber

**Niedertemperaturkonvertierung biogener
Reststoffe zum rohstofflichen Recycling
von Kohlenstoff und Phosphor**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Justus-Liebig-Universität Gießen

**Niedertemperaturkonvertierung biogener Reststoffe zum
rohstofflichen Recycling von Kohlenstoff und Phosphor**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Agrarwissenschaften

(Dr. agr.)

am Fachbereich 09

Agrarwissenschaften, Ökotropologie und Umweltmanagement der

Justus-Liebig-Universität Gießen

eingereicht von

Bernd Weber, Hüttenberg

Tag der Disputation:	17.02.2010
1. Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. Elmar Schlich
2. Gutachter:	Prof. Dr. Diedrich Steffens
Prüfer:	Prof. Dr. Stefan Gäth
Prüfer:	PD Dr. Rolf Alexander Düring
Vorsitzender:	Prof. Dr. Steffen Hoy

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2010

Zugl.: Gießen, Univ., Diss., 2010

978-3-86955-332-0

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2010

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2010

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-332-0

Kurzfassung

Die vorliegende Untersuchung behandelt die Verwertung organischer Reststoffe auf dem Wege der Niedertemperaturkonvertierung. Aufgezeigt werden Lösungswege zum Recycling der Elemente Kohlenstoff und Phosphor. Experimentelle Untersuchungen basieren auf Produkten aus statischen Umsetzungen der Substrate (Rapspresskuchen, Klärschlamm, Tier- und Fleischknochenmehl, Getreideschlempe und Apfeltrester) im rohrförmigen Laborofen bei 400 °C unter Stickstoffatmosphäre und zweier kontinuierlich betriebener Pilotanlagen.

Ein Fokus liegt auf der Verbesserung der Produkteigenschaften durch die Zugabe von Soda zum Substrat vor der Konvertierung. Die entstehenden Konvertierungsöle zeichnen sich durch einen höheren Grad der Entfunktionalisierung von Heteroatomen aus. In Bezug auf die Sauerstoffkonzentration im Konvertierungsöl der untersuchten Substrate liegt diese ohne Soda-Zusatz bei etwa 10 % und erfährt durch die Umsetzung in Gegenwart von Soda eine Reduktion auf etwa 5 %. Die qualitative Verbesserung ist auf eine alkalische Verseifung der Lipide mit anschließender thermischer Zersetzung der Natriumsalze der Fettsäuren zurückzuführen. Im Zuge dieser Reaktionsfolgen wird Wasser verbraucht. Darauf aufbauend gelingt in einer Anlage im Pilotmaßstab ($\dot{m} = 20 \text{ kg/h}$) bei Verwendung von Tierfett als Ausgangssubstrat eine nahezu vollständige Decarboxylierung der Fette in Kohlenwasserstoffe.

Der organisch gebundene Phosphor der biogenen Reststoffe kann nach der Konvertierung in der gebildeten Kohle als Polyphosphat vorliegen. Hingegen entstehen bei Zugabe von Soda vor der Konvertierung *ortho*-Phosphate. Sie sind größtenteils wasserlöslich. Die Pflanzenverfügbarkeit dieser Phosphate wird im Gefäßversuch mit Deutschem Weidelgras (*Lolium perenne* L.) nachgewiesen. Schon im Ausgangssubstrat vorliegende stabile Phosphate wie Apatit oder Eisenphosphat werden in der Niedertemperaturkonvertierung nicht verändert.

Bei direkter Verwendung der phosphathaltigen Kohle aus der Niedertemperaturkonvertierung in Düngemittelkonzepten ergeben sich zusätzliche Möglichkeiten der langfristigen Fixierung von Kohlenstoff im Boden. Brennstoffanalysen der Kohle aus der Niedertemperaturkonvertierung zeigen, dass bei der Umwandlung von Rapspresskuchen, Getreideschlempe und Apfeltrester feste Rückstände mit physikalischen Eigenschaften von Steinkohlen entstehen. Hingegen werden bei der Konvertierung von Klärschlamm, Tier- und Fleischknochenmehl überwiegend Festprodukte vom Typ „Braunkohle“ gebildet.

Abstract

This investigation deals with the use of organic residues via low temperature conversion. Strategies for recycling of carbon and phosphorous are discussed. Experimental investigations are based on products from the conversion of squeezed rapeseed, sewage sludge, meat and bone meal, grain residue from ethanol production and apple pulp both in a stationary laboratory tube furnace as well as two continuously fed pilot plants at 400 °C using nitrogen as inert gas.

The main topic is the improvement of product properties through an addition of soda into the substrate prior to conversion. Oils formed are characterised by a higher degree of removal of functional groups of heteroatoms. In relation to the concentration of oxygen in the conversion oils of the investigated substrates, a 10 % concentration is achieved without added soda, meanwhile under the conversion in presence of soda, a reduction of 5 % is obtained.

This qualitative improvement is due to alkaline saponification of lipids followed by thermal decomposition of sodium salts of fatty acids. In the course of these reactions water is consumed. Based on these findings a nearly complete decarboxylation of fats into hydrocarbons was achieved at pilot scale ($\dot{m} = 20 \text{ kg/h}$) using animal fat as substrate. Organically bound phosphorous in biogenic residues may be found as polyphosphate in LTC char. On the contrary, in the presence of soda in the conversion process *ortho*-phosphate is formed. These compounds are mainly water soluble. Stable phosphates, such as apatite or iron phosphate, in the substrates aren't altered by LTC process. Plant availability of phosphate is demonstrated in pot test with ryegrass (*Lolium perenne* L.).

Direct use of char containing phosphate from LTC in fertiliser concepts offers additional possibilities for long term fixation of carbon in soils. Proximate and ultimate analysis of char from LTC shows that the conversion of squeezed rapeseed, grain residue from ethanol production and apple pulp gives rise to solids having properties of bituminous coal. However the conversion of sewage sludge as well as meat and bone meal produces solids which are characterised as sub-bituminous coal.

Inhaltsverzeichnis

	Abbildungsverzeichnis	V
	Tabellenverzeichnis	VIII
	Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen	IX
	Formelverzeichnis	XI
1	Einleitung	1
1.1	Stoffkreisläufe	1
1.2	Instabiles System	1
1.3	Szenarien künftiger Energieversorgungswege	2
1.4	Potential biogener Reststoffe	4
2	Die Niedertemperaturkonvertierung als Instrument zum rohstofflichen Recycling biogener Reststoffe	8
2.1	Geschichte der Niedertemperaturkonvertierung	8
2.2	Mechanismus der Niedertemperaturkonvertierung	8
2.3	Energetische Betrachtung der Stoffumwandlung	11
2.4	Verbleib der Metalle	14
2.5	Verbleib des Stickstoffes	16
2.6	Anwendung der NTK zum rohstofflichen Recycling	16
3	Aufgabenstellung und Zielsetzung	19
3.1	Untersuchung des Einflusses von Soda in der Niedertemperaturkonvertierung	19
3.1.1	Hypothese: In Anwesenheit von Soda können Fette verseifen und die gebildeten Seifen sich sekundär thermisch in Kohlenwasserstoffe zersetzen	20
3.1.2	Hypothese: Die Präsenz von Soda verringert die Bildung schwerlöslicher tertiärer Phosphate in der Niedertemperaturkonvertierung und erhöht somit die Phosphatlöslichkeit	21
3.2	Nutzung und Weiterverarbeitung der NTK-Kohle	22
3.3	Eignung der NTK-Kohle als Dünger	22
4	Material und Methoden	23
4.1	Versuchsbeschreibung von Niedertemperaturkonvertierungen im Labormaßstab	25

II

4.2	Umsetzung in der Pilotanlage in der Ausführung als thermokatalytischer Schlaufenreaktor	26
4.3	Umsetzung in der Pilotanlage als liegender durchmischter Rohrreaktor ..	27
4.4	Durchführung thermogravimetrischer Analysen	27
4.5	Elementaranalysen CHNS	28
4.6	Heizwertbestimmung	29
4.7	Aufbereitung der Substrate zur Fettsäuremusteruntersuchung	30
4.8	Charakterisierung des Konvertierungsöls	31
4.8.1	Bestimmung der Säurezahl im Konvertierungsöl	31
4.8.2	Bestimmung der Iod-Zahl im Konvertierungsöl	32
4.8.3	Bestimmung der kinematischen Viskosität im Konvertierungsöl	32
4.8.4	Aufbereitung der Fettsäuren zur Gaschromatographie	33
4.8.5	Gaschromatographische Untersuchungen	35
4.8.6	Spektroskopische Methoden	36
4.9	Charakterisierung der Kohle aus der Niedertemperaturkonvertierung	38
4.9.1	Immediatanalyse	38
4.9.2	Weitergehende Untersuchungen der NTK-Kohle	40
4.10	Charakterisierung des Reaktionswassers	41
4.11	Aufschlüsse	43
4.12	Photometrische Phosphatbestimmung	45
4.12.1	Gelb-Methode nach Gericke und Kurmies	45
4.12.2	Gelb-Methode nach Munk	46
4.12.3	Blau-Methode nach Murphy und Riley [Murphy 1962]	46
4.13	Elementarbestimmung mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS)	47
4.14	Extraktionsversuche von Phosphor und Metallen	47
4.15	Entmineralisierung von NTK-Kohle	48
4.16	Löslichkeit der Phosphate in der NTK-Kohle	49
4.17	Bodenuntersuchungen	49
4.17.1	pH-Wert	49
4.17.2	<i>CAL</i> -Phosphat	50
4.17.3	<i>EU</i> F-Phosphat	51

III

4.18	Bioverfügbarkeit von Phosphor in den NTK-Kohlen	51
4.19	Untersuchungen der Röntgendiffraktometrie von NTK-Kohle	54
4.20	Statistische Auswertung der Ergebnisse	54
5	Ergebnisse	56
5.1	Charakterisierung der Substrate	56
5.2	Thermische Zersetzung von Natriumsalzen	58
5.3	Massenbilanz der NTK-Umsetzungen im Labormaßstab	60
5.4	Eigenschaften des Konvertierungsöls	62
5.4.1	Ölausbeute der NTK-Umsetzungen	62
5.4.2	Säurezahl im Konvertierungsöl	64
5.4.3	Viskosität des Konvertierungsöls	65
5.4.4	Heizwert des Konvertierungsöls	66
5.4.5	Wasserausbeute der NTK-Umsetzung	68
5.4.6	Sauerstoffkonzentration des Konvertierungsöls	69
5.5	Eigenschaften des Reaktionswassers	70
5.6	Immediatanalyse (Kurzanalyse) der Konvertierungskohle	72
5.7	Weiterführende Analyse der Konvertierungskohle	76
5.8	Phosphor in der Konvertierungskohle	78
5.8.1	Löslichkeit der <i>ortho</i> -Phosphate mit Wasser und organischen Säuren	78
5.8.2	Polyphosphate in der Konvertierungskohle	82
5.9	Carbonate in der Konvertierungskohle	85
5.10	Extraktionsversuche mit Salzsäure	86
5.11	Entfernung von Mineralien aus der NTK-Kohle	88
5.12	Bodenuntersuchungen	88
5.13	Gefäßversuch	91
5.13.1	Trockenmasseertrag	91
5.13.2	P-Konzentration im Spross des Weidelgrases	93
5.13.3	P-Gehalt	95
5.13.4	Kalium- und Natriumkonzentration im Spross des Weidelgrases	97
5.14	Thermogravimetrische Untersuchung von Phosphaten	99
5.14.1	Thermische Zersetzung von Kaliumdihydrogenphosphat	99

5.14.2	Thermische Zersetzung von ATP	100
5.14.3	Thermische Zersetzung von Phytat	101
5.15	Untersuchungen der Röntgendiffraktometrie von NTK-Kohle	102
5.16	Verbleib des Stickstoffs in der Niedertemperaturkonvertierung	105
5.17	Verbleib des Schwefels in der Niedertemperaturkonvertierung	106
5.18	Konvertierungsöl aus der Pilotanlage	108
5.18.1	Umsetzung von Tierfett und Seifen	108
5.18.2	Umsetzung von Tiermehl	112
6	Diskussion	119
6.1	Einleitung	119
6.2	Einfluss von Soda auf das aus biogenen Reststoffen gewonnene Konvertierungsöl	120
6.3	Konvertierung von Tierfett und Seife in Kohlenwasserstoffe	122
6.4	Bilanzierung des Energieumsatzes in der Niedertemperaturkonvertierung	124
6.5	Nutzung des Kohlenstoffs in der NTK-Kohle	126
6.5.1	Verwendung als Brennstoff	126
6.5.2	Kohlenstofffixierung	129
6.5.3	Rohstoff für die Graphitherstellung	132
6.5.4	Rohstoff für die Aktivkohleherstellung	132
6.6	Nutzung von Phosphor in der NTK-Kohle	133
6.6.1	Direkte Applikation der NTK-Kohle als Dünger	133
6.6.2	Integration in das BAM-Verfahren	138
6.7	Trennung von Kohlenstoff und Phosphor	139
6.8	Stellungnahme zu den aufgestellten Hypothesen	139
7	Zusammenfassung	141
8	Literaturverzeichnis	145
	Anhang.....	A-1

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Esterspaltung durch zyklischen Übergang unter Bildung von freien Fettsäuren [Rupp 1986]	9
Abb. 2:	Mechanismus der Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der NTK von Proteinen [Bayer 1995].....	10
Abb. 3:	Dampfdruckkurven von Metallchloriden nach Adam [Adam 2003]	15
Abb. 4:	Verwertungslinie biogener Reststoffe in der Niedertemperaturkonvertierung	17
Abb. 5:	Rohstoffliches und energetisches Recycling von NTK-Kohle	18
Abb. 6:	Niedertemperaturkonvertierungen im Mikro-, Makro- bzw. halbtechnischen Maßstab und daraus resultierende Ergebnisse	23
Abb. 7:	Versuchsaufbau von Niedertemperaturkonvertierungen im Labormaßstab in einer Glasapparatur	25
Abb. 8:	Zusammensetzung der Fettsäuren in den Substraten.....	57
Abb. 9:	Thermische Zersetzung von Natriumsalzen (Kurve 1.1 Na-Stearat, 2.1 Na-Acetat, 3.1 Na-Butyrat, 4.1 Na-Oleat (c Ölsäure = 80 %), 5.1 Na-Palmitat) ...	59
Abb. 10:	Massenausbeuten Y aus der Umsetzung der einzelnen Substrate. Die Bestimmung von YNKG stammt aus der Differenz von 100 zu der Summe der gravimetrisch erfassbaren Ausbeuten	61
Abb. 11:	Vergleich der Ölausbeute (Y_{OI}) bei Umsetzung mit und ohne Soda als Zuschlagstoff.....	63
Abb. 12:	Säurezahl (SZ) des Konvertierungsöls mit und ohne Zugabe von Soda als Zuschlagstoff	64
Abb. 13:	Kinematische Viskosität des Konvertierungsöls mit und ohne Zugabe von Soda als Einsatzstoff	66
Abb. 14:	Heizwert des Konvertierungsöls gewonnen aus den einzelnen Substraten	67
Abb. 15:	Vergleich der Wasserausbeute bei Umsetzung mit und ohne Soda als Zuschlagstoff	68
Abb. 16:	Vergleich des Sauerstoffkonzentration im Konvertierungsöl bei Umsetzung mit und ohne Soda als Zuschlagstoff	70
Abb. 17:	Bildung von organischen Säuren als Gesamt-Essigsäure in der NTK-Umsetzung	71
Abb. 18:	Konzentration von Stickstoff und Ammonium-Stickstoff im RW	72
Abb. 19:	Thermogravimetrische Aufnahme der Immediatanalyse von NTK-Kohle aus RPK (blau) und RPK+Soda (rot)	75

Abb. 20:	Heizwert im Analysenzustand der jeweiligen Konvertierungskohlen in der Variante ohne Sodazugabe ermittelt nach der rechnerischen Methode und Messwert des Kalorimeters	77
Abb. 21:	P-Löslichkeit der NTK-Kohle aus Rapspresskuchen (RPK) der Varianten mit und ohne Soda im Vergleich zu Thomasphosphat (TP)	78
Abb. 22:	P-Löslichkeit der NTK-Kohle aus Schlempe (SCH) der Varianten mit und ohne Soda sowie Holzasche (HA) als Zuschlagstoff	79
Abb. 23:	P-Löslichkeit der NTK-Kohle aus Fleischknochenmehl (FKM) der Varianten mit und ohne Soda im Vergleich zu Thomasphosphat (TP)	81
Abb. 24:	P-Löslichkeit der NTK-Kohle aus Klärschlamm (KS) der Varianten mit und ohne Soda im Vergleich NTK-Kohle aus Umsetzungen von Klärschlamm in der Pilotanlage	82
Abb. 25:	P-Löslichkeit der NTK-Kohle aus RPK. <i>ortho</i> -Phosphat und andere Phosphate (nachgewiesen durch Aufschluss des Extraktes) bezogen auf die Gesamt-P Konzentration	83
Abb. 26:	P-Löslichkeit der NTK-Kohle aus RPK + Soda. <i>ortho</i> -Phosphat und andere Phosphate (nachgewiesen durch Aufschluss des Extraktes) bezogen auf die Gesamt-P Konzentration	84
Abb. 27:	P-Löslichkeit der NTK-Kohle aus Tiermehl (TM). Ortho-Phosphat und andere Phosphate (nachgewiesen durch Aufschluss des Extraktes) bezogen auf die Gesamt-P Konzentration	85
Abb. 28:	Carbonatgehalt in den NTK-Kohlen bei Umsetzung mit und ohne Soda und dem daraus ermittelten fiktivem Gehalt an Carbonaten	86
Abb. 29:	<i>CAL</i> -P des Bodens aller Varianten	89
Abb. 30:	<i>EUF</i> -P des Bodens aller Varianten	90
Abb. 31:	Trockenmasseertrag von Weidelgras aller drei Aufwüchse in Abhängigkeit der Düngevarianten	92
Abb. 32:	Trockenmasseerträge nach drei Aufwüchsen aller Substrate in den Varianten mit und ohne Sodazugabe	93
Abb. 33:	P-Konzentration im Spross mit Düngung aller NTK-Kohlen im Vergleich zu (RP) und (TP)	94
Abb. 34:	P-Konzentration im Spross mit Düngung aller Varianten im 3. Aufwuchs	95
Abb. 35:	P-Entzug in drei Aufwüchsen von Kohle aus RPK in den Varianten mit und ohne Sodazugabe im Vergleich zu Rohphosphat und Thomasphosphat	96
Abb. 36:	P-Entzug von drei Aufwüchsen der Substrate von Varianten mit und ohne Sodazugabe	97

Abb. 37:	Einfluß von Sodazugabe auf die Konzentration von Kalium (linke Achse) und Natrium (rechte Achse) des Weidelgrases im ersten Aufwuchs	98
Abb. 38:	Thermogravimetrische Aufnahme der Zersetzung von Kaliumdihydrogenphosphat	99
Abb. 39:	Thermogravimetrische Aufnahme der Zersetzung von ATP in Form von Adenosintrinatriumphosphat mit einer Reinheit von > 98 %	100
Abb. 40:	Thermogravimetrische Aufnahme der Zersetzung von Phytat	99
Abb. 41:	Röntgenbeugungsdiagramm von NTK-Kohle aus RPK+Soda	103
Abb. 42:	Röntgenbeugungsdiagramm von NTK-Kohle aus FKM+Soda	104
Abb. 43:	Wiederfindungsrate von Stickstoff in der NTK-Kohle und Konvertierungsöl	106
Abb. 44:	Wiederfindungsrate von Schwefel in der NTK-Kohle und Konvertierungsöl	107
Abb. 45:	Chromatogramm des Konvertierungsöls aus der Pilotanlage bei Betrieb mit Tierfett der Fa. GZM, Schweiz (Heptadecen 13,600 min; Pentadecan 13,683 min)	109
Abb. 46:	Chromatogramm des Konvertierungsöls aus der Pilotanlage bei Betrieb mit Seife der Fa. Kappus (Pentadecen 13,450 min; Pentadecan 13,520 min)	110
Abb. 47:	¹ H-NMR Übersichtsspektrum des erzeugten Öles aus Tierfett. Im Aromatenbereich (7,2-7,5 ppm) sind nur geringe Intensitäten vorhanden. Umsetzungen: Fette in Gegenwart von Na ₂ CO ₃ bei 400 °C unter Sauerstoffausschluss	112
Abb. 48:	Gaschromatographische Trennung der Fettsäuren (Palmitinsäure 12,967 min und Stearinsäure 19,217) von Öl aus Tiermehl zusammen mit anderen polaren Komponenten wie z. B. Nitrilen (Palmitinnitril 12,600 min und Stearonitril 18,900 min)	114
Abb. 49:	Trennung der Fettsäuren von Öl aus Tiermehl. Im Vergleich die Veresterung mit Methanol (roter Graph) und Ethanol (blauer Graph)	115
Abb. 50:	Infrarotspektrum (IR) von Öl aus Tiermehl.....	112
Abb. 51:	¹³ C-NMR des Konvertierungsöls aus Tiermehl.....	113
Abb. 52:	Energieflussbild nach Sankey der Energieumsätze bezogen auf den Brennwert der Niedertemperaturkonvertierung von RPK im Laborversuch V160 (Bilanzierung nach Berechnung in Tab. A-16)	125
Abb. 53:	Einstufung der NTK-Kohlen in Stein- und Braunkohle unter Betrachtung der Parameter Kohlenstoffgehalt C und flüchtigen Anteilen [Zelkowski 1986]. Mit 1=TR, 2=TR+Soda, 3=RPK, 4= RPK+Soda, 5=SCH, 6=SCH+Soda, 7=SCH+HA, 8=FKM, 9=FKM+Soda, 10=KS und 11=KS+Soda	127
Abb. 54:	Darstellung von fossiler Kohle und NTK-Kohle in den Atomzahlverhältnissen H/C und O/C [Meunier 1962]	131

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Anfall biogener Reststoffe in Deutschland ¹ [Schumann 2006]; ² [STN 2008]; ³ [Adam 2006]	5
Tab. 2:	Chemischer Wirkungsgrad der Umwandlung von Kohlenhydraten	12
Tab. 3:	Chemischer Wirkungsgrad der Umwandlung von Lipiden	13
Tab. 4:	Chemischer Wirkungsgrad der Umwandlung von Proteinen	14
Tab. 5:	Anwendung der NTK in Konkurrenz zu anderen Verfahren	16
Tab. 6:	Nachweisgrenzen der Elemente N und S bei festen und flüssigen Proben	29
Tab. 7:	Validierung der Methoden zur Veresterung mit Standardlösung	35
Tab. 8:	Nachweisgrenzen der Elementbestimmung im AAS	47
Tab. 9:	Makronährstoffe in Form von Salzen	52
Tab. 10:	Mikronährstoffe in Form einer Nährlösung.....	53
Tab. 11:	Charakteristika der Substrate	56
Tab. 12:	Fettsäurezusammensetzung der in der Pilotanlage zum Einsatz kommenden Substrate Tierfett und Seife	58
Tab. 13:	Vergleich der Differenz der Wasserausbeute von theoretischem und experimentellen Wert	69
Tab. 14:	Zusammenstellung der Immediatanalyse der NTK- sowie Referenzkohlen ..	73
Tab. 15:	Zusammenstellung der Konzentration von C,H,N,S und P der NTK-Kohle (wf)	76
Tab. 16:	Fremdeintrag von Phosphat in die NTK-Kohle von SCH durch Anwendung von HA als Zuschlagstoff	80
Tab. 17:	Einwirkung von Salzsäure auf Kohle und Asche aus KS	87
Tab. 18:	Eigenschaften von entmineralisierter Kohle	88
Tab. 19:	pH-Wert des Bodens der Düngervarianten	88
Tab. 20:	Verhältnis von Na zu P und dem Boden	97
Tab. 21:	Elementaranalyse CHNS des Konvertierungsöls aus Tiermehl	113
Tab. 22:	Einfluss von Soda auf Qualitätsparameter des Konvertierungsöls in Laborumsetzungen (Prüfung auf signifikante Unterschiede zur Variante ohne Soda)	122
Tab. 23:	Zusammenstellung der Veränderung von Eigenschaften von Substrat und NTK-Kohle aus Substrat	127

Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

A	[%]	Aschegehalt
AAS		Atom-Absorptions-Spektroskopie
ATP		Adenosintriphosphat
BAM		Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BRK		Braunkohlenkoks
c	[mg/g u.a.]	Konzentration
CAL		Calcium-Acetat-Lactat Pufferlösung
E	[g]	Einwaage (Allgemein)
EUF		Elektro-Ultra-Filtration
f	[-]	Verdünnungsfaktor des Analysengangs
F	[mg]	Linearitätsfaktor
F_{AN}	[%]	Flüchtige Anteile
FAME		Fettsäuremethylester (Bio-Diesel)
FID		Flammenionisationsdetektor
FKM		Fleischknochenmehl
Hu	[MJ/kg]	Unterer Heizwert
HA		Holzasche
HK		Holzkohle
I	[-]	Extinction
IZ	[g I_2 /100 g]	Iodzahl
K		Kontrolle
KS		Klärschlamm
λ	[μm]	Wellenlänge
MAP		Ammoniummagnesiumphosphat
Me		Metallion
NKG		Nicht kondensierendes Gas
NTK		Niedertemperaturkonvertierung
RPK		Rapspresskuchen
RNA		Ribonukleinsäure

RP		Rohphosphat
RW		Reaktionswasser
SCH		Getreideschlempe
SM		Schwermetalle
SPE		Festphasen Trennsäule (Solid Phase Extraktion)
SZ	[mg KOH/g]	Säurezahl
σ		Standardabweichung
t_{ad}	[°C]	adiabate Verbrennungstemperatur
TG		Thermogravimetrie
TM		Tiermehl
TOC		Totaler organischer Kohlenstoffgehalt
TP		Thomasphosphat
TR		Apfeltrester
Y	[%]	Ausbeute
V	[mL]	Volumen
U_v	[K ⁻¹]	Temperaturkoeffizient der Viskosität
W	[%]	Gesamtwassergehalt
WFR	[%]	Wiederfindungsrate
WHK	[%]	Wasserhaltekapazität
$WHSV$	[h ⁻¹]	Raumgeschwindigkeit (weight hourly space velocity)
ν	[mm ² /s]	Kinematische Viskosität bei 40 °C

Formelverzeichnis

(Gl. 1)	Berechnung des Heizwertes	30
(Gl. 2)	Berechnung der Säurezahl	31
(Gl. 3)	Berechnung des Titors zur Bestimmung der Säurezahl	32
(Gl. 4)	Berechnung der IOD-Zahl	32
(Gl. 5)	Bestimmung des Temperaturkoeffizienten U_v	33
(Gl. 6)	Berechnung des Feuchtegehaltes nach der Trockenschränkmethod	39
(Gl. 7)	Berechnung des Aschegehaltes	39
(Gl. 8)	Berechnung der flüchtigen Anteile	40
(Gl. 9)	Berechnung der Calciumcarbonatäquivalenz	41
(Gl. 10)	Berechnung des Sauerstoffgehaltes	41
(Gl. 11)	Berechnung des Ammoniumstickstoffs	42
(Gl. 12)	Berechnung der Phosphatkonzentration	45
(Gl. 13)	Bestimmung der Nachweisgrenze	54
(Gl. 14)	Berechnung der Massenausbeute der Kohle	61
(Gl. 15)	Verhältnis der Heizwerte des Konvertierungsöls	67
(Gl. 16)	Berechnung des Verbrauches an Wasser	69
(Gl. 17)	Berechnung der Wiederfindungsrate	106
(Gl. 18)	Energieumsatz in der NTK	124
(Gl. 19)	Vereinfachter Energieumsatz in der NTK	124
(Gl. 20)	Berechnung des Verschlackungsfaktors	126
(Gl. 21)	Berechnung des Fouling Index	126

1 Einleitung

Nach allgemeinem Verständnis lebt und wirtschaftet der Mensch in der sogenannten Technosphäre, die ihrerseits Bestandteil der Ökosphäre ist [Schmidt-Bleek 1993]. Die Bedeutung der Technosphäre für die Ökosphäre nimmt – historisch gesehen – deutlich zu, so dass stetig andere Arten unter Verdrängungsdruck geraten oder sogar ganz verschwinden. Sichtbar wird dies z. B. an der exponentiell verlaufenden globalen Bevölkerungsentwicklung. Im Gegensatz zur Pflanzen- und Tierwelt, die sich an die jeweiligen Umgebungsbedingungen anpasst, versucht der Mensch die Umwelt in seiner Nähe durch technische Eingriffe zu seinen Gunsten zu verändern. Die Wechselwirkungen zwischen der Technosphäre und der Ökosphäre lassen sich systemtheoretisch über thermodynamische Stoff- und Energiebilanzen beschreiben. Denn bei den physikalischen Größen „Masse“ und „Energie“ handelt es sich, soweit die Grenzbedingungen der Newton'schen Physik nicht verlassen werden um sog. Erhaltungsgrößen [Baehr 1989].

1.1 Stoffkreisläufe

Um die Bedürfnisse der Menschen in Ballungsräumen decken zu können, sind große Mengen an Rohstoffen erforderlich. Darunter fallen chemische Elemente sowie chemische Verbindungen in Form von Lebensmitteln, Verpackungen, Textilien und Energieträger, um nur einige zu nennen. Durch den Gebrauch entwickeln sie aufgrund ihrer Eigenschaften eine Veränderung vor Ort. Thermodynamisch beschreibt dies der Zweite Hauptsatz der Wärmelehre mit Hilfe der naturgesetzlichen Zunahme der Entropie. Demgemäß werden die genannten Ausgangsstoffe häufig lediglich verunreinigt oder teilweise chemisch umgewandelt. Die Gesellschaft klassifiziert sie in der Regel als Abfall oder Reststoffe und sie verlieren ihren Nutzen. Jedoch können sie mit Hilfe von erneutem Energieeinsatz als Roh- oder Wertstoffe zurückgewonnen werden. Je nach Grad der Veränderung ist unterschiedlicher Energieaufwand notwendig, um wieder zum ursprünglichen Rohstoff zu gelangen. Dies ist entsprechend nach dem jeweiligen Zustand auf chemischen, physikalischen und/oder biologischen Wegen möglich.

1.2 Instabiles System

Die Technosphäre beruht auf dem Abbau von Energiereserven aus der Ökosphäre durch Verbrauch der fossilen Ressourcen in Form von mineralischer Kohle, Erdöl, Erdgas und spaltbarem Material. Dies entsteht im Zuge der Industrialisierung. So liegt zu Beginn des 19. Jahrhunderts der tägliche Pro-Kopf-Energieumsatz bei 72 MJ. In den indus-

trialisierten Ländern ist mittlerweile ein täglicher Energieverbrauch pro Kopf von 720 MJ anzusetzen [Rebhan 2002]. Dem gegenüber ist der durchschnittliche Energieverbrauch eines Kenianers mit 57 MJ heute noch geringer als des Europäers um 1810 [Earthtrends 2009]. Bedrohlich kann sich ein Fortschreiten der Industrialisierung mit Erhöhung des Pro-Kopf-Energieverbrauches auf die Energieversorgungssicherheit auswirken.

Die Nutzung fossiler Energieressourcen ist endlich und hat Auswirkungen auf das Weltklima. Die Konsequenz ist, dass langfristig nur eine „Nachhaltige Energieversorgung“ unseren Lebensstandard erhalten kann.

Während chemische Verbindungen sich durch einen entsprechenden Energieinput synthetisieren lassen, sind chemische Elemente auf unserer Erde endlich wie die fossilen Energieressourcen. Erst kürzlich berichtet die Frankfurter Allgemeine Zeitung über „den Verbleib“ von seltenen Metallen durch unsere Kultur [Bilow 2009]. Schon jetzt entstehen Engpässe in der Versorgung mit seltenen Metallen, die ein effizienteres Recycling moderner Kommunikationsgeräte erforderlich machen.

Das chemische Element Phosphor ist im biologischen Organismus mit seinen Aufgaben im Stoffwechselprozess als universelle Energiewährung „ATP“ oder als Baustein von Zellmembranen bzw. RNA nicht ersetzbar. Der natürliche Kreislauf des Phosphors über Ausscheidungsvorgänge von Mensch und Tier mit nachfolgender Wiederaufnahme durch die Pflanzen ist durch die humane Aktivität gestört. Durch fehlendes oder unsachgemäßes Recycling gelangt Phosphor in die Sedimente der Ozeane oder wird bei einer Klärschlammverbrennung im Zementwerk langfristig in Beton eingebunden. Verschiedene Untersuchungen berichten über die Endlichkeit des Phosphors [Bernhardt 1978, Wagner 2005].

Folglich ist ein effizientes Recycling von Phosphor gefordert.

1.3 Szenarien künftiger Energieversorgungswege

Unter Beachtung, dass die Energieressourcen Erdöl, Erdgas und Kohle Produkte der Photosynthese im Laufe von Jahrmillionen sind, die nun in der Kürze von Jahrhunderten aufgebraucht werden, wird ersichtlich, dass sogenannte nachwachsende Rohstoffe nicht die Basis der zukünftigen Energiebereitstellung sein können.

Zur Deckung des durchschnittlichen jährlichen Energieverbrauches pro Kopf eines Erdenbürgers von 69 GJ [BMW 2000] bedarf dies beim Anbau von Ölpflanzen einer Fläche von 1,25 Hektar zur Gewinnung des dazu benötigten Rapsöls. Dadurch wird die „Tank-Statt-Teller-Problematik“ deutlich. In Deutschland ist mit 18 Mio. Hektar landwirtschaftlich genutzter Fläche die Deckung des Energiebedarfes mit alleinigem Anbau von Energiepflanzen nicht ausreichend [Heinloth 2003].

Die Umwandlung der solaren Einstrahlung über die Photosynthese in chemische Energie ist auf den Wellenlängenbereich von 400 bis 700 nm, mit einem Anteil von weniger als 50 % an der Globalstrahlung, beschränkt. Um 1 mol Glucose, entsprechend einer Energie von 2874 kJ, aus Kohlendioxid zu assimilieren, sind nutzbare Photonen mit einer Energie von 8642 kJ erforderlich [Larcher 1994]. Weitere Verluste schmälern die Effizienz der Umwandlung der Sonnenenergie in Biomasse auf $< 2\%$ [Lieth 1975, Kleemann 1988, Strasburger 1983]. Modelle über die Biomasseproduktion von Algen sagen eine mögliche Nutzungseffizienz der Photosynthese von bis zu 10 % voraus [Zemke 2010, Stephens 2010]. Höher ist die Effizienz der Photovoltaik von bis zu 25 % [Green 2002]. Szenarien belegen, dass die Solarenergie auf Basis von Solarthermie sowie Photovoltaik am zukünftigen Energiemix mit einem maßgeblichen Anteil beteiligt sein wird. Das Konzept des „Solar Grand Plan“ berechnet die Erzeugung von 70 % des Strombedarfs und 35 % des Gesamtenergiebedarfs der USA auf Basis der Solarenergie [Zweibel 2008]. Nicht weniger intensiv sind Bestrebungen in Europa, den Energiebedarf mit Sonnenstrom aus der Sahara zu decken [Schrader 2009, Desertec 2009].

In Deutschland ist die Energiestrategie der Zukunft noch nicht geklärt [Koalitionsvertrag 2009]. Mittelfristig kann die wegen politischer Entscheidungen zum Ausstieg verurteilte Kernenergie eine Art Renaissance erleben. Die deutsche physikalische Gesellschaft bewertet die Klimaproblematik schwerwiegender als eine verlängerte Nutzung der Kernenergie [DPG 2005].

Neben den Anstrengungen zu einer nachhaltigen Energieversorgung ist von besonderem Interesse, in die Atmosphäre freigesetztes Kohlendioxid zu reduzieren. Anzunehmen ist, dass die noch verbleibenden fossilen Energieressourcen, solange deren Abbau noch wirtschaftlich ist, auch zur Energiebereitstellung genutzt werden.

Derzeit laufen viele Forschungsprojekte, Kohlendioxid zu Lande oder zu Wasser zu speichern oder auf direktem Wege in Biomasse zu fixieren.

Ein riesiger CO₂-Speicher sind die Ozeane. Die erhöhte Aufnahme von CO₂ führt bereits zur Absenkung des pH-Wertes mit Konsequenzen in der Meerespopulation [Groß 2008]. Denkbar ist auch eine Fixierung von Kohlenstoff (CO₂) in Form von Biomasse (Plankton) [Kintisch 2007]. Durch Zugabe von Eisenverbindungen lässt sich neben der Wachstumssteigerung, die gebildete Biomasse durch eine Fällungsreaktion in tiefere Meeresschichten leiten.

Eine Inkohlung von Biomasse bedeutet die Entstehung von inertem Kohlenstoff. Dies eröffnet verschiedene Möglichkeiten der Speicherung.

Technisch konzentriertes Kohlendioxid kann unter erhöhtem Druck als Flüssigkeit unterirdisch oder in genügend großer Wassertiefe eingelagert werden. Jedoch reduziert dies den elektrischen Wirkungsgrad der Kraftwerke. Zusätzliches Abscheiden und Speichern von Kohlendioxid braucht den Effizienzgewinn durch neuere Technologien wie zum Beispiel GuD-Kraftwerke wieder auf. Durch Einführung des weltweiten CO₂-Handels lassen sich Projekte der Energieeffizienzsteigerung gleichbedeutend zur Reduktion von CO₂-Emissionen leichter finanzieren. Wenn eine Investition in ein CO₂-Reduktionsprojekt in Afrika wesentlich effektiver sein kann als ein europäisches Projekt, sollte die Investition in Afrika gestartet werden. Auch ergeben sich für kleinere Projekte Realisierungsperspektiven durch Maßnahmen der CO₂-Reduktion.

1.4 Potential biogener Reststoffe

Im Blickfeld zum ressourcenschonenden Einsatz von Rohstoffen stehen biogene Reststoffe. Ihre Entstehung ist durch industrielle Prozesse bedingt, in denen Biomasseverarbeitung stattfindet. Beispielhaft sind die Fruchtsaftindustrie mit Pressrückständen oder die Fisch verarbeitende Industrie mit Karkassen und Fischhäuten als Produzenten derartiger Reststoffe zu nennen. Je nach Industriezweig betragen die Reststoffe bis zu 50 % der Rohware [Gleich 2008]. Im Gegensatz zu häuslichen Abfällen fallen sie in großen Mengen konzentriert an.

Oft handelt es sich um kontaminierte Biomasse, die auf dem üblichen Verwertungsweg nicht verarbeitet werden kann. Bekannt ist die Klassifizierung der Tierkörpernebenprodukte in die Kategorien K1 bis K3. Ebenso ist zum Beispiel Straßenbegleitgrün von Autobahnen nicht als Futtermittel verwendbar.

Je nach Herkunft haben die biogenen Reststoffe einen unterschiedlichen Gehalt an Proteinen, Fetten, Kohlenhydraten und Mineralien. Danach sind die Bestrebungen eines rohstofflichen Recyclings auszurichten, um die größtmögliche Wertschöpfung des Reststoffes zu erreichen.

Nachteilig wirkt sich häufig der hohe Wassergehalt der Reststoffe auf die Verwertung aus. Sehr schnell können sie verderben und stehen dadurch nicht mehr als Futtermittel, einer hohen Stufe des rohstofflichen Recyclings, zur Verfügung.

Entsorgungsengpässe entstehen demnach bei problematischen Reststoffen. Da diese häufig nur der Verbrennung zugeführt werden können, existiert der Bedarf einer höheren Wertschöpfung für diese Produkte. Ein Instrument dazu ist die Niedertemperaturkonvertierung (NTK).

Eine Auswahl in der NTK verwertbarer biogener Reststoffe basiert in Anlehnung an die Ökobilanzstudie von Vogt über die Verwertung von biologisch-organischen Abfällen [Vogt 2002]. Eine weitere Studie über Abfallaufkommen biogener Reststoffe zur Verwertung in der NTK stellen Nachtsheim und Schlich zusammen [Schlich 2009]. Tabelle 1 listet das Potential der anfallenden Reststoffe mit Angabe der Phosphorfracht auf.

Tab. 1: Anfall biogener Reststoffe in Deutschland ¹[Schumann 2006]; ²[STN 2008]; ³[Adam 2006]

Substrat		Potential [t TM/a]	Potential Phosphor [t P/a]
Rapspresskuchen	RPK ¹	0,3*10 ⁶	4800
Schlempe (Kartoffel)	SCH	0,8*10 ⁶	167
Fleischknochenmehl	FKM ²	0,2*10 ⁶	17800
Tiermehl	TM ²	0,4*10 ⁶	12500
Klärschlamm	KS ³	2,7*10 ⁶	56700
Trester (Apfel)	TR	250000	94

Rapspresskuchen (RPK)

Rapspresskuchen ist in Deutschland ein begehrtes Futtermittel. Häufig kommt es aber zum Verderb der Ware. Aufgrund des industriellen Bedarfs ist der Anbau der erucasäurehaltigen Sorte gefordert, die aber wegen Ungenießbarkeit der Futtermittelindustrie nicht zugeführt werden kann. Hier bietet sich dann die Verwertung durch die NTK an. RPK ist vergleichbar mit den Pressrückständen von anderen Ölpflanzen. In Ländern wie Malaysia – einer der größten Pflanzenölexporteure – sind die Pressrückstände der Ölpflanzen zu einem Umweltproblem geworden. Gefordert wird eine nachhaltige Palmölproduktion [Schuchardt 2005]. Ebenfalls zu nennen sind die Pressrückstände der nicht genießbaren Jatropha Pflanze [Sharma 2009]. Sicherlich kommt es in Zukunft zur intensiven Kultivierung dieser Pflanzen zur Bioenergiegewinnung. Dies generiert eine ähnliche Entsorgungsproblematik wie in der Palmölproduktion.

Getreideschlempe (SCH)

Schlempen fallen als Nebenprodukt in der Alkoholherstellung an. Ausgangssubstrate sind in Deutschland vorwiegend Getreide und Kartoffeln. Der Trockenmasseanteil nach dem Gärprozess ist sehr niedrig und bedarf einer Trocknung zur Verwertung als proteinhaltiges Futtermittel oder für andere Verwertungszwecke.

Tiermehl (TM) und Fleischknochenmehl (FKM)

Tier- und Fleischknochenmehle sind Produkte, die aus den Schlachtnebenprodukten bzw. der Tierkörperbeseitigung gewonnen werden. Durch Sterilisation der zerkleinerten Masse bei mindestens 133 °C über 20 Minuten im Autoklaven verbleibt neben dem extrahiertem Wasser und Fett eine breiige Masse, die in einer nachfolgenden Trocknung zu einem Mehl weiterverarbeitet wird. Nach der EU-Verordnung Nr. 1774 / 2002 können Tiermehle der Kategorie 1 und 2 nicht zu Futtermitteln weiterverarbeitet werden. Für Tiermehl der Kategorie 1 geht der einzige Verwertungsweg über die Verbrennung. Zusätzlich zur Verbrennung ist die Verwendung von Material der Kategorie 2 als sekundärer Rohstoffdünger zulässig. Tier- und Fleischknochenmehle der Kategorie 3 dürfen lediglich als Futtermittel für Haustiere zum Einsatz kommen. Als Futtermittel für Tiere

der menschlichen Ernährung ist deren Verwendung seit der aktuellen Tierseuchenproblematik seit 2001 verboten.

Klärschlamm (KS)

Zweifelsohne hat Klärschlamm nach Tab. 1 das höchste Phosphor-Potential biogener Reststoffe. Problematisch ist die Verwertung als sekundärer Rohstoffdünger in der Landwirtschaft aufgrund der Inhaltstoffe wie Schwermetalle, persistente organische Verbindungen (Xenobiotika, Pharmazeutika und Stoffe mit endokriner Wirkung) sowie der hygienischer Bedenklichkeit des Klärschlammes [Bergs 2009, Engelmann 2009 und Skark 2007]. Es zeigt sich aber, dass Einträge aus der Atmosphäre in den Boden von zum Beispiel polychlorierten Biphenylen ähnlich dem Eintrag durch Klärschlammaufbringung sein können [Düring 2002]. Durch das Verbot der Deponierung seit 2005 nach TASI und die eingeschränkte Nutzung durch Aufbringung auf landwirtschaftlichen Flächen bleibt als Verwertungsweg häufig nur noch die Verbrennung [TASI 1993].

Trester (TR)

In der Saftherstellung fallen durch das Auspressen der Früchte meist saisonal Pressrückstände, genannt Trester (TR), an. Im Falle des verwendeten Apfeltresters lohnt sich eine Trocknung zur Futtermittelgewinnung nicht. Daher erfolgt die Verfütterung frisch oder als Silage. Der Apfeltrester kann auch als Rohstoff für die Pektinengewinnung dienen. Nach dem Extraktionsprozess bleibt er weiterhin ein mögliches Substrat für die NTK.

2 Die Niedertemperaturkonvertierung als Instrument zum rohstofflichen Recycling biogener Reststoffe

Die Niedertemperaturkonvertierung beruht auf der Idee, die Bildung von Erdöl, Kohle und Erdgas aus organischen Reststoffen technisch nachzuahmen. Die Forschung deckt auf, dass die Bildung von Erdöl, Kohle und Erdgas zum Teil durch höhere Temperaturen bedingt ist. Erdgeschichtlich sind aber Temperaturen von über 300 °C nicht gesichert. Das technische Verfahren der Niedertemperaturkonvertierung nutzt die reaktionskinetische Tatsache, dass die gewünschten Vorgänge bei Temperaturerhöhung im Zeitraffertempo ablaufen.

2.1 Geschichte der Niedertemperaturkonvertierung

Bereits um 1980 beginnt Prof. Dr. Ernst Bayer an der Universität Tübingen mit den ersten Niedertemperaturkonvertierungen im Labor. Erste Erkenntnisse besagen, dass Katalysatoren notwendig sind. Dabei laufen Reaktionen, gemessen an der Massenabnahme von Proben in Anwesenheit von Katalysatoren, schon bei niedrigeren Temperaturen ab, als dies bei der klassischen Pyrolyse der Fall ist. So zeigen thermogravimetrische Untersuchungen, dass z. B. Tripalmitin im Kontakt mit gereinigtem Ölschiefer schon bei 300 °C Zersetzungserscheinungen zeigt. Wo es bei Tripalmitin ohne Katalysatorkontakt zu einem einfachen Überdestillieren des Produktes kommt, findet bei Katalysatorkontakt eine Stoffumwandlung statt [Bayer 1995]. Ebenso entstehen durch Auswahl verschiedener Katalysatoren unterschiedliche Produkte.

2.2 Mechanismus der Niedertemperaturkonvertierung

Unter Einwirkung von Festkörpersäuren durchlaufen die Inhaltstoffe von Biomasse eine Stoffumwandlung bei Erhitzung auf eine Temperatur nahe 400 °C unter Luftabschluss.

Lipide

Lipide erfahren in Gegenwart der Katalysatoren eine Spaltung der Esterverbindung und eine Entfunktionalisierung der Fettsäuren durch Abspaltung von CO_2 . In der Literatur werden die Mechanismen der thermischen Esterspaltung als zyklischer Übergang, ionische und radikalische Spaltung genannt [Rupp 1986].

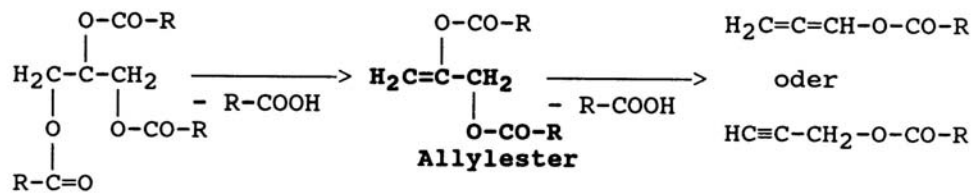


Abb. 1: Esterspaltung durch zyklischen Übergang unter Bildung von freien Fettsäuren [Rupp 1986]

Handelt es sich um einen Glycerinester, entsteht im ersten Schritt ein Allylester unter Abspaltung einer freien Carbonsäure. Bei dem nachfolgenden zyklischen Übergang entsteht bei der zweiten Abspaltung einer Fettsäure ein Allenester. Die Entfunktionalisierung der entstandenen Komponenten beruht auf der Wirkung der Metalloxyd-katalysatoren (Einleitung radikalischer Mechanismen mit Absättigung durch Spaltung der Kohlenwasserstoffe) [Ettel 1991]. Beispielfhaft entstehen auf dem Wege einer Disproportionierung aus zwei Kohlenwasserstoffradikalen jeweils ein Alkan und ein Alken [Schwetlick 1984].

Proteine

In den Proteinen kommt es vermutlich zum Bruch der Peptidbindung. Die daraus entstehenden Vinyleinheiten können durch Oligomerisierung zu höheren Olefinen wachsen. In Versuchen mit Polyleucin weist Bayer die Entstehung der Olefine nach. Dabei ist keine Bildung von Methan zu beobachten [Bayer 1995].

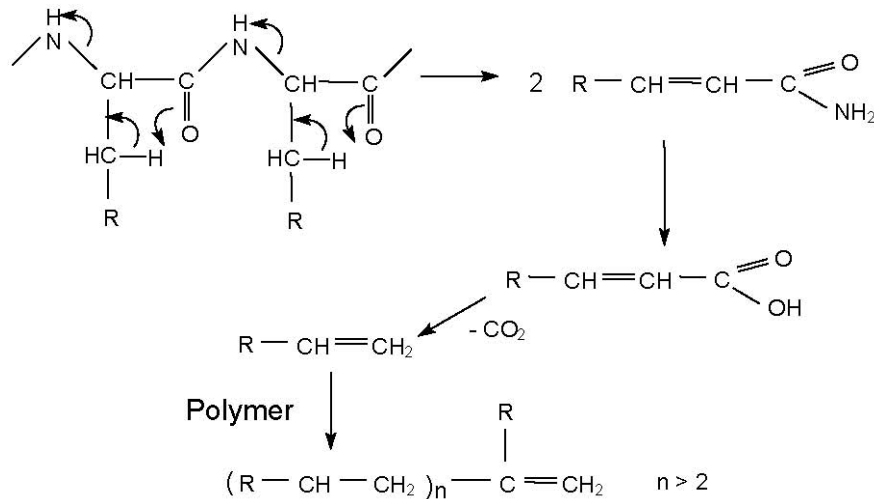
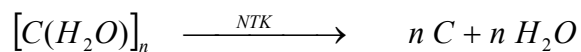


Abb. 2: Mechanismus der Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der NTK von Proteinen [Bayer 1995]

Kohlenhydrate

Durch die starke wasserentziehende Wirkung der Festkörpersäuren (ähnlich der der Schwefelsäure) werden Kohlenhydrate unter Abspaltung von Wasser zu Kohlenstoff zersetzt. Die ablaufende Entfunktionalisierung durch Abspaltung von OH-Gruppen führt zur Entstehung kondensierter Ringsysteme. Jene haben eine graphitähnliche Struktur mit unregelmäßiger Orientierung. Maurer beschreibt sie mit einer Dicke von 1 nm und einer Breite von 2-3 nm [Maurer 1994]. Summarisch kann für aus Kohlenhydraten zusammengesetzte Biomasse die chemische Summenformel $[C(H_2O)]_n$ angesetzt werden [Hopp 1980]. Stöchiometrisch läuft die Entfunktionalisierung wie folgt ab:



100 kg Kohlehydrate wandeln sich um in 40 kg Kohle und 60 kg Wasser bei einer 100-prozentigen Entfunktionalisierung. In technischen Versuchen werden Kohlenstoffgehalte von bis zu 85 % erreicht [Bergius 1928, Ettel 1991].

2.3 Energetische Betrachtung der Stoffumwandlung

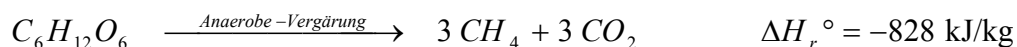
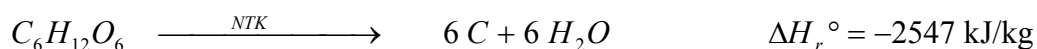
Unter der Annahme, dass die beschriebenen Reaktionsmechanismen auf verschiedene Modellsubstrate angewendet werden, lassen sich die Energieumsätze infolge der Enthalpieänderung von Produkten und Edukten berechnen. Die Veredelung von Brenn- und Kraftstoffen unterliegt somit einem chemischen Wirkungsgrad ($\eta_{Konversion}$). Die technische Realisierung des Prozesses ist in der Regel mit zusätzlichen Energieverlusten (anfallende Wärmeenergie) verbunden. Diese steigen mit Zunahme des Temperaturniveaus. Es ist aber zu beachten, dass Abwärme mit hoher Temperatur noch ein Potential zur Wärmeauskopplung (z. B. Fernwärme) bietet.

Bei Raumtemperatur endotherme Reaktionen können unter den Bedingungen der NTK ablaufen, da durch Zunahme der Entropie die freie Gibbsche Enthalpie negativ werden kann (Reaktion bewegt sich in Richtung zu einem stabileren Zustand). Als Modellsubstrate dienen die Stoffe Glucose, Tripalmitin und Leucin, von denen die Standard-Bildungsenthalpien ΔH_f° bekannt sind.

Umwandlung von Kohlenhydraten

Die Umwandlung von Glucose in die gewünschten Rohstoffe lässt sich mit den beiden biologischen Prozessen der alkoholischen Gärung und der anaeroben Vergärung vergleichen. Als maximaler Energieumsatz ist die Verbrennung anzusehen. Alle drei Verfahren, von denen die alkoholische Gärung den geringsten Energieumsatz mit $\Delta H_r^\circ = -483 \text{ kJ/kg}$ hat, laufen exotherm ab. Knapp um einen Faktor 2 größer ist der Energieumsatz in der anaeroben Vergärung. Nochmals um einen Faktor 3 erhöht sich der Energieumsatz in der NTK. Dieser beläuft sich dann auf 16 % der Energiefreisetzung in der Verbrennung (siehe Tabelle 2).

Beispiel Glucose



Verbrennungsenthalpie von Glucose: $\Delta H_r^\circ = -15655 \text{ kJ/kg}$ nach Hopp [Hopp 1980]

Auf den ersten Blick scheint der Prozess der alkoholischen Vergärung im Sinne der effizienten Energiewandlung klar im Vorteil zu sein. Zu beachten ist aber, dass sich technisch nur Kohlenhydrate in Form von Glucose oder Stärke zu Alkohol vergären lassen. Das Substratspektrum der anaeroben Mikroorganismen ist breiter, aber auch nicht vollständig wie im NTK-Prozess. Als weiterer Vorteil der NTK gilt die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die Umwandlung abläuft. Hier ist die anaerobe Vergärung der langsamste Prozess.

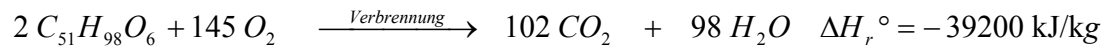
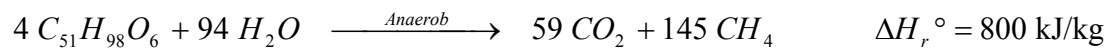
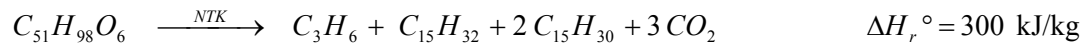
Tab. 2: Chemischer Wirkungsgrad der Umwandlung von Kohlenhydraten

Verfahren	$\eta_{\text{Konversion}}$ [%]
Alkoholische Vergärung	97
Anaerobe Vergärung	95
NTK	84

Trotz einer Verweilzeit von mehreren Tagen im Fermenter, kann in Biogasanlagen ein Großteil der Kohlenhydrate nicht abgebaut werden. Es kommt zur Generierung der Gärreste. Diese stellen mittlerweile ein Entsorgungsproblem dar, weil eine wirtschaftliche Nutzung auf Böden über größere Entfernung eine zusätzliche mechanische Entwässerung erfordert [Raussen 2008]. Werden Gärreste in den Verkehr gebracht, unterliegen sie der Düngemittelverordnung, was mit verschärften Auflagen verbunden ist. Sind im Substrat neben den zu verwertenden Kohlenhydraten noch Störstoffe (Umweltgifte) vorhanden, werden biologische Prozesse gehemmt oder kommen ganz zum Erliegen. Aufgrund der hohen Temperatur der NTK im Siedebereich organischer Schadstoffe und des niedrigen Dampfdrucks bei gleichzeitig geringer Konzentration sollte von einer weitgehenden Entfernung dieser Schadstoffe aus der Konvertierungskohle auszugehen sein.

Umwandlung von Lipiden

Die Öl- und Fettchemie gilt als eine der wichtigsten Industrien weltweit. Lipide werden technisch durch verschiedene Extraktionsverfahren von der restlichen Biomasse getrennt. Die größte Wertschöpfung haben derartig gewonnene Lipide. Jedoch verbleibt ein Rest an Lipiden im Originalsubstrat oder sie sind wegen Verunreinigung technisch nicht mehr nutzbar. Neben der Verbrennung ergeben sich zur Verwertung Möglichkeiten der NTK oder der anaeroben Vergärung. Gemäß dem folgenden Reaktionsschema:

Beispiel: Tripalmitin

sind die Energieumsätze in der anaeroben Vergärung sowie in der NTK positiv (siehe Tab. 3). Damit die Reaktionen freiwillig ablaufen können, behilft sich die NTK der Temperaturerhöhung auf 400 °C. Die anaeroben Mikroorganismen lösen diese Aufgabe durch einen sehr effizienten Energiestoffwechsel, durch Co-Vergärung von Kohlenhydraten, aus denen der Energiegewinn günstiger ist, und dadurch, dass Mikroorganismen zur Schaffung optimierter Lebensbedingungen in Symbiose leben.

Tab. 3: Chemischer Wirkungsgrad der Umwandlung von Lipiden

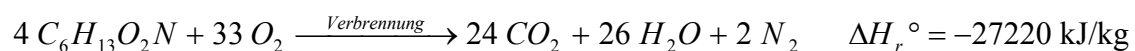
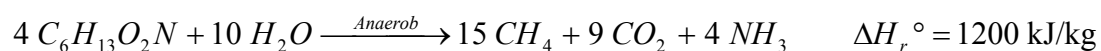
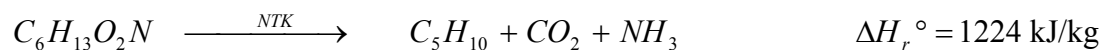
Verfahren	$\eta_{\text{Konversion}}$ [%]
Anaerobe Vergärung	101
NTK	101

Quelle: Stoffdaten [Nist 2008]

Dadurch sind dem anaeroben Prozess bei Verwertung von reinen Fetten die Grenzen gesetzt. So kommt es zum Beispiel bei der Vergärung von langkettigen Fettsäuren über die Beta-Oxidation zur Bildung und Anhäufung von Palmitinsäure [Pires 2003]. Abhilfen sind die Co-Vergärung und die thermophile Betriebsweise.

Umwandlung von Proteinen

Die Entfunktionalisierung von Proteinen in der NTK sowie in der anaeroben Vergärung verläuft in Richtung des Minimums der freien Enthalpie der Bildung von Ammoniak. Der Gesamtumsatz der Reaktion in beiden Prozessen ist ähnlich dem der Lipide endotherm.

Beispiel Leucin

Nach Tabelle 4 beträgt dieser 4 %, bezogen auf die Reaktionsenthalpie der Verbrennung. Im anaeroben Fermenter kommt es durch Anreicherung von Ammoniak zur Hemmung der Metabolisierung von Biomasse. Nur eine Verschiebung des C/N-Verhältnisses durch Co-Vergärung oder Reduzierung des Ammoniaks durch Ausstrippen kann Abhilfe schaffen.

Tab. 4: Chemischer Wirkungsgrad der Umwandlung von Proteinen

Verfahren	$\eta_{\text{Konversion}}$ [%]
Anaerobe Vergärung	104
NTK	104

Quelle Stoffdaten [Nist 2008]

In der Niedertemperaturkonvertierung kommt es durch unvollständige Stickstoffeliminierung zur starken stechenden Geruchsbildung von Reaktionswasser und Konvertierungsöl. Die Ursache sind verbleibende Aminoverbindungen.

2.4 Verbleib der Metalle

Metalle verbleiben in der Niedertemperaturkonvertierung fast vollständig in der NTK-Kohle und bilden deren Ascheanteil. Dabei liegen die Metalle überwiegend in Form von Salzen als Oxide, Sulfate oder Phosphate vor. Diese entwickeln ihre katalytische Wirkung als Feststoffsäuren im Temperaturfenster der Niedertemperaturkonvertierung. Besonders zu nennen sind Aluminiumsilicate und Magnesiumoxid. Umfangreiche Untersuchungen über deren Eigenschaften existieren [Ettel 1991].

Durch Freisetzung von Schwefelwasserstoff im Zuge der Entfunktionalisierung kann es zur Reduktion von Eisenoxiden zu Eisensulfid kommen. Dies ähnelt erneut der anaeroben Vergärung, wo durch Zugabe von Eisenverbindungen in den Fermenter zum Zweck der Bildung von Eisensulfid die Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas reduziert werden kann [Oechsner 2007].

Ermittelte Wiederfindungsraten von Metallen über Massenbilanzen liegen in der Regel über 80 %. Ergebnisse sind im Anhang in Tab. A-12 und Tab. A-13 dargestellt. Weitere ausführliche Untersuchungen kommen zu ähnlichen Ergebnissen [Skrypski-Mäntele 1992, Stadlbauer 2005]. Lediglich bei Anwesenheit von Chlor können sich besonders die Schwermetalle als Metallchloride verflüchtigen. Abbildung 3 veranschaulicht die Dampfdruckkurven einiger Metallchloride.

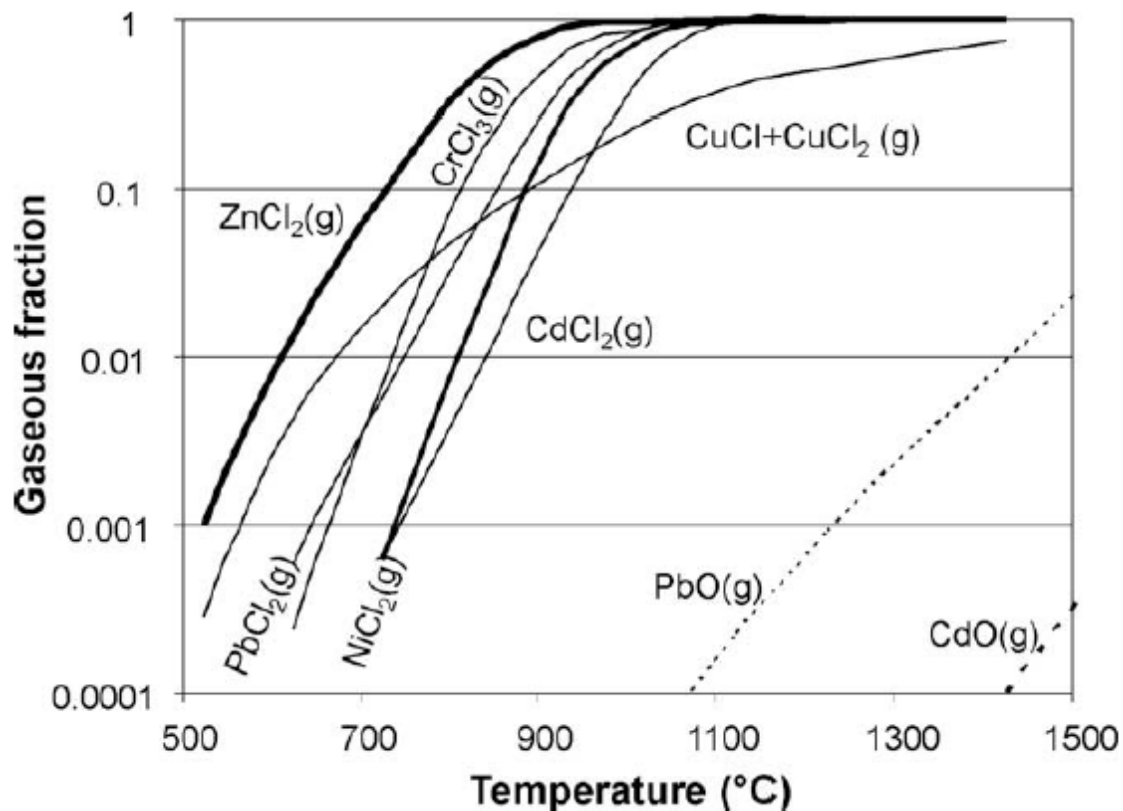


Abb. 3: Dampfdruckkurven von Metallchloriden nach Adam [Adam 2003]

Nachgewiesen werden geringere Wiederfindungsraten von Schwermetallen in den oben genannten Untersuchungen. Besonderes Augenmerk liegt in der Verflüchtigung von Quecksilber. Der Nachweis über dessen Verbleib ist Bestandteil des Genehmigungsverfahrens zur Errichtung der Demonstrationsanlage in Mintraching [Lotecotec 2009]. Gewünscht ist diese Verflüchtigung in anderen thermischen Verfahren zur Aufbereitung von Aschen [Ashdec 2009] oder Kernbrennstoffen [Walton 1982].

2.5 Verbleib des Stickstoffes

Als Entfunktionalisierungsprodukt der Proteinbausteine entweicht dem System Stickstoff als Ammoniak. Durch ausreichenden Kontakt mit dem Reaktionswasser im nachgeschalteten Kondensator kann darin Ammoniak gelöst werden. Hingegen verbleiben Heterocyclen wie z. B. vorhandene Purinstrukturen in dem Festprodukt der Niedertemperaturkonvertierung der NTK-Kohle.

2.6 Anwendung der NTK zum rohstofflichen Recycling

Praktiziert wird das rohstoffliche Recycling biogener Reststoffe in der Verarbeitung zu Futtermitteln. Nach Tabelle 5 trifft dies für RPK, SCH und TR zu. Darunter sind RPK und SCH als hochwertiges proteinhaltiges Futtermittel einzustufen. Abgesehen von wenigen Spezialanwendungen ist dieser Art der Verwertung die höchste Wertschöpfung anzurechnen. Sofern es sich bei TM um tierische Nebenprodukte der Kategorie 1 und 2 handelt, ist vom Gesetzgeber zur Weiterverarbeitung zu Futtermitteln ein Riegel vorgeschoben [EU 1774/2002].

In der Regel orientiert sich eine anderweitige Verwertung eher am energetischen Recycling. Unter den möglichen Verfahren sind dies in Tabelle 5 aufgelistete Verfahren der anaeroben Vergärung und die Verbrennung. Handelt es sich dort um eine Monoverbrennung, besteht die Möglichkeit der Aufbereitung der Aschen.

Tab. 5: Anwendung der NTK in Konkurrenz zu anderen Verfahren

	Futtermittel	Sek.-Rohstoff Dünger	Anaerobe Vergärung	Verbrennung	NTK
Rapspresskuchen	+	+	0	+	+
Klärschlamm	-	0	-	+	+
Fleischknochenmehl	0	+	0	+	+
Schlempe	+	+	+	+	+
Trester	+	+	+	0	0
Tiermehl	0	0	0	+	+

+ Anwendung möglich - Anwendung nicht möglich 0 Anwendung bedingt möglich

Die Niedertemperaturkonvertierung NTK bietet Möglichkeiten des rohstofflichen Recyclings. Die Integration der NTK in die Verwertung biogener Reststoffe und sich ergebende Stoffströme veranschaulicht Abbildung 4. Durch die Gewinnung des Konvertierungsöls ist eine Erhöhung der Wertschöpfung des Brennstoffs gegeben. Im Gegensatz zum Rohmaterial ist dieser frei von Feststoffen. Es ergibt sich dadurch eine breitere Einsetzbarkeit. Zum Beispiel ist die Verbrennung in einer Gasturbine gegeben [Strenzoik 1999].

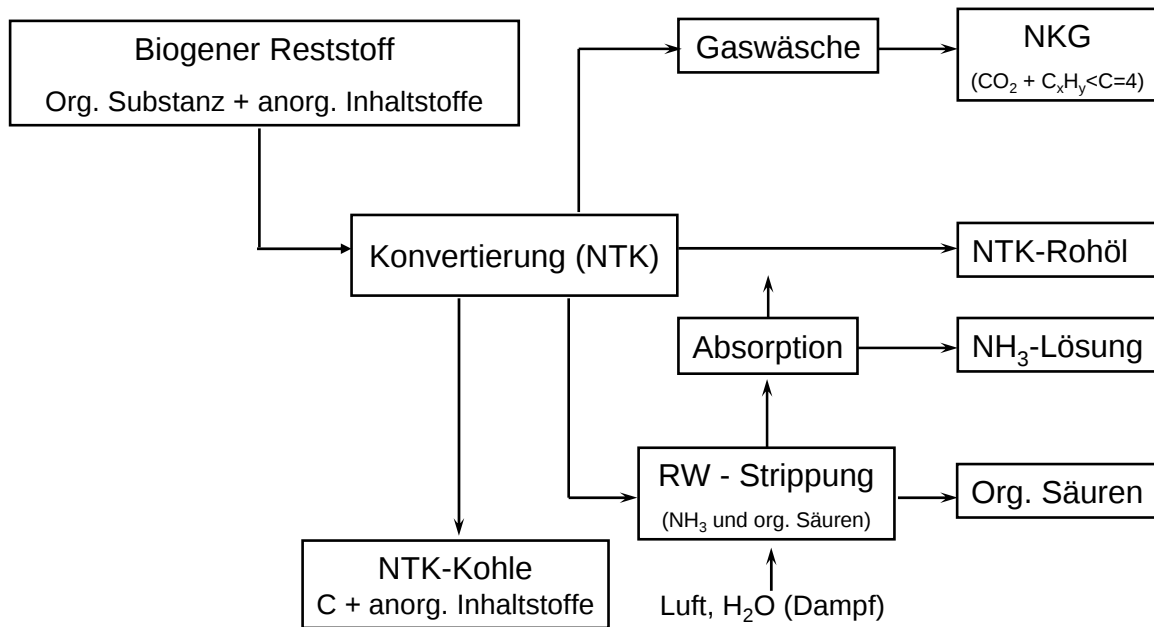


Abb. 4: Verwertungsline biogener Reststoffe in der Niedertemperaturkonvertierung

Das entstehende Reaktionswasser ist nicht als Abfallstoff zu betrachten. Zwar können die Reaktionswässer aufgrund ihrer biologischen Abbaubarkeit dem Vorfluter einer Kläranlage mit biologischer Reinigung zugeführt werden [Kutubuddin 1982, Stadlbauer 2003a], jedoch ist das aus energetischen Gesichtspunkten nicht sinnvoll. Durch eine Strippung des Ammoniaks lässt sich dieser als Wertstoff zurückgewinnen. Nach Kunz sind Anlagen mit Ausgangskonzentrationen von $c(\text{NH}_3) > 1\%$ technisch realisierbar [Kunz 1992]. Im Reaktionswasser verbleibende organische Säuren sind als optimales Substrat für anaerobe Fermenter anzusehen.

Bei der Konvertierungskohle besteht die erste Stufe der Wertschöpfung in der Herstellung eines sterilen und von organischen Schadstoffen befreiten Produktes. Schematisch stellt Abbildung 5 mögliche Verwertungswege der NTK-Kohle dar.

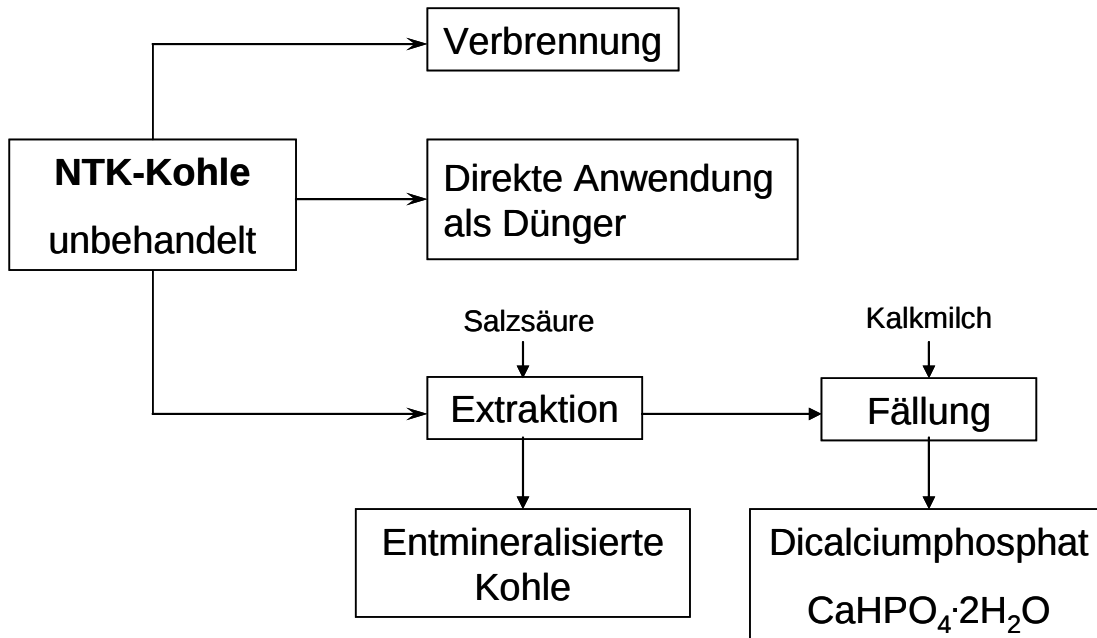


Abb. 5: Rohstoffliches und energetisches Recycling von NTK-Kohle

Zur Diskussion steht die Anwendung als Phosphordünger in der direkten Applikation sowie der Weg in die Verbrennung. Bojanowski berichtet über erste Untersuchungen der direkten Applikation von NTK-Kohle als Dünger [Bojanowski 2007]. Durch Trennung der mineralischen Inhaltstoffe und des organischen Kohlenstoffs ergeben sich für beide Trennströme Möglichkeiten des rohstofflichen Recyclings.

3 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Die historische Entwicklung der Niedertemperaturkonvertierung basiert auf der entfunktionalisierenden Wirkung von *in situ* Katalysatoren. Diese katalytischen Systeme bilden sich aus dem Spurenelementmuster der Biomasse oder durch externe Begleitstoffe wie z. B. Schwemmsande im Falle von Klärschlamm. Durch gezielte Zugabe geeigneter saurer Katalysatoren (Festkörpersäuren, z. B. Zeolithen) kann dieser Effekt verstärkt werden. Speziell bei Biomasse mit geringen Aschegehalten ist dies von Vorteil.

3.1 Untersuchung des Einflusses von Soda in der Niedertemperaturkonvertierung

Neu für die Niedertemperaturkonvertierung ist, die Umsetzung von Biomasse mit hohem Fett- und Proteingehalt im alkalischen Milieu als sogenanntes „Basisches Cracken“ durchzuführen. Aufgrund seines erhöhten Schmelzpunktes von über 800 °C ist Soda besonders geeignet.

Bekannte Anwendungen in der Pyrolyse von Biomasse zeigen besondere Effekte bei Zugabe von Alkalien wie z. B. Soda. Funazukuri verwendet Soda in der Pyrolyse zum Aufschluss von Ligninsulfonaten [Funazukuri 1990]. In einem Verbundprojekt der vier Länder Kanada, Finnland, Schweden und USA zur Direktverflüssigung von Holz unter differenzierten Reaktionsbedingungen wird unter anderem als Katalysator Soda zugesetzt [Beckmann 1985]. Auch Fang berichtet über die Anwendung von Soda im Prozess der Holzvergasung [Fang 2004].

Serageldin zeigt die erhöhte Zersetzung von Kohle bei Mischung mit Erdalkalimetallen in thermogravimetrischen Analysen [Serageldin 1984].

Im niederen Temperaturbereich < 300 °C gibt es in der Zellstoffgewinnung neben dem Natriumsulfitverfahren auch das Sodaverfahren [Crönert 1984]. Gegenüber dem allgemein gängigen Sulfit-Aufschluss eignet es sich besonders für Einjahrespflanzen mit geringerem Ligningehalt.

Denkbar sind demnach auch Effekte im mittleren Temperaturbereich der Niedertemperaturkonvertierung. Ein weiterer Vorteil von Soda gegenüber Feststoffsäuren könnte das Lösen von Soda im Aufheizprozess bei Freisetzung des Kristallwassers sein. Dadurch wäre ein Eindringen des Zuschlagstoffes in das umzusetzende Substrat möglich, wobei hydrolytische Spaltreaktionen, z. B. nukleophiler Angriff auf Estergruppen, eingeleitet werden können.

3.1.1 Hypothese: In Anwesenheit von Soda können Fette verseifen und die gebildeten Seifen sich sekundär thermisch in Kohlenwasserstoffe zersetzen

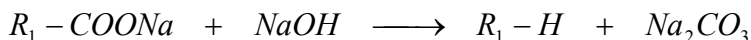
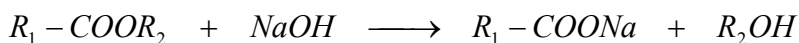
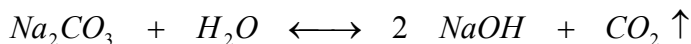
Verseifung

Ein noch heute üblicher Prozess der Herstellung von Grundseife ist das Verkochen von Fetten mit Natronlauge, dem sogenannten Seifensieden. Im Prozess läuft eine Fettspaltung ab, wo Glycerin und Natriumsalze der Fettsäuren entstehen [Osteroth 1984].

Kohlenwasserstoffbildung

Bekannt ist die thermische Zersetzung von Seifen in Kohlenwasserstoffe [Diels 1950]. Dabei läuft die Reaktion über Radikalbildung ab. Deren Absättigung führt zu Alkanen und Alkenen unterschiedlicher Kettenlänge [Hartgers 1995]. Die Stabilisierung von Radikalen führt zu langkettigen Alkanen und kurzkettigen Alkenen [Weissermehl 1998]. Schon 1938 macht Legé Versuche mit der Destillation von Lipiden über ein Festbett aus Soda in einer Wasserdampfatmosfera [Legé 1938]. Das erhaltene Produkt hat der Beschreibung nach eine grünliche Farbe und setzt sich aus 85,65 % Kohlenstoff, 13,62 % Wasserstoff und 0,73 % Sauerstoff zusammen. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Stadlbauer [Stadlbauer 2008].

Demnach müssten im NTK-Reaktor konsekutiv beide Reaktionen ablaufen. Ein möglicher Reaktionsweg mit der Bildung von Alkanen wäre wie folgt:



Im ersten Teilschritt findet anteilig die Bildung von Natronlauge unter Freisetzung von Kohlendioxid statt. Von Kroeger existieren Untersuchungen über die Bildung von Natriumhydroxid aus Soda bei hohen Temperaturen [Kroeger 1933].

Der zweite Teilschritt stellt die Verseifung dar, der dritte Teilschritt die Zersetzung zu einem Alkan.

In der Bilanz der Gleichung wird ein Molekül Wasser verbraucht. Im Gegensatz zur rein thermischen Zersetzung von Seifen können in Anwesenheit von Wasserdampf und Natronlauge Kohlenwasserstoffradikale vermehrt in Alkane umgewandelt werden.

Experimentell zu beweisen ist, dass unter den beschriebenen Bedingungen die vermehrte Bildung von Alkanen möglich und ein Verbrauch an Wasser messbar ist.

3.1.2 Hypothese: Die Präsenz von Soda verringert die Bildung schwerlöslicher tertiärer Phosphate in der Niedertemperaturkonvertierung und erhöht somit die Phosphatlöslichkeit

Bekannt ist die Bildung von Metaphosphaten bei der thermischen Behandlung von Alkalihydrogenphosphaten. Dabei wird Wasserstoff in Form von Wasser freigesetzt. Als festes Produkt verbleibt ein Alkali-Metaphosphat, z. B. $(\text{NaPO}_3)_n$. Daher ist anzunehmen, dass die gebildete NTK-Kohle keine Hydrogenphosphate mehr enthält.

Experimentell ist die Struktur der Phosphorverbindungen in der Niedertemperaturkonvertierung aufzuklären.

3.2 Nutzung und Weiterverarbeitung der NTK-Kohle

Verschiedene Strukturen in Verarbeitung von Kohleprodukten sind gegeben. Durch die Vielfältigkeit der Eigenschaften von Kohle werden für unterschiedliche Prozesse ganz spezifische Kohlen als Primärprodukt eingesetzt. Grundlage zu deren Bewertung sind zunächst Parameter, die sich im Allgemeinen zur Bewertung der Kohle als Brennstoff etabliert haben.

Durch den hohen Aschegehalt ergeben sich zunächst Nachteile gegenüber anderen Kohlen aus Biomasse. Durch Entmineralisierung der NTK-Kohle können aber aus einem Produkt zwei Wertstoffe entstehen, zum einen phosphatreiches Extrakt und zum anderen entmineralisierte Kohle.

3.3 Eignung der NTK-Kohle als Dünger

Der Phosphorgehalt von NTK-Kohle aus Fleischknochenmehl und Tiermehl kann ausschlaggebend für den erzielbaren Marktpreis sein. Technisch denkbar ist die direkte Applikation von NTK-Kohle als Dünger, sofern dem jedoch übergeordnete gesetzliche Regelungen nicht entgegenwirken. Die Phosphatdüngewirkung der einzelnen Substrate soll umfassend durch Methoden der Düngemitteluntersuchung und im Gefäßversuch nachgewiesen werden.

4 Material und Methoden

Zur Untersuchung der definierten Aufgabenstellung bilden Niedertemperaturkonvertierungen im Mikro-, Makro- und halbtechnischen Maßstab die Basis.

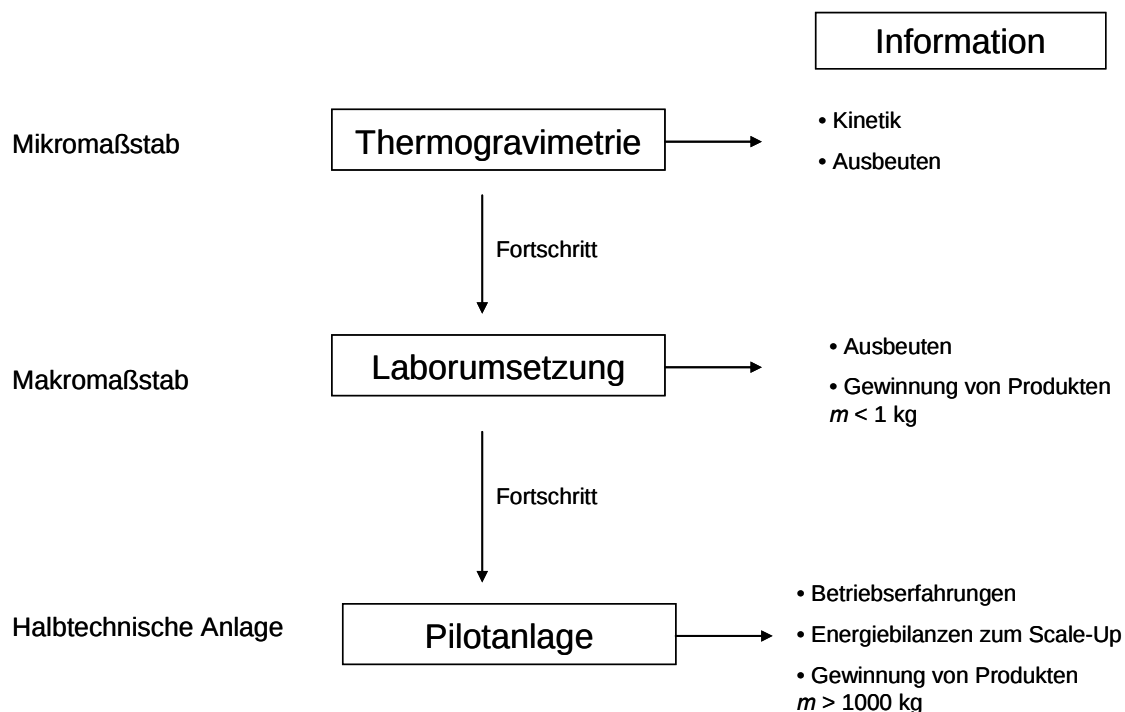


Abb. 6: Niedertemperaturkonvertierungen im Mikro-, Makro- bzw. halbtechnischen Maßstab und daraus resultierende Ergebnisse

Die Thermogravimetrie ist in Kapitel 4.4 näher beschrieben, Laborumsetzungen in Kap. 4.1 und der Betrieb der Pilotanlagen in den Kap. 4.2 und 4.3. Ein Hauptaugenmerk liegt auf den Umsetzungen im Labormaßstab mit der Gewinnung von NTK-Produkten in ausreichender Menge. Zu jeder Versuchsvariante gehören zwei Versuchsp parallelen unter gleichen Bedingungen. In nachfolgenden speziellen Prüfungen zur Bewertung des Recyclingpotentials von NTK-Produkten dienen diese als Ausgangsmaterial. Die verwendeten biogenen Reststoffe nach Tabelle 1 haben folgende Herkunft:

Rapspresskuchen

Der verwendete Rapspresskuchen stammt aus der Ölpresse des Bioenergievereins Borken, aus der Ernte 2006.

Schlempe

Die verwendete Getreideschlempe stammt aus einer Produktprobe „Protigrain“ des Werks Zeitz der Fa. Südzucker.

Tier- und Fleischknochenmehl

Der Ursprung der Tiermehlprobe ist das Werk Süpro der Gruppe Saria. Das verwendete Fleischknochenmehl stammt aus dem Werk Liebenberg der Gruppe Saria.

Klärschlamm

Der getrocknete, aerob stabilisierte Klärschlamm stammt von 2006 aus der Kläranlage in Mintraching, vor der Erweiterung der Anlage durch Ausrüstung mit einer Phosphatfällung.

Apfeltrester

Der nasse Apfeltrester der Ernte 2007 mit einem Wassergehalt von ca. 70 % stammt von der Kelterei Müller, Butzbach-Ostheim. Die Trocknung erfolgte im Trockenschrank im Labor bei 105 °C.

Vergleichend dazu werden NTK-Produkte zweier Pilotanlagen (siehe Kap. 4.2 und 4.3) betrachtet. Die untersuchte NTK-Kohle aus Klärschlamm stammt aus dem Betrieb der Pilotanlage als liegender Rohrreaktor mit Klärschlamm aus Mintraching von 2008. Dieser zeichnet sich wegen der nun angewendeten Phosphatfällung durch einen erhöhten Phosphor- und Eisengehalt aus.

Konvertierungsöle stammen aus dem Betrieb des Schlaufenreaktors mit den Substraten Tiermehl und Tierfett der Fa. TMF in Bazenheid sowie Seife der Firma Kappus.

Verfahrenstechnisch wird der liegende Rohrreaktor mit einer erhöhten Kondensationstemperatur betrieben, wodurch sich das Konvertierungsöl von den Konvertierungsölen aus Laborumsetzungen differenziert und somit nicht als Vergleich herangezogen werden kann.

4.1 Versuchsbeschreibung von Niedertemperaturkonvertierungen im Labormaßstab

Die Zersetzung der Substrate findet im liegenden Rohrofen unter Inertgasatmosphäre statt. Den schematischen Versuchsaufbau veranschaulicht Abbildung 7. Das zu untersuchende Substrat befindet sich mittig in der Glasröhre des Rohrofens. Gemäß der aufgezeichneten Temperaturkurve der Glasröhre mit etwa 70 mm lichter Weite, kann ein Pfropfen von Substrat von bis zu 300 mm eingesetzt werden.

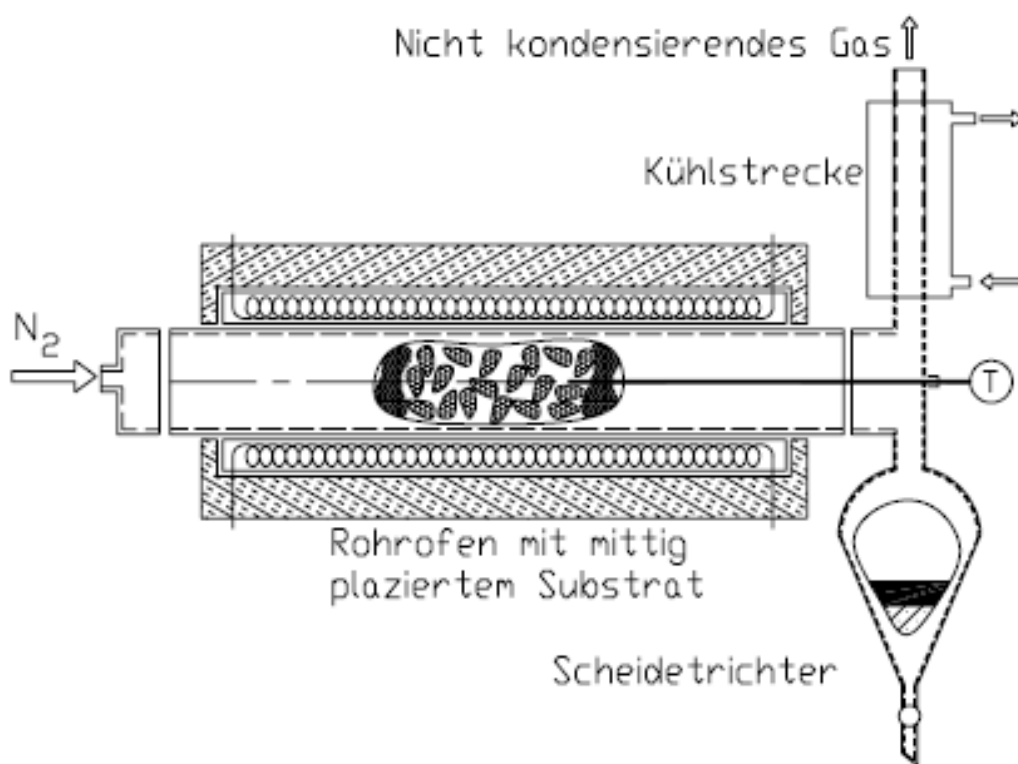


Abb. 7: Versuchsaufbau von Niedertemperaturkonvertierungen im Labormaßstab in einer Glasapparatur

Wenn ein Zuschlagstoff (Soda oder HA) verwendet wird, müssen Substrat und Zuschlagstoff zur besseren Durchmischung auf eine Korngröße von < 1 mm zerkleinert werden. Probe und Zuschlagstoff werden auf der Laborwaage eingewogen. Angestrebt ist eine Substratmenge von 360 – 400 g. Zuschlagstoff und Probe müssen innig miteinander

vermischt werden. Dann erfolgt das mittige Einbringen in die Glasröhre. Zwei Fritten aus Glaswolle an beiden Enden halten die Probe in der mittigen Position. Der Aufbau der Glasapparatur beginnt mit der mit Substrat gefüllten Röhre im Ofen. Dabei ist darauf zu achten, dass das eingefügte Thermoelement in die Probe eindringt.

Danach muss das System mit Inertgas (N_2) gespült werden. Dies erfolgt bei 100 ml/min über einen Zeitraum von 60 Minuten. Eingerechnet eine Aufheizphase von circa 30 min entspricht dies bei einem Systeminhalt von ca. 6 Litern einem 1,5-fachen Gasaustausch.

Das Kühlaggregat pumpt Kühlwasser mit einer Temperatur von 8 °C durch die zwei am Gasaustritt installierten Liebigkühler. Dann beginnt das Aufheizen in folgenden Temperaturschritten 200 °C, 300 °C, 350 °C und 400 °C. Änderungen der Verfahrensparameter werden schriftlich festgehalten (Zeitpunkt, Gasbildung und Ereignis). Entscheidungskriterium für eine Temperaturerhöhung ist eine merkliche Verringerung der Gasbildung. Die Inertgaszufuhr muss über den gesamten Versuchsverlauf von mindestens 30 mL/min erfolgen. Um zu verhindern, dass bei einem Ungleichgewicht zwischen Gasbildung und Kondensation Wasser aus der Wasservorlage herausgezogen wird, muss als korrektive Maßnahme manuell ein höherer Wert der Inertgaszufuhr eingestellt werden.

Wenn bei 400 °C die Gasbildung merklich abnimmt, kann die Heizung abgestellt werden. Mit der Anhebevorrichtung wird der Ofen leicht geschwenkt, um im Glasrohr vorhandenes Öl und Wasser in den Scheidetrichter zu überführen. Über Nacht kühlt der Ofen ab. Am nächsten Tag werden die Proben gezogen und mit der Laborwaage ausgewogen.

4.2 Umsetzung in der Pilotanlage in der Ausführung als thermokatalytischer Schlaufenreaktor

Der thermokatalytische Schlaufenreaktor in stehender Form bietet durch die erhöhte Festbettschüttung einen intensiveren Kontakt zwischen sich bildenden Gasen und Festbett. Dadurch verbessert sich der Grad der Entfunktionalisierung im Konvertierungsöl. In Abb. A-3 ist zu erkennen, dass zwischen der Materialaufgabe und

der Oberfläche der Festbettschüttung 0,8 m liegen. Durch die interne Rückführschnecke erhöht sich die Durchmischung von gebildeter Konvertierungskohle mit frisch aufgebrachtem Material.

Besteht das Katalysatorbett aus reinem Soda, können Lipide oder Seifen nach dem in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Mechanismus in Kohlenwasserstoffe decarboxyliert werden.

4.3 Umsetzung in der Pilotanlage als liegender durchmischter Rohrreaktor

Der liegende Rohrreaktor in Ausführung einer Pilotanlage basiert auf den ersten Entwicklungen von Niedertemperaturkonvertierungen der Arbeitsgruppe unter Prof. Dr. Bayer [Kutubuddin 1982]. Nachfolgend führt dies in Australien zur Konstruktion eines liegenden Rohrreaktors mit einer inneren, mit Paddeln besetzten Welle [Bridle 1986]. Jene Konstruktion zeigt Abb. A-4. Sie entspricht auch dem Grundprinzip der Pilotanlage. Die Pilotanlage in Eisleben auf der Produktionsstätte der Fa. AWT dient der Durchführung von Vorversuchen im Rahmen der Realisierung einer Demonstrationsanlage auf dem Gelände der Kläranlage in Mintraching. Detaillierte Informationen zu diesem von der Europäischen Union geförderten Projekt sind auf der zugehörigen Webseite vorhanden [Lotecotec 2009].

4.4 Durchführung thermogravimetrischer Analysen

Thermoanalysen erfolgen auf der Thermowaage TG 209 der Fa. Netzsch. Ozawa gibt einen Überblick der Anwendung thermogravimetrischer Analysen [Ozawa 1999]. Durch die universelle Einsetzbarkeit der Thermogravimetrie als Analysenverfahren kommt es zur Anwendung in der Untersuchung von Substraten, Produkten und chemisch reinen Substanzen. Folgende Parameter sind dabei von besonderem Interesse:

- Simulation der Niedertemperaturkonvertierung im Mikromaßstab
- Immediatanalyse von Kohlen
- Thermische Beständigkeit von Salzen

- Simulation des Siedeverlaufes von Konvertierungsöl
- Abbrandverhalten von Kohlepartikeln

Von besonderem Interesse ist es, die Immediatanalyse mittels Thermogravimetrie nachzuahmen, um in einem schnellen Analysengang alle Parameter zu erhalten [Mayoral 2001]. Über thermogravimetrische Untersuchungen an Klärschlamm und Pressrückständen berichten Otero und Bedyk sowie Ahmad und Kök [Otero 2002, Bedyk 2008, Ahmad 1998 und Kök 2000].

Alle Messungen werden mit einer Spülgasmenge Stickstoff/Sauerstoff von 20 mL/min und einer zusätzlichen Schutzgasmenge von 10 mL/min durchgeführt. Die Einwaage der Probe liegt im Bereich von 10 mg – 20 mg. Dazu kann die interne Waage oder eine externe Analysenwaage mit einer Genauigkeit von 0,001 mg verwendet werden. Der Temperaturgradient der Messungen beträgt 10 K/min bei der Untersuchung von Salzen und Substraten und 20 K/min bei der Untersuchung von Kohlen.

4.5 Elementaranalysen CHNS

Zur Bilanzierung des Elementtransfers im Zuge der NTK findet die Elementaranalyse CHNS Anwendung bei Substraten und Produkten. Die Bestimmung der Elemente CHNS basiert auf der Verbrennung einer exakt eingewogenen Probe im Ofen des Vario EL des Herstellers Elementar Analysensysteme GmbH. Durch interne Adsorptionssäulen können die Oxidationsprodukte der verbrannten Probe simultan bestimmt werden. Durch Überleiten der Verbrennungsgase über einen Kupferkatalysator werden Stickoxide vollständig zu N₂ reduziert, das als erstes Element über den Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt wird. Nachfolgend werden thermisch die Gase CO₂, SO₂ und H₂O durch Desorption freigesetzt und über den Detektor geleitet. Über den Vergleich der Peakflächen einer Substanz bekannter Zusammensetzung mit denen der Probe kann die Konzentration des Elementes in der Probe errechnet werden. Über eine mit dem Gerät gekoppelte Feinwaage mit einer Genauigkeit von 0,001 mg ist das Gewicht der Probe bekannt und die Konzentration der Elemente CHNS kann in Prozent errechnet werden.

Probenaufnehmer sind im Ofen mitverbrennende Zinnschiffchen für eine Einwaage einer festen Probe von bis maximal 10 mg. Nach der Einwaage muss die Probe im Zinnschiffchen zu einem möglichst kleinen Paket verpackt werden.

Tab. 6: Nachweisgrenzen der Elemente N und S bei festen und flüssigen Proben

Probenart	Stickstoff [%]	Schwefel [%]
fest	0,16	0,02
flüssig	0,06	0,08

Flüssige Proben von bis zu 10 mg werden in einer Zinnkapsel eingewogen, die nach einer Sauerstoffbegasung über einen Mechanismus automatisch verschlossen werden. Fehlerquellen in der Vorbereitung bei der Analyse sind Inhomogenitäten der Probe, Probenfeuchte und Fremdstickstoff durch unzureichende Begasung oder unsachgemäßes Verpacken der Schiffchen. Bei sehr leichtflüchtigen Proben kann ein Gewichtsverlust in der Zeit von der Einwaage bis zum Analysezeitpunkt eintreten. Bei den Elementen Stickstoff und Schwefel ist die Nachweisgrenze von großer Bedeutung, da die zu bestimmenden Proben häufig eine Konzentration nahe der Nachweisgrenze haben. Die Nachweisgrenzen nach Tabelle 6 stammen aus der Analyse von n-Decan für flüssige und Fructose für feste Proben als stickstoff- und schwefelfreie Substrate mit der Berechnung der Nachweisgrenze nach Doerffel [Doerffel 1984].

4.6 Heizwertbestimmung

Zur energetischen Bilanzierung der Ein- und Ausgangsprodukte ist der Heizwert von Substraten, NTK-Kohle und NTK-Öl zu ermitteln. Im adiabatischen Bombenkalorimeter C 7000 der Fa. IKA kann zunächst der Brennwert H_o bestimmt werden.

Die Berechnung des allgemein üblichen Heizwertes H_u errechnet sich über den Wasserstoffgehalt der Probe aus der Elementaranalyse CHNS nach folgender Gleichung:

$$H_u = H_o - c_H \cdot W \quad (\text{Gl. 1})$$

H_o : Brennwert in MJ/kg; c_H : Faktor der Verdampfungsenthalpie: 0,218 MJ/kg;
 W : Konzentration des Wasserstoffes in %

Je nach Erwartung des Heizwertes variiert die Einwaage zwischen 0,7 bis 1,4 g, um in der Verbrennung im Bombenkalorimeter die notwendige Temperaturerhöhung zu erreichen. Wenn durch die maximale Einwaage die Temperaturerhöhung nicht erreicht wird, kann dem mit Verbrennungstüten aus Kunststoff entgegengewirkt werden. Die im Verbrennungstiegel eingewogene Probe entzündet sich über das Glühen des Zünddrahtes in Sauerstoffatmosphäre bei 30 bar. Die Temperaturerhöhung erfassen in der kalibrierten Bombe eingefasste Temperatursensoren, aus deren Werten die Steuerungseinheit des Messgerätes den Messwert berechnet und ausgibt.

4.7 Aufbereitung der Substrate zur Fettsäuremusteruntersuchung

Je nach dem zu erwartenden Fettgehalt werden 0,5 bis 1,0 g Probe in ein Zentrifugenglas eingewogen. Die Extraktion des Fettes geschieht mit 3 mL Petroleumbenzin im Siedebereich bis 40 °C und Homogenisierung mit dem Ultra Turax. Nach dem Aufschütteln wird nach 30 Minuten aus dem klaren Überstand eine Menge von 0,8 mL mit einer Pipette entnommen und in ein 20 mL fassendes Reaktionsgefäß gegeben. Nach dem Abdampfen des Petroleumbenzins im Exsikkator erfolgt die Umveresterung des Extraktes analog zu Kapitel 4.8.4. Ke-Shun beschreibt ausführlich die Vorgehensweise bei der Aufbereitung von Lipiden in Biomasse zu FAME für die GC-Analyse [Ke-Shun 1994].

4.8 Charakterisierung des Konvertierungsöls

Probenvorbereitung

Wegen der großen Polarität der Komponenten im Konvertierungsöl und der dadurch vorhandenen Wasserstoffbrückenbildung, lässt sich das Konvertierungsöl mit den üblichen Trocknungsmitteln wie zum Beispiel Natriumsulfat oder Calciumchlorid sehr schlecht entwässern. Auf die Verwendung von Reaktanden mit starker chemischer Wirkung (Calciumcarbid oder metallisches Natrium) wird wegen der Unkenntnis über unerwünschte Nebenreaktionen verzichtet. Daher beschränkt sich die Probenvorbereitung zur Analyse auf Zentrifugieren mit 4000 min^{-1} für 10 min.

4.8.1 Bestimmung der Säurezahl im Konvertierungsöl

Die Säurezahl berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$SZ = \frac{56,1 \cdot (V - V_B) \cdot c}{E} \quad (\text{Gl. 2})$$

E : Einwaage der Probe in g; c : Konzentration der KOH-Lösung in mol/L; V : Volumen der Titration in mL; V_B : Volumen der Titration des Blindwertes in mL

Zur Bestimmung der Säurezahl in FAME wird nach der Europäischen Norm DIN EN 14104 vorgegangen. Eingesetzte Volumina, Einwaagen sowie Titer der ethanolischen KOH-Lösung sind auf die Anwendung für NTK-Öle zur Bestimmung des Farbumschlages des Phenolphthaleinindikators (Rot) in dem braunen Lösungsmittel-gemisch [DIN EN 14104] optimiert. Durch Bestimmung des Blindwertes des Lösungsmittels 2-Propanol muss dieses nicht vorher neutralisiert werden. Die Gegentitration des Titors wird mit 1 mL HCl-Lösung 0,1 molar in 30 mL 2-Propanol durchgeführt und nach der Gleichung 3 berechnet:

$$c = \frac{(V - V_B) \cdot 0,1}{V_{HCl}} \quad (\text{Gl. 3})$$

V : Volumen der Titration in mL; V_B : Volumen der Titration des Blindwertes in mL; V_B : Einpipetiertes Volumen der 0,1 molaren HCL-Lösung

4.8.2 Bestimmung der Iod-Zahl im Konvertierungsöl

Die Menge der im Konvertierungsöl vorhandenen Doppelbindungen wird über die Iod-Zahl ermittelt. Der Analysevorgang erfolgt strikt nach der DIN EN 14111 mit der gebrauchsfertigen Wijs-Reagenz [DIN EN 14111]. Dabei werden an die Bindungsstellen der Doppelbindungen zwei Iodatome durch elektrophile Addition angelagert. Die Bestimmung erfolgt durch Rücktitration des noch freien Iods mit einer Standard-Natriumthiosulfatlösung der Konzentration $c(\text{NaS}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$. Dabei findet folgende Gleichung Anwendung:

$$IZ = \frac{12,69 \cdot c \cdot (V_B - V)}{E} \quad (\text{Gl. 4})$$

E : Einwaage der Probe in g; c : Konzentration der Natriumthiosulfatlösung in mol/L; V : Volumen der Titration in mL; V_B : Volumen der Titration des Blindwertes in mL

4.8.3 Bestimmung der kinematischen Viskosität im Konvertierungsöl

Zur Bestimmung der kinematischen Viskosität wird die Kapillarviskosimetrie in der Glaskapillare nach DIN ISO 3105 angewendet [DIN ISO 3105]. Die Temperierung der Kapillare auf die zu prüfenden Temperaturen realisiert ein länglicher Glaskolben, dessen Inhalt ständig mittels einer Pumpe durch Wasser aus einem temperierten Wasserbad erneuert wird. Die Messung erfolgt bei den Temperaturen 20 °C, 40 °C und 60 °C mit dreifacher Wiederholung. Im Folgenden bezieht sich die Viskosität immer auf die

Temperatur von 40 °C, die generell auch zur Klassifizierung von Kraftstoffen Anwendung findet. Mit den Viskositäten bei den Temperaturen 20 °C und 60 °C lässt sich der Temperaturkoeffizient U_v nach DIN 53017 ermitteln [DIN 53017].

$$U_v = K \cdot (t - \vartheta) \quad (\text{Gl. 5})$$

K : Kapillarkonstante in mm^2/s^2 Δt : Zeit in s ϑ : Hagenbach-Couette Korrektion in s

Die Konvertierungsöle aus den zu untersuchenden Substraten erfordern die Verwendung der Kapillaren mit einer Kapillarkonstante K von 0,01 mm^2/s^2 oder K von 0,1 mm^2/s^2 .

4.8.4 Aufbereitung der Fettsäuren zur Gaschromatographie

Zur Quantifizierung der Fettsäuren kommt Nonadecansäure als interner Standard zum Einsatz. Die Menge der Nonadecansäure als Zugabe zur Einwaage ist der Konzentration der Fettsäuren anzugleichen, so dass der Peak im Chromatogramm in der Höhe dem der Stearinsäure nahe kommt. In den Konvertierungsölen aus Biomasse und Lipiden finden sich in der Regel polare Komponenten, die zusammen mit den Fettsäuremethylestern auf der Festphasentrennsäule abgelöst werden. Daher muss zur sauberen Trennung der Komponenten eine Verseifung vorangehen.

Vorangehende Verseifung

Im Reagenzglas mit der entsprechenden Menge an Konvertierungsöl verseifen die Fettsäuren bei Zugabe von 5 mL 4 Molarer NaOH-Lösung bei 50 °C im Aluminiumheizblock. In der Reaktionszeit von 30 Minuten muss mehrmals aufgeschüttelt werden. In der Zentrifuge lassen sich bei 4000 min^{-1} Lauge, Seife und Konvertierungsöl trennen. Ein Verdünnen des Konvertierungsöls mit Oktan kann die Trennwirkung der Zentrifugation durch Dichteänderung des Konvertierungsöls verbessern. Die Menge der Einwaage ist so zu wählen, dass sich nach der Zentrifugation ein 2-3 mm breiter Seifenkuchen zwischen der Phase der NaOH-Lösung und dem Konvertierungsöl bildet. Da sich die anderen

polaren Komponenten mit der gleichen Kohlenwasserstoffkette teilweise in der Seife anlagern, muss der Seifenkuchen durch mehrmaliges Reinigen aufbereitet werden. Dazu wird das überstehende Öl mit der Pasteurpipette abgesaugt und durch 5 mL Hexan ersetzt. Die drei Phasen im Reagenzglas sind unter leichter Erwärmung zu vermischen. Danach schließt sich eine erneute Zentrifugation an. Bei Bedarf ist dieser Reinigungsschritt 3- bis 4-mal zu wiederholen.

Veresterung

Die Umesterung von Esterverbindungen bzw. Esterbildung bei Seifen und freien Fettsäuren geschieht säurekatalytisch mit $\text{CH}_3\text{COH}/\text{CH}_3\text{COCl}$ (25:1). Dazu werden ca. 200 mg Seife oder Konvertierungsöl bzw. Lipid zusammen mit 2 mL des Säurekatalysators in ein verschließbares 20 mL fassendes Reaktionsgefäß gegeben und eine Stunde lang bei 105 °C gekocht [Tang 1993]. Die umveresterte bzw. veresterte und abgekühlte Probe wird bei Raumtemperatur mit 9 mL Hexan verdünnt und mit 9 mL Natriumchloridlösung (1 %) im selben Reaktionsgefäß ausgeschüttelt. Die Trennung der zwei Phasen erfolgt mit einer Pasteurpipette. Dabei ist die Hexanphase direkt in einen 50 mL großen Kolben zu überführen, um im Rotationsverdampfer eine Einengung auf ca. 1 mL zu erzielen. Die Trennung polarer und unpolarer Komponenten des eingengten Restes erfolgt auf einer Festphasentrennsäule (SPE, Ausführung 1 cm Chromabond SiOH). Dazu wird die eingengte Menge mit zweimaligem Nachspülen von jeweils 0,5 mL Hexan aufgenommen. Die unpolaren Kohlenwasserstoffe lösen sich beim Spülen mit weiteren 5 mL Hexan von der Trennsäule. Die Fettsäuremethylester eluieren von der SPE-Säule durch Spülen mit 5 mL Dichlormethan. Die aufgefangene Probenmenge wird in einen 50 mL Kolben mit Spülung von jeweils 0,5 mL iso-Octan geben. Das Dichlormethan wird am Rotationsverdampfer abgetrennt. Durch Aufnahme der Probe im Rundkolben mit 0,5 mL iso-Octan erhält man die Methylester der Fettsäuren verdünnt in ca. 1 mL iso-Octan. Zur sicheren Identifizierung der Fettsäuren dienen GC-MS-Spektren, die Veresterung mit Ethanol anstatt Methanol zur Verschiebung der Retentionszeit der Ester oder die Addition einzelner Methylester zur Probe vor der GC-Analyse.

Tabelle 7 zeigt Wiederfindungsraten einer Standardlösung aus Fettsäuren mit der als internen Standard verwendeten Nonadecansäure.

Tab. 7: Validierung der Methode der Fettsäurebestimmung durch Veresterung der Standardlösung

Fettsäure	Massenprozent Standardlösung [%]	Direkte Veresterung [%]	Vorangehende Verseifung [%]
Caprinsäure	24,4	19,9 ± 2,9	20,0 ± 2,1
Palmitinsäure	29,6	31,8 ± 0,5	32,1 ± 1,0
Ölsäure	41,1	43,7 ± 2,4	43,3 ± 1,4
Nonadecansäure	4,9	4,6 ± 0,6	4,6 ± 0,7

In der Standardlösung sind die Fettsäuren in n-Decan mit der Konzentration: Caprinsäure 5 mg/mL, Palmitinsäure 6,05 mg/mL, Ölsäure 8,81 mg/mL und Nonadecansäure 1 mg/mL gelöst. Die rechnerische Säurezahl dieser Zusammensetzung in der Standardlösung von $SZ = 6,56 \text{ mg KOH/g}$ ergibt experimentell den Wert von $SZ = 6,78 \text{ mg KOH/g}$.

4.8.5 Gaschromatographische Untersuchungen

Die gaschromatographische Trennung von Konvertierungsölen in Kombination der Infrarot-Spektroskopie ergibt eine Art Fingerprint des Produktes. Die vorgeschaltete Probenaufbereitung mittels SPE-Säulen erlaubt die Trennung nach Polarität und damit die nachfolgende Quantifizierung unpolarer Kohlenwasserstoffe von den polaren Fettsäuren.

Durch chromatographische Verfahren können Stoffe getrennt werden, die sich in ihrer Verweilzeit auf einer stationären Phase unterscheiden. Die Retentionszeiten bzw. Rf-Werte machen eine qualitative Aussage möglich. Die Quantifizierung erfolgt nach der Kalibrierung aus der Peakfläche [Colin 1991].

Zur Quantifizierung der Komponenten werden die aufgenommenen prozentualen Flächen der Ausschläge durch den FID-Detektor als Gewichtsprozente interpretiert. Diese Annahme ist zulässig, da der FID oxidierten Kohlenstoff misst, welcher den größten Gewichtsanteil der Kohlenwasserstoffe hat. Eine Überprüfung dieser Näherung mit Standards (Alkanstandard und Fettsäuremethylesterstandard ME39) zeigt, dass die

Annahme tolerierbar ist. Lediglich veresterte Fettsäuren werden um den Faktor der Gewichtsveränderung durch Anbau der Methylgruppe korrigiert.

Als Gerät findet Anwendung der GC: Shimatzu GC-14A

- Trägergas: Stickstoff
- Säulendruck: 100 kPA
- Splitbetrieb

Die Auswertung erfolgt mit der Software Class-VP Chromatography Data System Version 4.3.

Analyse von Kohlenwasserstoffen:

Säule: H53-Supreme 30 m

Temperaturprogramm: t_{Start} 50 °C für 5 min – 15 °C/min- t_{End} 320 °C für 10 min

Analyse von Fettsäuremethylestern:

Säule: H53-Supreme 30 m

Temperaturprogramm: t_{Start} 150 °C für 2 min – 4 °C/min- t_{End} 220 °C für 12 min

4.8.6 Spektroskopische Methoden

Zur Aufklärung der chemischen Natur der erzeugten Öle, insbesondere in Bezug auf vorhandene Stoffklassen bzw. funktionelle Gruppen, werden spektroskopische Methoden der organischen Chemie herangezogen: Infrarotspektroskopie IR und Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR) sowie Massenspektrometrie (MS). Grundsätzlich nutzen spektroskopische Methoden die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung in unterschiedlichen Wellenbereichen zur Untersuchung von Molekülstrukturen [Schwetlick 1984]. Der Absorption der elektromagnetischen Strahlung durch Moleküle liegen wellenlängenabhängige elektronische Anregungen (*UV* und sichtbare Strahlung im Wellenlängenbereich von $\lambda = 200 - 800 \mu\text{m}$) oder Änderungen der Schwingungsenergie

(Infrarotstrahlung zwischen $\lambda = 2 - 25 \mu\text{m}$) sowie Anregung von Molekülrotationen im Bereich von 3 mm bis 3 cm (Mikrowellenspektroskopie) zugrunde [Dudley 1968].

NMR – Nuclear Magnetic Resonance

Schließlich benutzt kernmagnetische Resonanz den Radiowellenbereich. Die Probe wird bei bestimmter Radiofrequenz, z. B. 60 MHz in ein starkes Magnetfeld gebracht. Das Resonanzsignal entsteht bei Ausrichtung der Kernmagnete beispielweise von ^1H oder ^{13}C in einer bestimmten Orientierung bezüglich des äußeren Magnetfeldes. Die Frequenz, bei der ein Proton einer chemischen Verbindung in Resonanz tritt, hängt von der Stärke des örtlichen Magnetfeldes H und dem sog. gyromagnetischen Verhältnis γ ab: $\nu = \gamma \times H / 2\pi$ [Dudley 1968]. Die chemische Umgebung beeinflusst jedoch die Stärke des tatsächlichen Magnetfeldes eines bestimmten Protons oder ^{13}C -Kerns. Die Ursache für diese diamagnetische Abschirmung ist die Bewegung seiner Valenzelektronen oder jene der benachbarten Atome. Daher tritt das Resonanzsignal für unterschiedliche Protonen- oder C-13-Anordnungen (CH_3 , CH_2 , CH) bei unterschiedlichen Feldstärken auf. In der Praxis wird diese Resonanz in einem NMR-Spektrum relativ zu Tetramethylsilan (TMS) gemessen und in ppm ausgedrückt. Der weitergehenden Aufspaltung der primären Resonanzlinien liegen Spin-Spin-Kopplungen zugrunde. Gemäß der Beziehung $Z = N+1$ spaltet in der ^1H -NMR eine CH-Gruppe (Protonenzahl $N=1$) das Absorptionssignal benachbarter chemisch gleicher Protonen in ein Dublett auf. Entsprechend führt eine CH_2 -Gruppe zu einem Triplet. Eine CH_3 Gruppe erzeugt ein Quadruplett im Muster der Resonanzfrequenz der benachbarten, äquivalenten Protonenkonfiguration. Bandenflächen: Dublett = 1:1; Triplet = 1:2:1; Quadruplett = 1:3:3:1 [Schwetlick 1984].

Massenspektren

Das Grundprinzip der Massenspektrometrie besteht in der Bildung positiver Molekülonen durch Elektronenbombardierung ($M \rightarrow M^+ - 1 e^-$). Bei eingestellter Energie des Elektronenstrahls von 70 eV brechen auch chemische Bindungen, so dass zusätzlich zum positiven Molekülion (M^+) auch Molekülfragmente erzeugt werden. Die geladenen Teilchen werden durch elektrische Felder beschleunigt und im Magnetfeld abgelenkt: $m/e = H^2 r^4 / 2V$. Dabei ist H die magnetische Feldstärke, r der Radius der

Kreisbahn, auf der sich das geladene Gebilde bewegt, und V die Beschleunigungsspannung. Bei Konstanz einer Größe kann über die Variablen H oder V ein Massenspektrum (relative Ionenhäufigkeit gegen m/e) aufgezeichnet werden. Magnetische und elektrostatische Analysatoren ermöglichen hochauflösende Massenspektrometrie [Dudley 1968].

4.9 Charakterisierung der Kohle aus der Niedertemperaturkonvertierung

Die Kohle als heterogener Grundstoff braucht zur Beschreibung ihrer Eigenschaften eine Vielzahl von Untersuchungsmethoden. Einen Überblick über Stand und Technik der Methoden gibt Gupta [Gupta 2007]. Eine umfassende Erfassung aller Parameter kann Auskunft über Konversionsverhalten (in der Regel die Verbrennung), Verarbeitbarkeit und Umweltaspekte geben.

Probenvorbereitung

Mahlen der Kohlen geschieht für größere Kapazitäten im maschinellen Mörser der Marke Retsch, Modell RM200. Pistel und Mörserschale sind aus Hartporzellan. Nach einem Probenwechsel wird mit Quarzsand zwischengemahlen und mit Ethanol ausgewaschen. Die Güte der Mahlung wird durch Korngrößenanalyse als Stichprobe im Anhang Tab. A-16 dokumentiert.

4.9.1 Immediatanalyse

Die Immediatanalyse beinhaltet die Bestimmung von Feuchte, Aschegehalt und flüchtigen Anteilen. Daraus ergeben sich erste Anhaltspunkte zum Einsatz als Ersatzbrennstoffe. Diese unterscheiden sich im Wesentlichen im Gehalt der flüchtigen Anteile, die bei Klärschlämmen über 50 % betragen können [Sänger 1999 und Otero 2007].

Feuchtegehalt nach DIN 51718

Die aus der NTK gewonnenen Kohlen sind lufttrocken und werden in diesem Zustand in Weithalsflaschen aus PE gelagert. Die Analysenfeuchtigkeit berechnet sich aus dem Anteil der hygroskopischen Feuchtigkeit. Sie wird aus der Gewichts Differenz einer bei 105 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Probe ermittelt.

$$W_{(af)} = \frac{(E_1 - E_2) \cdot 100\%}{E_1} \quad (\text{Gl. 6})$$

E_1 : Einwaage vor dem Trocknen; E_2 : Einwaage nach dem Trocknen

Der Messwert der Analyse ergibt sich aus dem Mittelwert einer Dreifachbestimmung. Die Menge der Einwaage in einen ausgeglühten Porzellantiegel beträgt 0,8-1,0 g.

Aschegehalt bei 815 °C nach DIN 51719

Im Anschluss an die Bestimmung des Feuchtegehalts dient dieselbe eingewogene Probe zur Bestimmung des Aschegehaltes. Dazu werden die Proben bei 815 °C im Muffelofen verascht. Der Aschegehalt der wasserfreien Probe berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$A_{(wf)} = \frac{E_3 \cdot 100\%}{E_2} \quad (\text{Gl. 7})$$

E_2 : Einwaage nach dem Trocknen; E_3 : Restgewicht der veraschten Probe

Flüchtige Anteile im Quarzglasiegel nach DIN 57120

Durch Glühen einer Einwaage von 0,8 g Kohle im Quarzglasiegel bei 900 °C für exakt 7 Minuten ergeben sich die flüchtigen Anteile aus der Gewichts Differenz von Einwaage und Restgewicht. Der dokumentierte Analysenwert resultiert aus dem Mittelwert von drei Wiederholungen, die zusammen in einem Drahtgestell zur Aufhängung der Quarzglasiegel nach Dr. Rademacher im Muffelofen platziert werden.

$$F_{AN(wf)} = \frac{100 \cdot (E_1 - E_2)}{E_1} - W_{(af)} \quad (\text{Gl. 8})$$

E_1 : Einwaage vor dem Trocknen; E_2 : Restgewicht der entgasten Probe

Anzumerken ist, dass die gewonnenen Werte stark von den Versuchsbedingungen abhängen. Nach Meunier entsprechen die flüchtigen Anteile eher einem mittleren statistischen Wert der flüchtigen Anteile. Konsequenterweise müsste der Parameter Verflüchtigungsindex genannt werden [Meunier 1962].

4.9.2 Weitergehende Untersuchungen der NTK-Kohle

Unter den weitergehenden Untersuchungen der Kohle wird im Wesentlichen die Elementaranalyse von CHNS gemäß Kapitel 4.5 verstanden. Sie erlaubt eine genaue Bestimmung des Heizwertes, Berechnung des Restsauerstoffgehalts und Emission von Schwefeldioxid aufgrund der Schwefelbestandteile. Die Bestimmung der mineralischen Bestandteile erlaubt eine Aussage des Ascheschmelzverhaltens. Von weiterem besonderem Interesse der Arbeit ist die Kenntnis des Carbonatgehaltes der NTK-Kohlen.

Carbonatgehalt nach ISO 10693:1995 (Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des Carbonatgehaltes – Volumetrisches Verfahren)

Zur Bestimmung des Carbonatgehaltes der verwendeten Holzasche und der NTK-Kohlen findet die Volumetrische Methode nach ISO 10693 Anwendung. Die Messung des freigesetzten Kohlendioxids durch Ansäuern der Proben mit Salzsäure ($\rho = 1,065 \text{ g/mL}$) erlaubt die Apparatur Calcimeter 08.53 der Fa. Eijkelkamp mit 5 Stationen. Die Einwaagen in einen 500 mL großen Erlenmeyerkolben variieren zwischen 0,5 – 5 g, um im Messbereich der Apparatur zu bleiben. Nach der Einwaage und Zugabe von 20 mL destilliertem H_2O wird ein Reagenzglas (mit flachem Boden) mit 7 mL HCl -Lösung ($\rho=1,065 \text{ g/mL}$) stehend im Kolben platziert. Diese kommt mit der übrigen Flüssigkeit

erst nach dem Verbinden des Kolbens mit der Apparatur durch Umwerfen des Reagenzglases in Kontakt. Bei konstanter Verdrängung des Volumens auch nach mehrmaligem Schwenken kann der Messwert abgelesen werden (in der Regel 10 – 15 Minuten). Zur Berechnung des Carbonatgehaltes als Calciumcarbonatäquivalenz unter Berücksichtigung des Luftdrucks und der Raumtemperatur dient die Gleichung 9.

$$c(\text{CaCO}_3) = \frac{V \cdot p \cdot 0,1605}{(273 + t) \cdot m} \quad [\% \text{ CaCO}_3] \quad (\text{Gl. 9})$$

V : Verdrängtes Volumen in mL; p : Absolutdruck in Torr; t : Umgebungstemperatur in °C

Sauerstoffgehalt – Rechnerische Methode

In der Regel wird der Sauerstoffgehalt in Kohle nicht analytisch bestimmt, sondern über Differenzmethoden ermittelt. Der somit erhaltene Wert beinhaltet nicht den in der Asche vorhandenen Sauerstoff [Karr 1978]. Mit den Werten aus CHNS, Feuchte- und Aschegehalt wird der Sauerstoffgehalt aus folgender Differenz gebildet [Weber 2008]:

$$O_{(waf)} = 100 - C_{(waf)} - H_{(waf)} - N_{(waf)} - S_{(waf)} \quad (\text{Gl. 10})$$

4.10 Charakterisierung des Reaktionswassers

Entstandenes Reaktionswasser aus den NTK-Umsetzungen ist organisch belastet. Wesentliche Inhaltstoffe sind Carbonsäuren und organische Stickstoffverbindungen, die teilweise als Aminogruppe oder bei vollständiger Entfunktionalisierung als Ammonium vorliegen. Ein Anhaltspunkt über den Anteil des Stickstoffs, der als Ammonium vorliegt, ist das Verhältnis aus Ammonium-Stickstoff, der über die Wasserdampfdestillation bestimmt wird, und Gesamt-Stickstoff aus der Elementaranalyse.

Im Hinblick auf eine Weiterverwertung des Reaktionswassers ist auch eine Abtrennung des Stickstoffs durch Ausstrippen von Ammoniak interessant. Dieser wird mit jener Methode als Wertstoff gewonnen und verbleibendes Reaktionswasser mit reduziertem

Stickstoffgehalt bietet sich an, anaerob energieeffizient zu behandeln zu werden. Folglich sind die Analysen Elementaranalyse CHNS, Ammonium-Stickstoff und die wasserdampfflüchtigen Carbonsäuren geeignete Analysenparameter:

Elementaranalyse CHNS

Die Elementaranalyse des Reaktionswassers ist in der gleichen Art durchzuführen wie die Bestimmung von CHNS im Konvertierungssöl. Zu beachten ist, dass die Probe vorher leicht erwärmt und homogenisiert werden muss, wenn das Reaktionswasser nicht vollständig klar ist.

Ammonium-Stickstoff

Die Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs im Reaktionswasser erfolgt mit 0,5 - 1 mL Probenmenge, die in ein Büchi-Aufschlussglas gegeben werden. Dazu kommen direkt vor dem Anhängen an die Destillationsapparatur 0,5 g MgO aus einem Wägeschiffchen. Die Destillation läuft über 4 min bei maximaler Leistung in eine Vorlage von 50 mL Wasser. Im Reaktionswasser ist praktisch kein Nitrat-Stickstoff enthalten. Zur Kontrolle wird die Lösung in der Destillationsröhre mit 0,5 g Devarda-Legierung aus einem Wägeschiffchen versetzt und in einen zweiten Erlenmeyerkolben erneut bei gleicher Vorgehensweise destilliert. Die Titration der Destillate erfolgt mit 0,1 molarer HCl-Lösung gegen den zugegebenen Indikator Nr. 5 der Fa. Merck (pH = 4,65). Zur Berechnung der Konzentration in mg NH₄-N/g RW findet folgende Gleichung Anwendung:

$$c(NH_4) = \frac{(V_T - V_B) \cdot c_{Tit} \cdot M_N}{V_P \cdot \rho} \quad (\text{Gl. 11})$$

V_T : Titration Probe in mL; V_B : Titration Blindwert in mL; c_{Tit} : Konzentration des Titrers in mol/L; V_P : Probenvolumen in mL; ρ : Dichte in g/mL; M_N : molare Masse des Stickstoffs in mol/L

Wasserdampfflüchtige Carbonsäuren

Das Ausstrippen der wasserdampfflüchtigen Carbonsäuren mit Wasserdampf erfolgt an der Büchi-Destillationsapparatur mit 5 mL Probenvolumen. Zum Ansäuern der Probe kommen zusätzlich 5 mL konzentrierte Phosphorsäure ($\rho = 1,68 \text{ g/mL}$) in den Glas- kolben. Mit einer Destillationsdauer von 8 Minuten bei maximaler Leistung können die gesamten wasserdampfflüchtigen Fettsäuren in das Auffanggefäß überführt werden. Die Proben sind nach dem Auffüllen mit destilliertem Wasser auf 500 mL zur Analyse am Ionenchromatographen (ICS-90 Fa. DIONEX) präpariert.

Analysebedingen:

Säule: ICE-AS1

Eluent: 0,04 mM HCl-Lösung

Regenerent: 10 mM Tetrabutylammoniumhydroxyd-Lösung

Zur Kontrolle läuft parallel die summarische Bestimmung der Gesamtsäuren, ausgedrückt als Essigsäureäquivalent, über Titration mit NaOH-Lösung $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$ und Phenolphthalein als Indikator.

4.11 Aufschlüsse

Nasse Veraschung

Die Vorbereitung der Proben zur Analyse der mineralischen Bestandteile in Substraten und NTK-Kohlen geht über den Aufschluss der nassen Veraschung nach Rosopulo [Rosopulo 1976]. Das Veraschungsgemisch besteht aus den Säuren Salpetersäure ($\rho = 1,40 \text{ g/mL}$), Perchlorsäure ($\rho = 1,67 \text{ g/mL}$) und Schwefelsäure ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$) im Volumenverhältnis 40 – 4 – 1. Da zum Aufschließen des Kohlenstoffs reichlich Salpetersäure benötigt wird, ist die Einwaage der NTK-Kohlen gegenüber dem Substrat von 0,5 g auf 0,25 g reduziert.

Zu der eingewogenen Probe im großen Reagenzrohr kommen 10 mL des Veraschungsgemisches und 1 mL Trichlorethylen zur Vermeidung von Schaumbildung. Ein loses Glasküken auf dem Reagenzglas verhindert das zu schnelle Verdampfen der Säuren. Das

Gemisch verbleibt über Nacht bei Raumtemperatur und wird am nächsten Tag im Aluminiumblock nach folgendem Temperaturprogramm aufgeheizt: 100 °C – 1 h; 130 °C – 2 h; 160 °C – 2 h; 200 °C – 2 h; 240 °C – 2 h.

Nach dem Aufschluss verbleiben im Reagenzglas Schwefelsäure und ein Niederschlag, der mit 2,5 mL HNO₃-Lösung ($\rho = 1,2 \text{ g/mL}$) durch Aufkochen über dem Bunsenbrenner aufgenommen und zur Trennung der unlöslichen Bestandteile heiß über einen gefalteten Rundfilter MN640 in einen 50 mL großen Messkolben überführt wird. Zweimaliges Aufkochen mit destilliertem Wasser garantiert die quantitative Überführung der aufgeschlossenen Bestandteile in den Messkolben. Zur kolorimetrischen Phosphatbestimmung *via* Gelb-Methode gemäß Kapitel 4.12.1 werden maximal 10 mL benötigt. Der Rest ist ausreichend zur Bestimmung der Elemente Ca, Mg, Na, K, Fe, Cu, Mn, Zn, Cr, Co, Cd und Nickel am AAS.

Trockene Veraschung

Anwendung findet die trockene Veraschung bei der Bestimmung von Phosphor, Natrium und Kalium in den bei 105 °C getrockneten Pflanzenproben. Die Trocknung des geernteten Pflanzenmaterials läuft über mindestens 24 Stunden in einer Papiertüte im Trockenschrank bei 105 °C ab. Die Homogenisierung des getrockneten Pflanzenmaterials geschieht in einer Rotationsmühle. Über Nacht verascht die Einwaage von 0,5 g von homogenisiertem Pflanzenmaterial bei 550 °C im Muffelofen. Durch Aufkochen des veraschten Materials mit 2 mL destilliertem Wasser und 2,5 mL HNO₃ ($\rho = 1,2 \text{ g/mL}$) gelangen die Mineralien in Lösung und werden heiß über einen Rundfilter MN640 in einen 50 mL großen Messkolben überführt. Analog zur nassen Veraschung ist die Analyse von Phosphor, Kalium und Natrium.

4.12 Photometrische Phosphatbestimmung

4.12.1 Gelb-Methode nach Gericke und Kurmies

Die kolorimetrische Phosphatbestimmung beruht auf der Bildung eines gelben Farbkomplexes in salpetersaurer Lösung. Das Nachweisreagenz setzt sich aus Salpetersäure ($\rho = 1,05 \text{ g/mL}$) mit gelöstem Ammoniumvanadat von 1,6 % und Ammoniummolybdat von 0,2 % zusammen. Da Ammoniumvanadat und Ammoniummolybdat im gleichen Verhältnis wie zur *CAL*-Methode nach Kap. 4.17.2 vorliegen, kann mit einem Nachweisreagenz für beide Bestimmungen gearbeitet werden [Gericke 1952]. Liegt die zu analysierende Lösung ohne Salpetersäure vor, muss in den 25 mL fassenden Messkolben 1,25 mL Salpetersäure ($\rho = 1,2 \text{ g/mL}$) hinzugegeben werden. Je nach Konzentration an Salpetersäure in der Probe muss die Menge von 1,25 mL reduziert werden. In den Messkolben kommen je nach zu erwartender Konzentration 1 bis 10 mL Probe und 7,5 mL der Nachweisreagenz. Nach dem Auffüllen und Homogenisieren kann nach 30 min am Photometer PM 7 die Extinktion bei 450 nm gemessen werden. Über eine Kalibrierreihe von 0 – 4 – 8 – 12 – 20 mg P/L zur Bestimmung des Linearitätsfaktors F berechnet sich die Konzentration c der Probe:

$$c_P = F \cdot f \cdot \frac{(I_{\text{Probe}} - I_{\text{Blind}})}{E} \quad (\text{Gl. 12})$$

F : Linearitätsfaktor der Eichreihe; f : Verdünnungsfaktor des Analysengangs;

E : Einwaage; I : Extinktion

Mit dem Nullwert der Kalibrierreihe wird der Nullpunkt des Photometers eingestellt. Der Blindwert wird über den Mittelwert zweier Blindproben ermittelt, die über den gesamten Analysengang mitlaufen.

4.12.2 Gelb-Methode nach Munk

Die Untersuchungen von Extrakten mit organischen Säuren werden mit der Molybdat-Vanadat-Methode nach Munk durchgeführt [Steffens 2004]. Da es insbesondere durch Citrat zu einem erheblichen Störfaktor kommt, muss dieser durch eine höher gewählte Molybdatkonzentration kompensiert werden. Diese ist um den Faktor 3 erhöht. Daher kann es bei unsachgemäßer Zubereitung sehr leicht zu Ausfällungen kommen. Ebenso ist die Haltbarkeit der Lösung reduziert.

Zur Analyse kommen je nach Konzentration 1 bis 10 mL Probe und 7,5 mL Molybdat-Vanadat-Reagenz in einen 25 mL großen Messkolben. Nach dem Auffüllen mit destilliertem Wasser muss der Messkolben geschüttelt werden. Nach 30 min kann die Färbung des gelben Farbkomplexes am Durchflussphotometer PM 7 bei 450 nm gemessen werden. Die Berechnung des Messwertes auf Basis einer Kalibrierreihe und eines Blindwertes erfolgt analog zum Kapitel 4.12.1.

4.12.3 Blau-Methode nach Murphy und Riley [Murphy 1962]

Die *ortho*-Phosphat-Konzentrationen in den Extrakten, die mit der EUF-Methode gewonnen werden, sind sehr gering und müssen mit der empfindlicheren Blau-Methode gemessen werden. Die nach Murphy und Riley entwickelte Methode mit Verwendung von Ascorbinsäure als Reduktionsmittel zur Erzeugung des blau gefärbten Molybdänkomplexes hat geringe Störempfindlichkeiten gegenüber Fremdionen. Gegenüber anderen Methoden ist diese < 1 % bei Chlorid. 30 Minuten nach der Zugabe von 4 mL des Reaktionsgemisches in einen 25 mL Messkolben wird die maximale Intensität erreicht. Gemessen wird die Absorption bei 750 nm in einer 1 cm breiten Küvette gegen den Blindwert (Nullwert) der Eichreihe von 0,1 bis 1,2 mg/L in sieben Schritten.

4.13 Elementarbestimmung mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie AAS

Verschiedene gelöste Kationen aus dem Aufschluss der Substrate, NTK-Kohle und Pflanzenmaterial werden mit dem Atom-Absorptions-Spektrometer (AAS) bestimmt. Durch Auswahl der Hohlkatodenlampen als Mehrelementlampe lassen sich folgende Elemente in drei Durchgängen bestimmen:

- Fe, Cu, Mn, Zn (Standard: c Fe=2; c Cu= 1; c Mn= 2; c Zn=1 alle in mg/L)
- Cd, Co, Cr, Ni, Pb (Standard: c Cd= 1; c Co=2; c Cr=2; c Ni=2; c Pb=2 alle in mg/L)
- K, Na, Ca und Mg (Standard: c K=400; c Na=4; c Ca=20; c Mg=20 alle in mg/L)

Tab. 8: Nachweisgrenzen der Elementbestimmung im AAS

Element		[mg/L]	Element		[mg/L]
Calcium	Ca	0,7	Eisen	Fe	0,30
Kalium	K	7,8	Kupfer	Cu	0,05
Magnesium	Mg	0,3	Mangan	Mn	0,02
Natrium	Na	0,8	Zink	Zn	0,20
Cadmium	Cd	0,03	Cobalt	Co	0,03
Chrom	Cr	0,04	Nickel	Ni	0,03
Blei	Pb	0,04			

Letztere werden mit dem Zusatz von 2-prozentigem Cäsiumchlorid-Lanthanchlorid zerstäubt, um in der Flamme eine Ionisierung zu unterdrücken. Die verwendeten Standards liegen ebenso wie die Aufschlusslösungen zur Einhaltung einer identischen Matrix in 0,5 molarer Salpetersäure vor. Methodenspezifisch und durch Auswahl der Konzentrationen in den Standards ergeben sich Nachweisgrenzen nach Tab. 8. Die erhöhte Nachweisgrenze von Kalium ist durch die höhere Standardkonzentration (Faktor 10 gegenüber anderen Elementen) bedingt.

4.14 Extraktionsversuche von Phosphor und Metallen

Die Untersuchungsmethoden der TU Darmstadt zur Bewertung von Klärschlammmaschen hinsichtlich einer Anwendung des Sephosverfahrens basieren auf der Rücklösung von

Phosphor mittels HCl unterschiedlicher molarer Konzentrationen [Schaum 2007]. Bei niedrigen pH-Werten geht dann der Großteil der Phosphate mit Metallen in Lösung. Durch eine nachfolgende gestufte Fällung lassen sich Schwermetalle getrennt von Phosphaten ausfällen. Ein analoger Extraktionsversuch von NTK-Kohle aus KS und Asche, hergestellt aus derselben NTK-Kohle, vergleicht deren Löslichkeit. Die entsprechende Asche entsteht bei Verbrennung der organischen Bestandteile bei 600 °C über Nacht im Muffelofen. Aus den zwei Versuchsreihen der NTK-Umsetzungen von KS steht genügend Material für eine Versuchsreihe mit Wiederholung mit der HCl-Konzentrationen von 0,063 mol/L – 0,13 mol/L – 0,5 mol/L – 1,0 mol/L – 1,5 mol/L zur Verfügung. Das gewählte Verhältnis von Einwaage zu Elutionsmittel ist 1 : 10 bei einem Volumen von 200 mL HCl-Lösung. Die Elution geschieht in einer Stohmannflasche über 24 Stunden am Überkopfschüttler. Nach Filtration des Überstandes erfolgt die Bestimmung des pH-Wertes in der Schlämmlung, die photometrische Phosphatbestimmung nach Gericke und die Bestimmung der Elemente Ca, Cu, Fe, Mg und Zn am AAS [Gericke 1952].

4.15 Entmineralisierung von NTK-Kohle

Durch Behandlung mit Säuren oder Laugen lässt sich aschefreie Kohle herstellen. In der Literatur berichtet Steel und Benson über verschiedene Extraktionsmethoden [Steel 2001, Benson 1985]. Die verwendete Methode basiert auf dem Prozess der Gelatineherstellung aus Knochenmehlen, wo Phosphate mit 6 % HCl in mindestens 48 Stunden herausgelöst werden müssen [Schrieber 2007, Berger 2009]. Die Bedingung in den Versuchen ist die Extraktion mit 2,5 mol/L HCl-Lösung bei einem Verhältnis von Einwaage zu Extraktionsmittel von 1 : 10 über 72 Stunden im Überkopfschüttler. Danach wird ein Teil der Suspension entnommen und im Reagenzglas zentrifugiert. Die Reinigung der Lösung geschieht durch viermaligen Austausch des Überstandes mit destilliertem Wasser. Nach dem Trocknen der Kohle im bei 105 °C Trockenschrank erfolgt die Bestimmung des verbleibenden Aschegehalts nach DIN 51719.

4.16 Löslichkeit der Phosphate in der NTK-Kohle

Die Bewertung der Phosphatdüngemittel basiert in der Erfassung der Löslichkeit von phosphathaltigen Verbindungen mit verschiedenen Extraktionsmitteln. Anwendung finden die sauren Extraktionsmittel Ameisensäure (2-prozentige), Citronen-säure (2-prozentige) sowie Wasser als neutrales Extraktionsmittel. Diese sind allgemein üblich zur Untersuchung von Rohphosphaten und Thomasphosphat [Finck 1992].

Das gewählte Verhältnis von Einwaage in eine Stohmannflasche zu Extraktionsmittelmenge beträgt bei der Bestimmung der Wasserlöslichkeit 1 : 50 und bei Bestimmung der Löslichkeit mit organischen Säuren 1 : 100 [VDLUFA 1995, VDLUFA 1995a, VDLUFA 1995b]. Die Extraktionszeit beträgt 30 min am Überkopfschüttler bei 30 - 40 min⁻¹. Im Anschluss an die Extraktion erfolgt die Filtration der Lösung über einen Faltenfilter MN619. Dabei werden die ersten 10 mL des Filtrats verworfen. Die Bestimmung des Phosphatgehalts in der Lösung geschieht mit dem Reagenz nach Munk (Kap. 4.12.2).

4.17 Bodenuntersuchungen

4.17.1 pH-Wert

Der pH-Wert als negativer dekadischer Logarithmus der freien Wasserstoffionenaktivität in Bodenproben wird mit einer pH-Einstabmesskette nach vorangehender Kalibrierung mit pH 7- und pH 4-Pufferlösung nach folgender Vorbereitung gemessen [Steffens 2004]:

- Zugabe von 25 ml Calciumchloridlösung ($c(\text{CaCl}_2) = 0,01 \text{ mol/l}$) zu 10 g des getrockneten fein gesiebten Bodens
- Mehrmaliges Aufschütteln der Suspension im Abstand von 5 Minuten
- Ablesen des pH-Wertes nach 30 Minuten mit der Elektrode in der überstehenden Bodenlösung

4.17.2 *CAL*-Phosphat

Die *CAL*-Extraktion dient der Analyse der pflanzenverfügbaren Phosphate in sauren, neutralen und alkalischen Böden. Auf alkalischen Böden werden apatitische Phosphate nicht extrahiert. Dies entspricht auch dem Phosphataneignungsvermögen der Pflanzen auf alkalischem Boden [Schüller 1969].

Als Einwaage kommen 5 g bei 40 °C getrocknetem Boden in eine 250 mL große PE-Weithalsflasche. Die Addition eines „Löffelchens“ Aktivkohle hilft bei der Adsorption organischer Stoffe, die in den späteren Analysen Störungen verursachen können. Als Extraktionsmittel kommen 100 mL der gebrauchsfertigen *CAL*-Lösung nach VDLUFA [VDLUFA 1991] in die PE-Flasche. Die Extraktion läuft über 2 Stunden auf dem Horizontalschüttler der Fa. E. Bühler ab. Bei carbonathaltigen Böden ist die PE-Flasche nur sehr leicht zu schließen, damit das freigesetzte Kohlendioxid ungehindert entweichen kann. Nach einer Stunde ist der Prozess der Ausgasung abgeschlossen. Nach gutem Verschließen der PE-Flasche kann mit höherer Geschwindigkeit geschüttelt werden.

Die Trennung der Suspension erfolgt durch Filtration über einen gefalteten Rundfilter MN 619 (Fa. Macherey und Nagel). Die ersten 10 mL des Filtrates werden verworfen, um P-Verunreinigungen an Filter, Trichter und Aufnahmegefäß auszuschließen.

Ausgehend von einer maximalen P-Konzentration von 100 mg P/kg Boden sind im *CAL*-Extrakt maximal 5 mg P/L zu erwarten. Diese Konzentration ergibt Extinktionen um 0,300 am Photometer und befindet sich im mittleren Messbereich. Daher können zur kolorimetrischen P-Bestimmung alle Proben mit 20 mL in einem 25 mL großen Kolben angesetzt werden. Zur Probe werden 0,8 mL konzentrierte HNO_3 ($\rho = 1,4 \text{ g/mL}$) und 4 mL der Phosphatnachweisreagenz nach Kap. 4.12.1 addiert.

Nach mindestens 30 Minuten kann die Extinktion am Durchflussphotometer PM 7 bei der Wellenlänge von 406 nm gemessen werden. Als Blindwert geht in die Berechnung eine über den Analysengang mitlaufende Extraktion mit Aktivkohle ein (lediglich ohne 5 g Probe).

4.17.3 *EUF*-Phosphat

Die gewählten *EU*F-Bedingungen in zwei Fraktionen gehen auf den Vorschlag von Németh zurück [Németh 1982]. Als sehr gut pflanzenverfügbares Phosphat gilt die erste Fraktion, die über 30 Minuten bei 20 °C mit einem Strom von 15 mA bei einer maximalen Spannung von 200 V aus der Zelle extrahiert wird. Der zweiten Fraktion, unter den Bedingungen von 5 Minuten Dauer bei 80 °C mit einem Strom von 150 mA bei einer maximalen Spannung von 400 V, werden die langfristig verfügbaren Phosphatreserven gutgeschrieben.

Die Probenmenge von 5 g Boden wird mit 50 mL Reinstwasser in der Mittelzelle in Suspension gebracht. Mit dem Anlegen einer Spannung an den Elektroden beginnt die Extraktion. Die Triebkraft des elektrischen Feldes lässt die sich in der Lösung befindenden Ionen je nach ihrer Ladung zu Anode und Kathode wandern. Die Messzelle ist durch zwei Zellulose-Triacetat-Filter räumlich von den Elektroden getrennt. Diese Barriere lässt zwar Ionen passieren, aber keine suspendierten Bestandteile austreten. Durch Anlegen eines Unterdruckes an den Elektroden (Kathodenseite: 0,3 bar; Anodenseite: 0,4 bar) entsteht ein Wasserfluss durch den Filter, der die passierten Ionen aufnimmt und mit ins Aufnahmegefäß transportiert. Über einen 30 Minuten dauernden Betrieb muss das Filtrat der ersten Fraktion in einem 250 mL großen Kolben aufgefangen werden. Die zweite Fraktion wird in einem 100 mL fassenden Messkolben aufgefangen. Nach dem Abkühlen, Auffüllen und Homogenisieren des Messkolbens kann die Phosphatkonzentration mit 20 mL nach der Blau-Methode (siehe Kap. 4.12.3) bestimmt werden.

4.18 Zur Untersuchung der Bioverfügbarkeit von Phosphor in NTK-Kohlen

Die Pflanzenverfügbarkeit von Phosphaten in den Kohlen aus der Niedertemperaturkonvertierung wird im Gefäßversuch mit kleinen Mitscherlichgefäßen untersucht. Neben den Phosphaten befinden sich noch andere Pflanzennährstoffe in den

NTK-Kohlen. Leider variiert deren Menge wegen unterschiedlicher Massenausbeuten in der Umsetzung, in der Zusammensetzung des Ausgangssubstrates und wegen unterschiedlicher Versuchsvarianten. Durch zusätzliche Gaben an Makro- und Mikronährstoffen kann der Einfluss anderer Nährstoffe reduziert werden [Steffens 1987]. Eine besonders geeignete Versuchspflanze ist das Deutsche Weidelgras (*Lolium perenne* L.), bei dem sich über mehrere Schnitte die Phosphatnachlieferung aus dem Boden über die Zeitachse beobachten lässt. Ebenfalls ist der Einfluss von Natriumzugabe auf das Wachstum des Weidelgrases nicht störend, sondern mäßig fördernd [Bergmann 1988].

Die Ertragsermittlung setzt sich aus drei Aufwüchsen im Gewächshaus zusammen. Jede Variante wird mit 4 biologischen Wiederholungen getestet.

Bodenaufbereitung

Die kleinen Mitscherlichgefäße erhalten eine Füllung von 6,5 kg aus Boden/Sand-Gemenge. Dadurch endet der Boden ca. 4 cm unter der Oberkante des Gefäßes und erlaubt den Grasschnitt in dieser Höhe. Die Bodenmischung setzt sich aus 3,25 kg Boden Klein Linden 2007, 3,25 kg Quarzsand (Dorsilit) mit einer Körnung von 0,6 - 1,2 mm und den Nährstoffen (Makronährstoffe in Form von Salzen und Mikronährstoffe in Form einer Nährlösung) nach Tab. 9 und Tab. 10 zusammen.

Tab. 9: Makronährstoffe in Form von Salzen

Dünger	Chemische Formel	Menge Dünger [g/Gefäß]
Kaliumchlorid	KCl	1,72
Kaliumsulfat	K ₂ SO ₄	2,01
Magnesiumsulfat	MgSO ₄	1,58
Ammoniumnitrat	NH ₄ NO ₃	4,29
Calciumcarbonat	CaCO ₃	3,00

Die Zusammenstellung entspricht einer Kaliumgabe von 275 mg K/kg Boden, einer Stickstoffgabe von 230 mg N/kg Boden und einer Magnesiumgabe von 24 mg Mg/kg Boden. Calciumcarbonat hat den Zweck der Pufferung des pH-Wertes.

Tab. 10: Mikronährstoffe in Form einer Nährlösung

Mikronährstoff	Nährsalz	Menge Nährstoff [mg/Gefäß]
Bor	H_3BO_3	3,0
Molybdän	Ammoniummolybdat	0,7
Mangan	$\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$	260
Zink	$\text{ZnSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$	65
Kupfer	$\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$	32,5

Alle Gefäße mit Ausnahme der Kontrolle erhalten die Menge von 100 mg P/kg Boden in Form der ausgewählten Phosphatdünger. Somit ergeben sich für die NTK-Kohlen entsprechend ihrer P-Konzentration in Tab. 15 die Menge an P-Dünger: RPK = 22,49 g ; RPK+Soda = 26,64 g; KS = 24,16 g; KS+Soda = 29,15 g; FKM = 6,25 g; FKM+Soda = 6,81 g; SCH = 30,81 g; SCH+Soda = 34,21 g; SCH+HA = 37,15 g; KS (Pilot)= 18.6 g. Die verwendeten Referenzdünger haben die Einwaage an P-Dünger RP = 5,52 g; TP = 7,52 g; MAP = 5,42 g.

Die innige Vermischung geschieht beim Einwiegen von Hand in einer Kunststoffwanne. Das Gemisch wird in das Gefäß gegeben. Die einwöchige Inkubation des Bodens erfolgt mit einem Wassergehalt von 50 % seiner Aufnahmekapazität.

Bodenprobe

Direkt vor der Aussaat werden zwei Bodenproben mit dem Bohrstock aus jedem Gefäß entnommen. Die Bestimmung der Phosphatverfügbarkeit im Boden erfolgt nach der *CAL*- und *EU*F-Methode. Für die Analyse werden die Proben bei 40 °C getrocknet und auf ≤ 1 mm gemörsert.

Nachdüngung

Eine Nachdüngung nach jedem Schnitt gleicht den Stickstoff- und Kaliumentzug durch die Ernte aus. Die zugeführte Menge ist für alle Gefäße dieselbe. Die Applikation des Düngers erfolgt als verdünnte Nährlösung mit gleichzeitiger Einstellung der gewünschten *WHK*. Jedes Gefäß erhält 1 g Stickstoff als NH_4NO_3 , 0,5 g Kalium als KCl und K_2SO_4 je zur Hälfte.

4.19 Untersuchungen der Röntgendiffraktometrie von NTK-Kohle

Die Untersuchungen der Röntgenbeugung „X-Ray Diffraction“ der NTK-Kohle stammen aus dem Deutschen Geoforschungszentrum (GFZ) in Potsdam. Die Messungen erfolgten mit einem D5000 Pulverdiffraktometer (Fa. Bruker AXS) im Winkelbereich von $4 - 75^\circ 2\theta$ mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und variablen Divergenz- und Streustrahlblenden. Die Schrittweite beträgt $0.02^\circ 2\theta$.

Nach der Ermittlung des qualitativen Mineralbestands erfolgt die quantitative Berechnung der Phasen mit dem Rietveldprogramm BGMN/AUTOQUAN [Bergmann 1998]. Die Aufgabe der Proben auf den Probenträger des Kristallograph D5000 der Firma Bruker bedingt eine vorhergehende Mahlung auf einen Durchmesser von $< 10 \mu\text{m}$.

4.20 Statistische Auswertung der Ergebnisse

Messwerte im Kapitel Ergebnisse werden als Mittelwerte aus den Versuchsp parallelen mit zugehörigem Standardfehler angegeben.

Zur Berechnung der Nachweisgrenzen der Elementaranalysen dient folgende Gleichung [Doerffel 1984]:

$$y_{\min} = \bar{y} + \frac{3 \cdot \sigma_{\text{Blindwert}}}{\sqrt{n}} \quad (\text{Gl. 13})$$

Als statistischer Test findet der t-Test nach Student Anwendung. Die Basis für den Gefäßversuch bildet ein Vergleich der Mittelwerte zweier unabhängiger Stichproben mit zweiseitiger Fragestellung und einer Irrtumswahrscheinlichkeit α von 0,05 [Koehler 2002]. Die Basis für chemisch-physikalische Untersuchungen an Kohle und Konvertierungsöl bildet ein Vergleich der Mittelwerte zweier unabhängiger Stichproben mit einseitiger Fragestellung und einer Irrtumswahrscheinlichkeit α von 0,05. Die Berechnung der Vergleiche erfolgt mit dem Software-Programm „Excel“ von Microsoft®.

Unterschiedliche Signifikanzen der Varianten werden mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet. Bei mit senkrechten Strichlinien geteilten Diagrammen beziehen sich die mit Buchstaben angegebenen Signifikanzen jeweils nur auf die benachbarte Säule.

5 Ergebnisse

5.1 Charakterisierung der Substrate

Die für die Niedertemperaturkonvertierung relevanten Eigenschaften der Substrate sind in Tabelle 11 dargestellt. Angaben über mit der AAS bestimmte Elemente befinden sich im Anhang in den Tabellen A-8 und A-9. Ein hoher organischer Trockenrückstand kann bei komplexen Substraten zunächst aufgrund der beschriebenen Reaktionsmechanismen der NTK keine Aussage über Ölausbeute und Qualität der Konvertierungskohle treffen. Relevanter sind die Angaben über Rohfettgehalt und Proteingehalt. Der Proteingehalt ergibt sich rechnerisch nach der Dumas Methode ($\text{N-Gehalt} \cdot 6,2$). Demnach sind bei den Substraten RPK und SCH die höchsten Ölausbeuten zu erwarten. Eine Summierung von Rohfett und Proteingehalt ergibt die theoretische Masse an Öl und nicht kondensierbarem Gas (Entfunktionalisierte Gruppen wie CO_2 , NH_3 , H_2S und kurzkettige Kohlenwasserstoffe). Gemäß Tabelle 11 sind dies für RPK 46 %, KS 30 %, FKM 69 %, SCH 38 % und TR 10 %.

Tab. 11: Charakteristika der Substrate (Angaben beziehen sich auf die Trockenmasse)

Substrat	Feuchte [g/100 g]	oTR [g/100 g]	C [g/100 g]	H [g/100 g]	N [g/100 g]	S [g/100 g]	P [g/100 g]	Protein [g/100 g]	Rohfett [g/100 g]
RPK	4,7	93,4	46,6	7,5	4,7	0,6	1,01	29,4	17,1
KS	6,9	46,2	27,0	4,8	4,3	0,7	1,79	26,9	2,3
FKM	2,5	65,4	35,3	5,6	7,6	0,2	5,65	47,5	12,0
SCH	5,6	92,9	44,5	7,1	5,3	0,6	0,76	33,1	5,5
TR	1,1	97,8	46,9	7,7	0,9	-	0,14	5,6	3,4
TM	3,9	72,9	43,5	7,3	8,3	0,5	2,69	51,9	-

In den Substraten bakterieller Biomasse SCH und KS beträgt der Rohfettgehalt nur 5,5 bzw. 2,3 %¹. Die Bestimmung der Feuchte bezieht sich auf das, in einem luftdicht

¹ Vermutlich differiert der Rohfettgehalt der überwiegend aus bakterieller Biomasse bestehenden Substrate von KS und SCH von dem Gesamtfettgehalt nach Weibull-Stold. Ein vorangehendes Ansäuern des Probenmaterials mit Salzsäure verbessert die Extraktion im nachfolgenden Schritt [Pires 2003].

verschleißbarem Eimer gelagertem Probenmaterial für die komplette Versuchsreihe. Je nach Substrat wird in der Niedertemperaturkonvertierung noch weiteres Reaktionswasser aus der Freisetzung von Kristallwasser und der Zersetzung von Kohlenhydraten in Kohlenstoff und Wasser gebildet. Somit haben Abweichungen in der Materialfeuchte nur einen geringen Einfluss auf die Reaktionsbedingungen der NTK. Die NTK produziert demnach ihr eigenes Reaktionswasser.

In Bezug auf die aufgestellte Hypothese des Verseifens vorhandener Lipide gibt Abb. 8 Auskunft über die Zusammensetzung der Fettsäuren in den ausgewählten Substraten. Dabei entsprechen die Muster von RPK und FKM den in der Literatur gängigen Angaben [Bockisch 1993]. Für die Muster von SCH und TR liegen keine Literaturangaben vor. In beiden Fällen zeigt sich erstaunlicherweise ein sehr hoher Gehalt an Linolsäure im Gegensatz zur Ölsäure mit dem höchsten Gehalt.

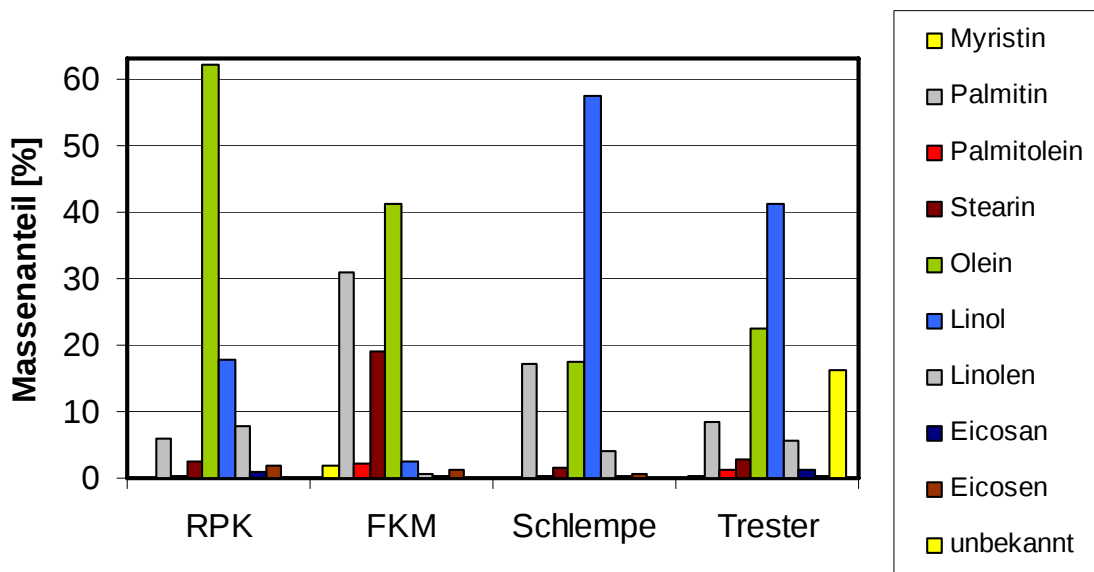


Abb. 8: Zusammensetzung der Fettsäuren in den Substraten

Analog dazu bildet Tab. 12 die Fettsäuremuster der in der Pilotanlage nach Kap. 4.2 verwendeten Substrate Tierfett und Rohseife ab. Die experimentell gewonnenen Werte stimmen mit Literaturwerten im Falle von Tierfett und der Analysenspezifikation des Herstellers der Seifen überein. Im Falle der Seifen ist der Anteil an gesättigten Fettsäuren durch die Beimischung von Kokosfett mit einem hohen Palmitinsäuregehalt nochmals erhöht gegenüber denjenigen im Tierfett.

Tab. 12: Fettsäurezusammensetzung der in der Pilotanlage zum Einsatz kommenden Substrate Tierfett und Seife

Fettsäure	Tierfett [%]	Seife aus Tierfett [%]
Caprinsäure	-	0,6
Laurinsäure	-	3,5
Myristinsäure	1,5	2,8
Palmitoleinsäure	2,8	2
Palmitinsäure	27,3	26,4
Linolsäure	5,8	5,6
Ölsäure	45	39,7
Stearinsäure	17,6	19,5

Nach Analysenspezifikation der Firma Kappus werden in der Herstellung Rindertalk und Kokosfett im Verhältnis 80:20 eingesetzt. Nach Tabelle 12 ergeben sich rechnerisch IOD-Zahlen $IZ = 43,0 \text{ mg}_{\text{IOD}} / 100 \text{ g}$ für Tierfett und $35,3 \text{ mg}_{\text{IOD}} / 100 \text{ g}$ für Seifen aus tierischen Produkten. Im Vergleich dazu nennt Bockisch IOD-Zahlen IZ von Rindertalk im Bereich 32 bis $50 \text{ mg}_{\text{IOD}} / 100 \text{ g}$ [Bockisch 1993]. Die Berechnung der mittleren molaren Masse von Tierfett basierend auf dessen Fettsäuremuster ergibt einen Wert von 807 g/mol .

5.2 Thermische Zersetzung von Natriumsalzen

Der zweite Schritt der Entfunktionalisierung von Lipiden über eine vorangehende Verseifung mittels Alkali- oder Erdalkalimetallen kann in der Thermogravimetrie im Mikromaßstab mit Reinsubstanzen nachgebildet werden.

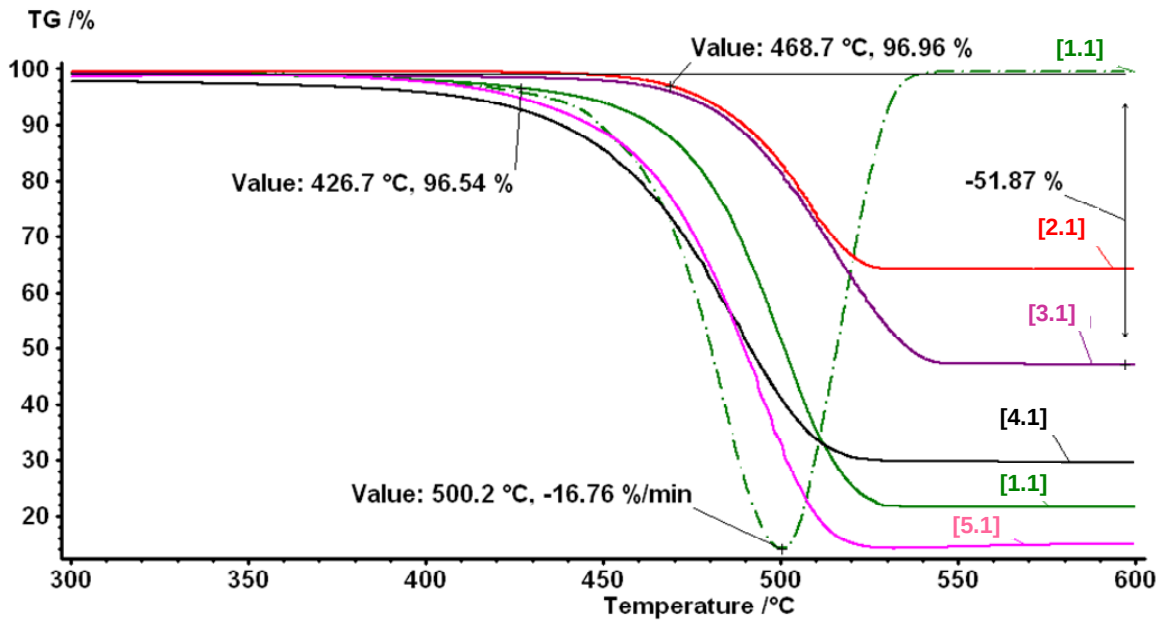


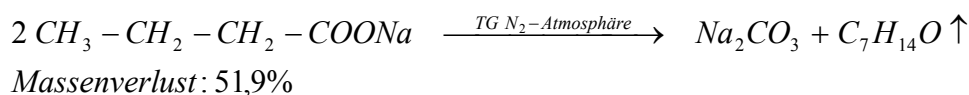
Abb. 9: Thermische Zersetzung von Natriumsalzen (Kurve 1.1 Na-Stearat, 2.1 Na-Acetat, 3.1 Na-Butyrat, 4.1 Na-Oleat (c Ölsäure = 80 %), 5.1 Na-Palmitat)

Die Kurven der thermischen Zersetzung von Natriumsalzen der Fettsäuren verdeutlichen in Abb. 9 die höhere thermische Beständigkeit der kurzkettigen Fettsäuren. Valor findet analoge Ergebnisse zur thermischen Zersetzung von Calciumsalzen der Fettsäuren [Valor 2002].

Technisch umzusetzen wäre diese Reaktion in einem NTK-Reaktor mit einer mittleren Verweilzeit von ca. 2,5 Stunden bei einem Abbau von 95 % von Na-Stearat bei einer Temperatur von 427 °C. Bei der Zersetzung des kurzkettigen Na-Butyrats wäre eine Temperatur von 469 °C notwendig. Ettel berichtet über die Reduzierung der Zersetzungstemperaturen im Kontakt mit Katalysatoren [Ettel 1991]².

² Eigene experimentelle Untersuchungen zeigen auch eine Reduzierung der Zersetzungstemperatur. Jedoch ist nicht geklärt, ob im Falle saurer Katalysatoren aus den Salzen der Fettsäuren wiederum Fettsäuren gebildet werden können, die mit einer Siedetemperatur kleiner 380 °C ohne den Reaktionsschritt der Decarboxylierung einfach verdampfen können.

Der sich ergebende Massenverlust einer stöchiometrischen Rechnung stimmt mit Natriumcarbonat als festem Rückstand sehr gut überein. Beispielhaft wird bei Natriumbutyrat im Experiment ein Massenverlust von 51,9 % gemessen, der theoretisch ebenso 51,9 % betragen müsste.



In der Gleichung ist der Ausdruck $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ als mittlere Zusammensetzung des entstehenden Pyrolysegases zu verstehen.

5.3 Massenbilanz der NTK-Umsetzungen im Labormaßstab

Die sich aus der NTK-Umsetzung ergebenden Massenausbeuten sind substratspezifisch. Dabei hat die Temperatur im optimalen Bereich von 380 - 420 °C für die NTK nur einen geringen Einfluss [Oberdörfer 1990]. Für einen kostendeckenden Betrieb der Niedertemperaturkonvertierung sind hohe Ölausbeuten erstrebenswert. Dies ist für TR mit nur 10 % nach Abb. 10 nicht gegeben. Zusätzlich fällt der TR mit einem hohen Wassergehalt an und bedarf vor der NTK-Umsetzung einer Trocknung³.

³Sicherlich ist hier die Anwendung einer anderen Verfahrenstechnik zur Produktaufbereitung wie z. B. die Hydro Thermale Carbonisierung (HTC) vorteilhafter. In diesem Prozess wird das Substrat unter Zugabe eines Katalysators als Suspension bei über 180 °C autoklaviert [Altensen 2009].

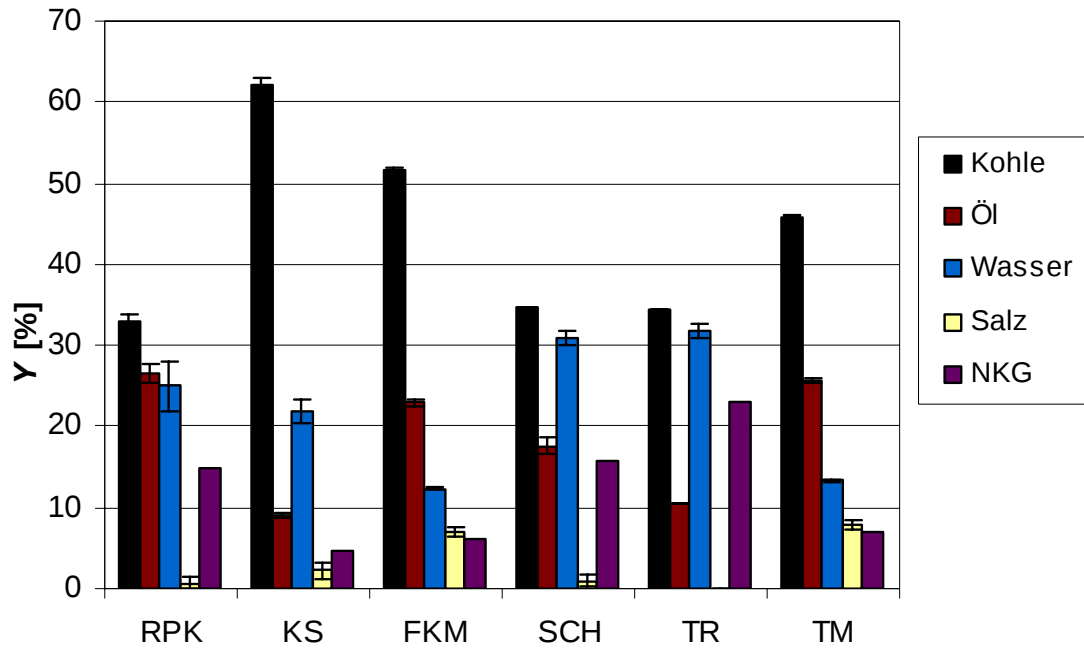


Abb. 10: Massenausbeuten Y aus der Umsetzung der einzelnen Substrate. Die Bestimmung von Y_{NKG} stammt aus der Differenz von 100 zu der Summe der gravimetrisch erfassbaren Ausbeuten

Die Substrate KS und FKM bringen wegen des hohen Aschegehaltes die höchste Ausbeute an Konvertierungskohle. Diese Substrate haben einen sehr niedrigen Anteil an Kohlenhydraten. Folglich ist der Heizwert der Konvertierungskohle sehr gering und es bildet sich nur sehr wenig Reaktionswasser. Unter der Annahme, dass der Aschegehalt (A) in den ohne Soda behandelten Varianten unveränderlich ist, lässt sich die Massenausbeute der NTK-Kohle Y_{Kohle} nach Gleichung 14 berechnen:

$$Y_{Kohle} = \frac{A_{Substrat}}{A_{Kohle}} \quad (\text{Gl. 14})$$

Gute Übereinstimmung besteht zwischen der auf rechnerisch ermitteltem Wege und der experimentell über die Auswaage gewonnener Ausbeute Y_{Kohle} (siehe Tabelle A-3 im Anhang). Die Varianten FKM und TM zeichnen sich durch eine geringe Wasserausbeute aus. Hier kommt es zur Ausscheidung von Salzkristallen (vorwiegend NH_3HCO_3) im Kühler, wenn nur noch wenig Wasser kondensiert. Ammoniumhydrogencarbonat ist

thermisch nicht beständig und hat eine Sublimationstemperatur von etwa 60 °C. Im Betrieb der Pilotanlage sind die Kondensationskühler immer mit Kondensat umspült und verhindern die Bildung kristalliner Ablagerungen. Häufig kommt es hier aufgrund von Überschreitung der Löslichkeit zum Auskristallisieren von Salzen im abgekühlten Reaktionswasser. Technisch kann man dieses Problem durch stärkere Verdünnung oder Ansäuerung des Reaktionswassers umgehen.

Summarisch ergeben sich aus Ölausbeute, Salzbildung und NKG die Werte: RPK = 42 %; KS = 16 %; FKM = 69 %; SCH = 38 %; TR = 34 % und TM = 42 %. Vergleicht man diese mit den theoretischen Werten aus der Substratanalyse (Summe aus Protein und Rohfettgehalt auf Seite 56), so liegen diese mit der Ausnahme von TR geringer. Dies erklärt sich dadurch, dass die organische Belastung des Reaktionswassers keine Berücksichtigung findet.

Für die Umsetzungen der Varianten mit Sodazugabe kann die Massenbilanz nicht auf die Konvertierungskohle angewendet werden, da Soda nicht als inerter Zuschlagstoff zu betrachten ist. So können zum Beispiel im sauren Milieu Carbonate, analog wie in wässrigen Lösungen, als Kohlendioxid entweichen. Die Untersuchungen des Carbonatgehaltes in den Konvertierungskohlen belegen den Verlust von Carbonaten (siehe Kapitel 5.9).

5.4 Eigenschaften des Konvertierungsöls

5.4.1 Ölausbeute der NTK-Umsetzungen

Erwartungsgemäß haben die Substrate RPK und TM mit mehr als 25 % die höchsten Ölausbeuten. Bei KS kann durch andere Prozessführung in der Kläranlage eine Steigerung der Ölausbeute erreicht werden.

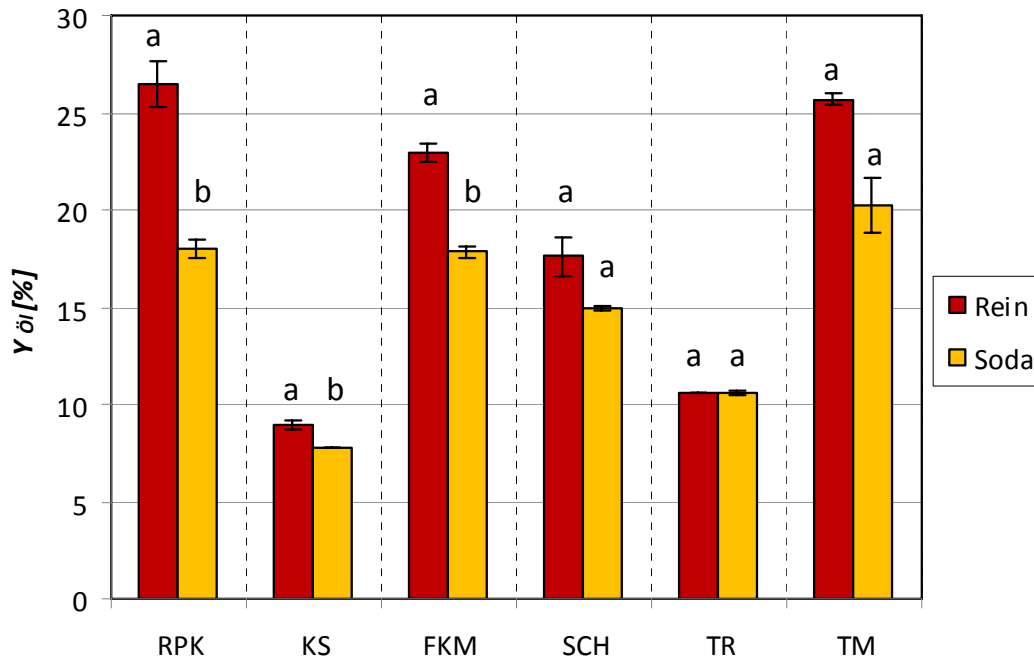


Abb. 11: Vergleich der Ölausbeute Y_{OI} bei Umsetzung mit und ohne Soda als Zuschlagstoff (unterschiedliche Buchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied)

Die Tendenz muss zu weniger stabilisierten aeroben Klärschlämmen gehen. Obendrein lässt sich dadurch eine Reduzierung des Energieinputs im Klärprozess erreichen. Die Ölausbeute des Rapspresskuchens (RPK) steht in Abhängigkeit des Abpressgrades des Pflanzenöls. Eine Verringerung des Abpressgrades von RPK hat eine Erhöhung der Ölausbeute zur Folge. Nur etwa 10 % Ölausbeute ergeben sich aus der Umsetzung von KS und TR. Deutlich sichtbar ist die Abnahme der Ölausbeute bei den Varianten mit Sodazugabe. Eine Ausnahme bildet hier das fast lipidfreie Substrat Trester (TR). Signifikante Unterschiede ergeben sich bei den Umsetzungen aus RPK, KS und FKM. Die höchste Reduzierung der Ölausbeute von über 30 % in der Sodavariante weist Rapspresskuchen (RPK) auf, das Substrat mit dem höchsten Rohfettgehalt. Vermutlich geht die Entfunktionalisierung durch Freisetzung von CO_2 durch Zugabe von Soda bei Fetten und Lipiden am besten voran.

5.4.2 Säurezahl im Konvertierungsöl

Die Säurezahl ist der wichtigste Parameter zur Bewertung der Ölqualität. Die Konvertierung von Fetten und Lipiden geht über die Zerlegung der „Makromoleküle“ in die Grundbausteine Glycerin und Fettsäuren. Die Grundbausteine haben einen Siedepunkt kleiner als 400 °C (z. B. Stearinsäure 370 °C) und können durch Verdampfung und unvollständige Entfunktionalisierung in das Konvertierungsöl gelangen. Dies macht den sauren Charakter des Konvertierungsöls aus. Summarisch erfasst die Säurezahl, auch Neutralisationszahl genannt, diese Eigenschaft. Alle Säurezahlen (SZ) der unbehandelten Substrate liegen über 30 mg KOH/g. Dabei schneiden die Substrate Klärschlamm und Fleischknochenmehl am besten ab. Hier zeigt sich eine Wirkung von *in situ* gebildeten Katalysatoren aufgrund des hohen Aschegehaltes. Manchmal wird die Strategie verfolgt, verschiedene Substrate durch Mischen mit Klärschlamm umsetzen zu können [Stadlbauer 2003a]. Die Säurezahl (SZ) der mit Soda als Zuschlagstoff behandelten Varianten liegt zwischen 10 und 20 mg KOH/g. Die Reduzierung der SZ durch Zugabe von Soda ist bei allen Substraten signifikant unterschiedlich gegenüber der unbehandelten Variante.

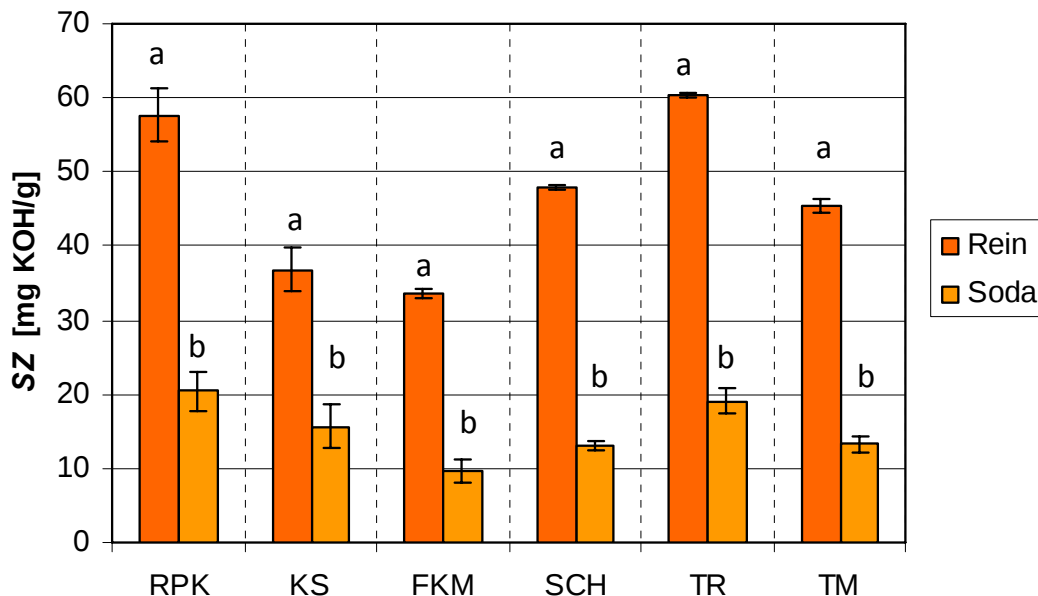


Abb. 12: Säurezahl (SZ) des Konvertierungsöls mit und ohne Zugabe von Soda als Zuschlagstoff (unterschiedliche Buchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied)

Eine weitere Reduktion der Säurezahl kann durch Erhöhung der Kontaktzeit der Schwelgase mit den Feststoffen (katalytisch aktive Masse) erreicht werden. Das Konvertierungsöl aus der Pilotanlage bei der Umsetzung von Tiermehl hat eine *SZ* von 7,6 mg KOH/g. Konstruktiv befindet sich hier die Substrataufgabe ca. 0,8 m unterhalb des Füllstandes des Festbettes. Zusätzlich wird im Schlaufenreaktor frisches Substrat zuerst nach unten befördert. Somit ist ein möglichst langer Kontakt der Schwelgase mit dem Feststoff gewährleistet.

5.4.3 Viskosität des Konvertierungsöls

Polare Gruppen in Kohlenwasserstoffen erhöhen die Viskosität des Konvertierungsöls. So liegt zum Beispiel die Viskosität ν von Heptadecan $< 7 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 40°C und hat eine Schmelztemperatur von 22°C . Die Fettsäure Palmitinsäure hat einen Schmelzpunkt von $61 - 63^\circ\text{C}$ und liegt somit bei 40°C noch in fester Form vor. Daher ist die Messung der Viskosität zur Bewertung der Qualität des Konvertierungsöls geeignet. Als einziges Substrat liefert *TR* ein bei 20°C festes Konvertierungsöl. Die Bestimmung der Viskosität ist bei diesem Substrat erst ab 40°C möglich. Die Konvertierungsöle aus den Laborumsetzungen von unbehandelt umgesetzten Substraten haben eine Viskosität im Bereich von $25 - 40 \text{ mm}^2/\text{s}$ und sind vergleichbar den Pflanzenölen. Im Unterschied zu den Pflanzenölen kommt es bei längerer Lagerung der Konvertierungsöle geringfügig unter Raumtemperatur zum Ausflocken von Inhaltstoffen.

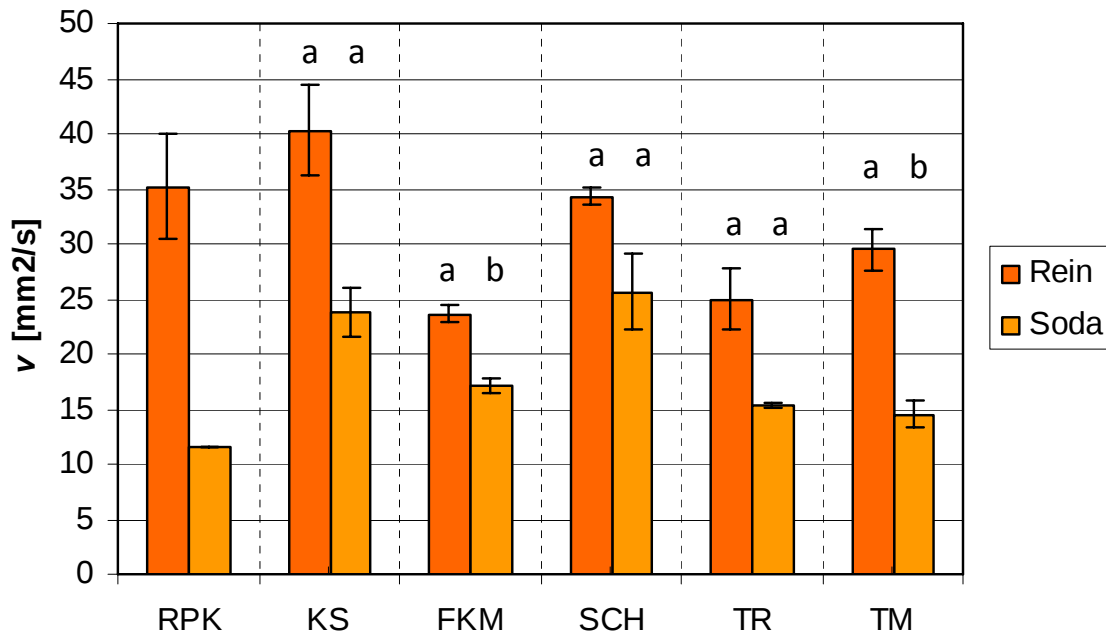


Abb. 13: Kinematische Viskosität des Konvertierungsöls mit und ohne Zugabe von Soda als Einsatzstoff (unterschiedliche Buchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied)

Alle zusammen mit Soda umgesetzten Substrate weisen eine niedrigere Viskosität auf. Die gemessenen Viskositätsunterschiede sind in den Varianten FKM und TM signifikant. Im Gegensatz zu den Proben aus den Varianten ohne Sodazugabe kommt es bei der Lagerung zu keinen Ausflockungen. Durch erhöhten Gas-Feststoffkontakt verringert sich nochmals die Viskosität des Konvertierungsöls aus der Pilotanlage nach Kap. 4.2 im Betrieb mit Tiermehl und Soda auf $\nu = 6,7 \text{ mm}^2/\text{s}$.

5.4.4 Heizwert des Konvertierungsöls

Im Gegensatz zu den üblichen Pyrolyseölen mit einem Wassergehalt $> 20 \text{ }^\circ\text{C}$ haben die Konvertierungsöle aus der Niedertemperaturkonvertierung einen höheren Heizwert (H_u) von 32 - 35 MJ/kg, der vergleichbar mit Pflanzenölen ist. Sauerstoff im Konvertierungsöl entspricht einer Teiloxidation des Brennstoffes. Wenn es zu einer weitergehenden Entfunktionalisierung (z. B. Abspaltung von Sauerstoff) in der NTK-Umsetzung in Gegenwart von Soda kommt, steigt der Heizwert (H_u) wie in Abb. 14 dargestellt.

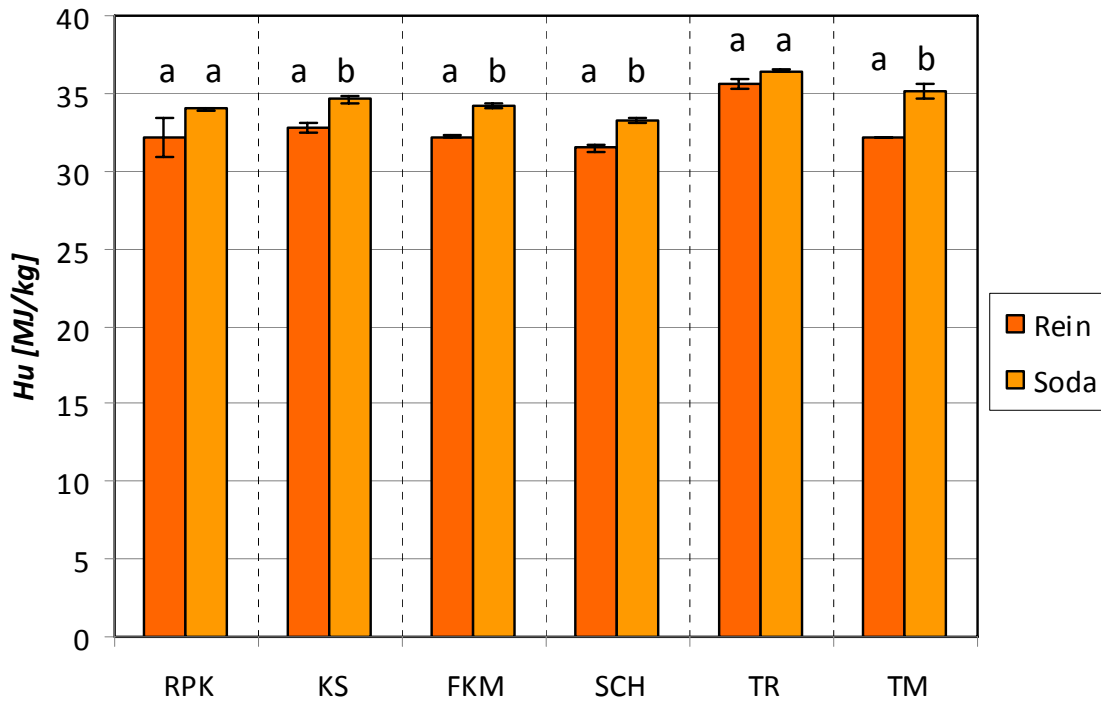


Abb. 14: Heizwert (Hu) des Konvertierungsöls gewonnen aus den einzelnen Substraten (unterschiedliche Buchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied)

Beobachtet wird eine Steigerung des Heizwertes bei allen Substraten. Sie ist bei den Substraten KS, FKM, SCH und TM signifikant unterschiedlich. Bringt man nach Gl. 15 die Bilanzen aus Heizwert und Ölausbeute in Relation, so zeigt sich, dass die Heizwertsteigerungen nicht höher als 10 % sind. Aus den Massenbilanzen ergibt sich aber eine Reduzierung von größer als 15 % mit der Ausnahme von TR. Daher ist nach Gleichung 15 das Verhältnis > 1 (siehe Tab. A-5).

$$\frac{Y_{\text{Rein}} \cdot Hu_{\text{Rein}}}{Y_{\text{Soda}} \cdot Hu_{\text{Soda}}} > 1 \quad (\text{Gl. 15})$$

5.4.5 Wasserausbeute der NTK-Umsetzung

Gemäß der in Kap. 3.1.1 aufgestellten Hypothese muss pro Mol umgesetztes Triglycerid 1,5 mol Wasser verbraucht werden. Somit sollte ein Wasserverbrauch durch Bildung der Differenz der Ausbeuten (Y_{Wasser}) aus der Variante ohne und mit Sodazugabe messbar sein.

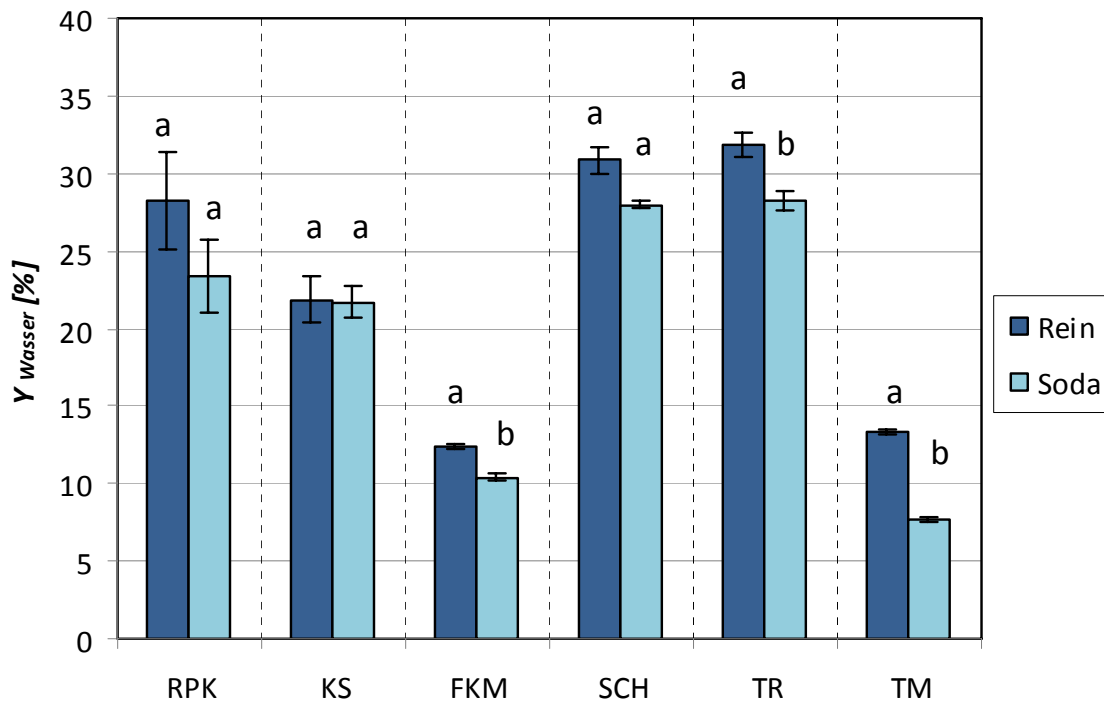


Abb. 15: Vergleich der Wasserausbeute (Y_{Wasser}) bei Umsetzung mit und ohne Soda als Zuschlagstoff (unterschiedliche Buchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied)

Abbildung 15 zeigt, dass die Mittelwerte der Wasserausbeute aus den Varianten mit Sodazugabe bei allen Substraten niedriger sind. Bei den Substraten RPK und KS kommt es zu einer Überlappung der Standardfehler. Die Wasserausbeuten aus den Substraten FKM, TR und TM sind signifikant unterschiedlich in den Varianten mit und ohne Sodazugabe.

Nimmt man an, dass das gesamte Rohfett gemäß der aufgestellten Hypothese konvertiert wird, lässt sich die Differenz aus den beiden Wasserausbeuten (ΔY_{Wasser}) nach folgender Gleichung berechnen:

$$\Delta Y_{Wasser} = E \cdot c_{Fett} \cdot f \cdot \frac{M_{Wasser}}{M_{Fett}} = 400g \cdot c_{Fett} \cdot 1,5 \cdot \frac{18 \frac{g}{mol}}{800 \frac{g}{mol}} \quad (Gl. 16)$$

E : Einwaage NTK; c_{Fett} : Fettgehalt in g/kg; f : Faktor; M_{Fett} : mittlere Molmasse des Fetts in guter Näherung 800 g/mol

In Tab. 13 sind theoretische und experimentelle Werte von ΔY_{Wasser} gegenübergestellt. Experimentell ist ein größerer Wasserverbrauch mit der Ausnahme von Klärschlamm festzustellen.

Tab. 13: Vergleich der Differenz der Wasserausbeute von theoretischem und experimentellen Wert

Substrat	ΔY_{Wasser} [g _{Theor.}]	ΔY_{Wasser} [g _{Exp.}]
RPK	2,3	4,9
KS	0,3	0,2
FKM	1,6	2,0
SCH	0,7	2,9
TR	0,5	3,6
TM	-	5,7

5.4.6 Sauerstoffkonzentration des Konvertierungsöls

Die Konzentration des Sauerstoffes im Konvertierungsöl berechnet sich nach Gleichung 10. Dabei liegt die Annahme zugrunde, dass die Proben aschefrei sind und restliches Wasser als Bestandteil des Konvertierungsöls angesehen wird. Die nach Abb. 16 verbleibende Rest-Sauerstoffkonzentration im Konvertierungsöl beläuft sich in den

Varianten ohne Sodazugabe auf ca. 10 %. Die Sauerstoffkonzentration der Varianten mit Soda als Zuschlagstoff ist bei allen Substraten geringer und liegt bei etwa 2,5 - 6 %. Der Unterschied ist nur bei den Substraten KS und FKM nicht signifikant.

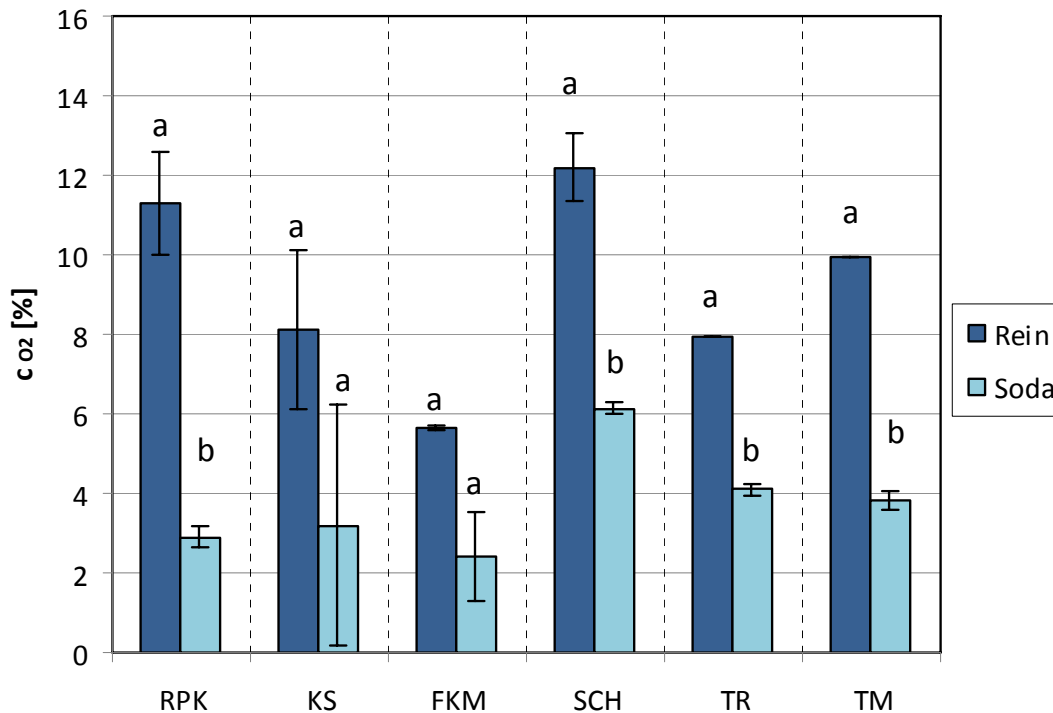


Abb. 16: Vergleich des Sauerstoffkonzentration im Konvertierungsöl bei Umsetzung mit und ohne Soda als Zuschlagstoff (unterschiedliche Buchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied)

5.5 Eigenschaften des Reaktionswassers

Organische Säuren

Ähnlich der Entstehung von Holzessig entstehen im NTK-Prozess kurzkettige Fettsäuren (sogenannte wasserdampf-flüchtige Fettsäuren), die im Reaktionswasser in Lösung gehen. Über die Massenbilanz lässt sich die Ausbeute (Y) der wasserdampf-flüchtigen Fettsäuren bestimmen. Aufgetragen ist Y als Gesamtessigsäure in Abbildung 17. Die Menge der gebildeten organischen Säuren reicht von knapp 2 mg $\text{CH}_3\text{COOH/g}$ Substrat bei der Umsetzung von FKM bis zu 25 mg $\text{CH}_3\text{COOH/g}$ Substrat für TR. Abhängig von der Menge des Reaktionswassers schwanken die Konzentrationen der Gesamt-Essigsäure von

ca. 10 g $\text{CH}_3\text{COOH/L}$ RW für Fleischknochenmehl bis zu 80 g $\text{CH}_3\text{COOH/L}$ RW in der Umsetzung von TR.

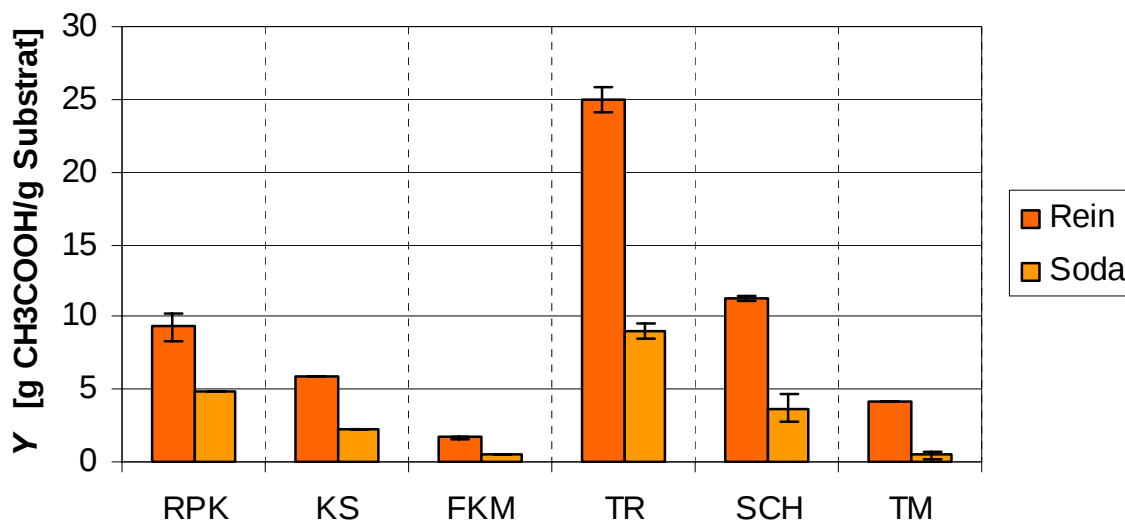


Abb. 17: Bildung von organischen Säuren als Gesamt-Essigsäure in der NTK-Umsetzung

Alle Varianten der Umsetzung mit Soda weisen eine reduzierte Ausbeute (Y) auf. Diese beträgt in den mit Soda durchgeführten Umsetzungen maximal 50 % (bei der Umsetzung von RPK) der ohne Soda umgesetzten Variante.

Unter den wasserdampfgefährlichen Fettsäuren überwiegt die Essigsäure mit einem Massenanteil von etwa 80 %, was die Verwendung des Parameters der Gesamtessigsäure rechtfertigt. Beispielhaft ist im Anhang in Abb. A-14 ein typisches Ionenchromatogramm der wasserdampfgefährlichen Fettsäuren im RW dargestellt.

Stickstoffverbindungen

Der Gesamtstickstoffgehalt im RW schwankt zwischen 30 und 90 mg N/g RW bei den Substraten RPK, SCH und TM (siehe Abb. 18). Da in der Bilanzierung nicht der gesamte aus der Kohle freigesetzte Stickstoff im Reaktionswasser gebunden wird (Salzbildung im Kondensationskühler), hat nur das Verhältnis aus Ammonium-Stickstoff gegenüber dem Gesamt-Stickstoff Aussagekraft. Dieses beträgt bei allen untersuchten Substraten über 60 % und kann in den Sodavarianten auf bis zu 80 % für das Substrat TM gesteigert

werden. Somit liegt der überwiegende Teil des Stickstoffs im RW in einer Form vor, in der er durch eine Wasserdampfdestillation oder Strippung abgetrennt werden kann.

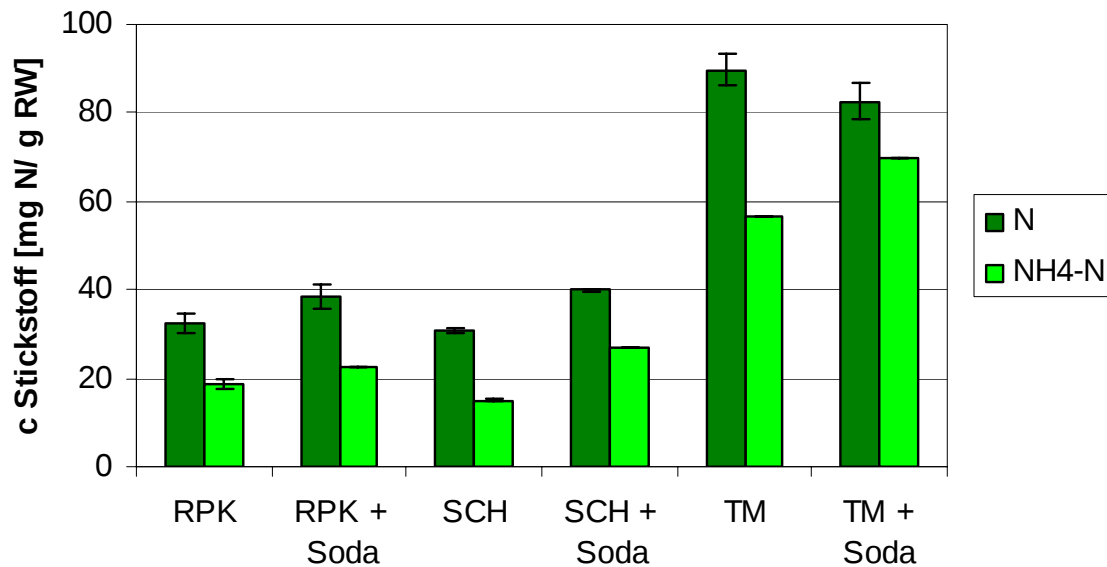


Abb. 18: Konzentration von Stickstoff und Ammonium-Stickstoff im RW

5.6 Immediatanalyse (Kurzanalyse) der Konvertierungskohle

Zur Klassifizierung der Konvertierungskohlen hilft ein Vergleich mit Kohle aus anderen Quellen. Ein breites Spektrum an spezifischen Eigenschaften bieten die folgenden Referenzkohlen:

Prosper

Deutsche Steinkohle aus der Mine Prosper im Ruhrgebiet

Cerrejon

Kolumbianische Steinkohle aus der Mine Cerrejon

Holzkohle

Handelsübliche Holzkohle zum Grillen aus dem Holzkohlewerk Lüneburg

Braunkohlenkoks BRK

Braunkohlenkoks aus der Kokerei Rheinberg

Steinkohlenbrikett

Handelsüblicher Steinkohlenbrikett für den Hausbrand

Tab. 14: Zusammenstellung der Immediatanalyse der NTK- sowie Referenzkohlen (bezogen auf wasserfreie Kohle)

	Feuchte	Aschegehalt	Flüchtige A.
	(af) [g/100 g]	(wf) [g/100 g]	(waf) [g/100 g]
RPK	2,0	17,0	32,0
RPK + Soda	3,0	24,2	38,1
KS	1,0	68,2	69,3
KS + Soda	0,2	67,7	72,6
FKM	0,8	62,5	50,3
FKM+Soda	1,0	64,6	64,6
SCH	1,4	16,9	34,0
SCH + Soda	5,5	27,7	47,9
SCH + HA	1,9	36,9	46,6
TR	2,7	5,7	28,1
TR + Soda	2,5	13,8	31,2
TM	0,0	53,4	35,5
TM + Soda	0,8	55,1	56,9
TM + HA	0,0	57,7	51,8
Prosper	1,0	7,3	32,1
Cerrejon	2,7	6,1	41,3
Holzkohle	3,8	1,8	13,8
BRK	1,8	3,8	56,4
Brikett	2,1	10,3	6,1
PetCoke	1,4	0,3	9,4
Aktivkohle	2,8	1,5	5,0

Petrolkoks

Petrolkoks zum Einsatz als Sekundärbrennstoff im Zementwerk der Firma
CEMEX Huichapan, Mexiko

Aktivkohle

Handelsübliche Aktivkohle der Fa. Merck

Der Feuchtegehalt der Konvertierungskohlen, bestimmt nach DIN 51718 im Trockenschrank bei 105 °C, liegt mit der Ausnahme der Kohle aus SCH+Soda unter 3 % (siehe Tab. 14). Die thermogravimetrische Bestimmung im Inertgasstrom N₂ bringt geringfügig höhere Werte. Beispielhaft ergibt die TG-Analyse nach Abb. 19 einen Feuchtegehalt von 3,55 % für SCH+Soda. Die Konvertierungskohlen zeichnen sich durch einen höheren Aschegehalt aus. Schwankungen treten von 5,7 % im Falle von TR bis 68 % für KS auf. Durchliefe das Soda in der Niedertemperaturkonvertierung keine Stoffumwandlung, wäre der Aschegehalt von Varianten mit Sodazugabe entsprechend der Ausbeute Y_{Kohle} und Aschegehalt A um 35 g Soda (entsprechen 8 % Soda bei einer Substrateinwaage von 400 g) erhöht. In allen NTK-Kohlen mit der Ausnahme des Substrates *SCH* beträgt die Zunahme des Aschegehaltes weniger als 40 % des fiktiven Wertes. Im Falle für *SCH* erhöht sich der Aschegehalt der Soda-Variante um 63 % des fiktiven Wertes. Sinnvoll ist es, den Gehalt an flüchtigen Anteilen auf den wasser- und aschefreien Zustand (waf) zu beziehen (Tab. 14). Die NTK-Kohlen aus den Substraten TR, TR+Soda, RPK, RPK+Soda und SCH haben einen Gehalt an flüchtigen Anteilen < 40 % (waf). Dies gilt als ein Qualitätsmerkmal für die Steinkohle.

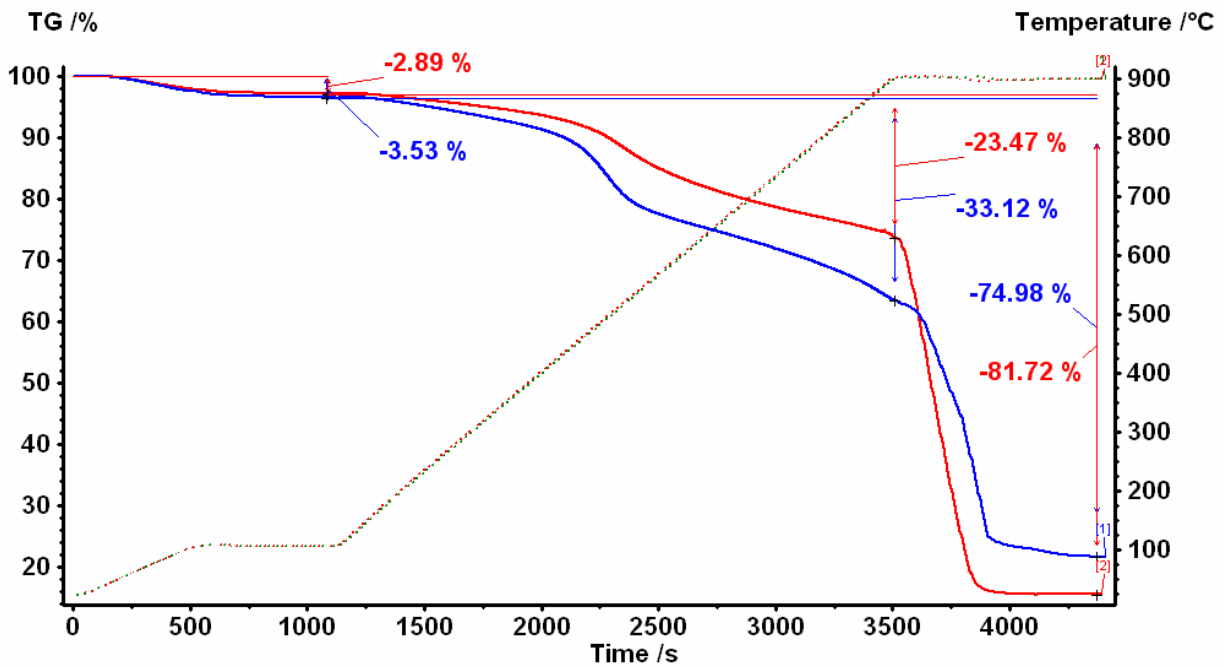


Abb. 19: Thermogravimetrische Aufnahme der Immediatanalyse von NTK-Kohle aus RPK (blau) und RPK+Soda (rot)

Deutliche Abweichungen bestehen in den Immediatanalysen nach DIN 51718, DIN 51719 und DIN 51720 zu den durchgeführten thermogravimetrischen Untersuchungen nach Mayoral und Warne [Mayoral 2001 und Warne 1995]⁴. Tabelle A-38 im Anhang gibt Auskunft über die durchgeführten Vergleichsmessungen.

⁴ Zum einen geschieht die Trocknung im Inertgasstrom mit N₂, wo eine höhere Desorptionsrate zu erwarten ist. Die Erfassung des Gewichtsverlustes erfolgt online. Zum anderen entspricht der eingestellte Temperaturgradient sicherlich nicht den Bedingungen im Quarzglasiegel. Weiterhin entspricht die Veraschungstemperatur in der TG von 900 °C nicht derer von 815 °C nach DIN 51719.

5.7 Weiterführende Analyse der Konvertierungskohle

Mit der weiterführenden Analyse lassen sich andere wichtige brennstofftechnische Eigenschaften bestimmen. Die Kenntnis über die Elemente CHNS bildet die Basis der Verbrennungsrechnung. Näherungsweise ist die Bestimmung des Heizwertes ohne Benutzung des Kalorimeters möglich. Wegen des hohen Ascheanteils ist der Kohlenstoffgehalt in der Konvertierungskohle mit Ausnahme von TR unterhalb aller Referenzkohlen.

Tab. 15: Zusammenstellung der Konzentration von C,H,N,S und P der NTK-Kohle (wf)

	C [g/100 g]	H [g/100 g]	N [g/100 g]	S [g/100 g]	P [g/100 g]
RPK	67,0	3,9	7,2	0,2	2,9
RPK + Soda	59,3	3,9	5,6	0,2	2,4
KS	20,5	0,7	2,7	0,5	2,7
KS + Soda	19,4	0,6	2,0	0,6	2,6
FKM	25,4	1,9	4,5	0,0	11,2
FKM+Soda	25,2	1,8	3,4	0,1	10,3
SCH	64,6	3,5	7,6	1,6	2,1
SCH + Soda	55,9	3,8	5,2	1,4	1,9
SCH + HA	46,0	2,6	4,8	1,2	1,8
TR	81,3	3,7	1,8	0,0	0,4
TR + Soda	70,0	3,8	1,5	0,0	0,4
TM	32,9	2,3	5,8	0,2	8,3
TM + Soda	32,1	2,6	4,1	0,1	7,2
TM + HA	26,9	2,0	3,9	0,3	5,9
Prosper	79,5	5,0	1,4	0,8	-
Cerrejon	72,6	5,2	1,5	0,7	-
Holzkohle	86,3	2,7	0,5	0,2	-
BRK	86,0	0,4	0,2	0,8	-
Brikett	58,2	5,4	0,7	0,2	-
PetCoke	88,4	4,1	1,5	4,3	-
Aktivkohle	92,6	1,1	0,2	0,0	-

Je nach Substrat treten in der NTK-Kohle Schwankungen der Kohlenstoffkonzentration von 19,4 % für KS+Soda bis 81,3 % für TR auf. Auffällig ist der niedrige Wasserstoffgehalt in den NTK-Kohlen aus KS von 0,7 % und FKM von 1,9 %. Die Referenzkohlen, die im Herstellungsprozess eine erhöhte Temperatur durchliefen, weisen ebenfalls einen niedrigen Wasserstoffgehalt auf. Darunter fallen BRK, Holzkohle und Aktivkohle.

Eine erhöhte Stickstoffkonzentration in der NTK-Kohle haben die Substrate RPK, KS, SCH, FKM und TM. Die Bedingungen der Niedertemperaturkonvertierung sind für eine vollständige Entfunktionalisierung des Stickstoffs hin zu gasförmigen NH_3 nicht ausreichend. Betroffen davon sind also proteinreiche Substrate wie z. B. Biomasse, Fleisch und Pflanzensamen. Gegenüber den Referenzkohlen Prosper, Cerrejon, BRK und Petrolkoks ist der Schwefelgehalt in den NTK-Kohlen mit der Ausnahme von SCH reduziert.

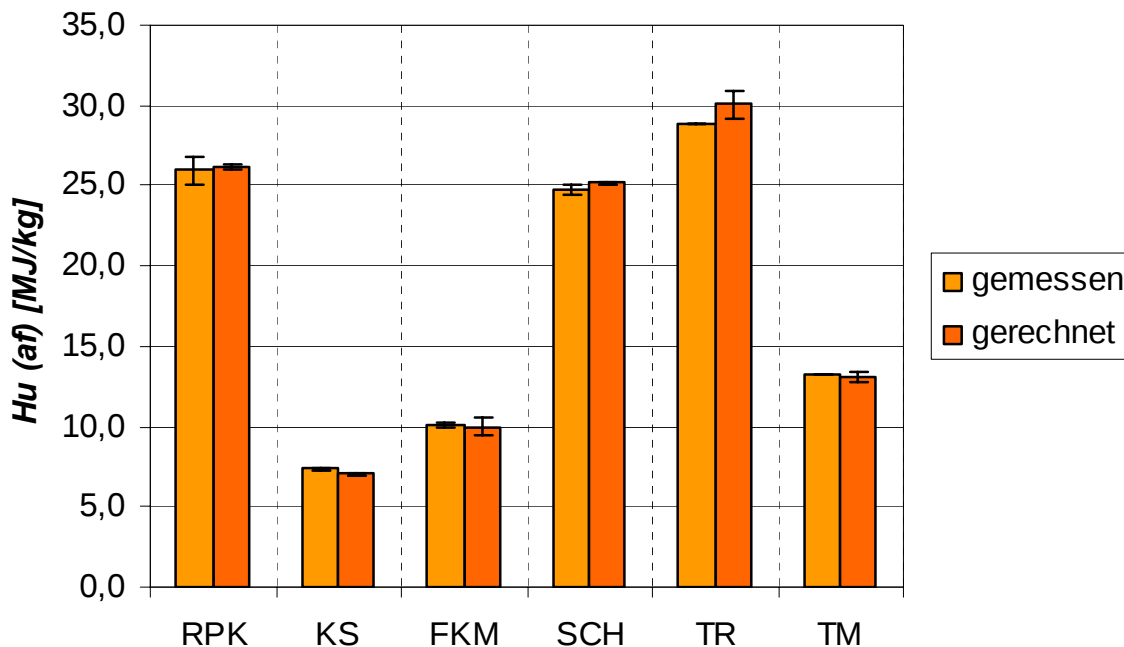


Abb. 20: Heizwert (H_u) im Analysenzustand der jeweiligen Konvertierungskohlen in der Variante ohne Sodazugabe ermittelt nach der rechnerischen Methode und dem Messwert des Kalorimeters

Die im Kalorimeter ermittelten und nach Boie berechneten Heizwerte haben eine gute Übereinstimmung, wie Abb. 20 veranschaulicht [Brandt 1991]. Abweichungen betragen

für RPK 1 %, KS 5 %, FKM 2 %, SCH 2 %, TR 4 % und TM 2 %. Die Referenzkohlen haben eine maximale Abweichung von 1 % zwischen den beiden Methoden der Heizwertbestimmung von Kohle.

5.8 Phosphor in der Konvertierungskohle

5.8.1 Löslichkeit der *ortho*-Phosphate mit Wasser und organischen Säuren

Rapspresskuchen (RPK)

Durch den Massenverlust des Festproduktes kommt es in der NTK zu einer Aufkonzentrierung von Phosphaten. Im Falle von RPK kann dieser knapp 3 % betragen. Das Referenzprodukt Thomasphosphat (TP) hat mit 5,6 % Phosphor annähernd die doppelte Phosphorkonzentration. Abb. 21 vergleicht die Phosphatlöslichkeit der NTK-Kohle aus RPK in den Varianten mit und ohne Sodazugabe mit TP. Die Löslichkeit der Phosphate in der NTK-Kohle ist mit nur 6 % der Gesamt-P-Konzentration bei Extraktion mit organischen Säuren sehr gering. Die Wasserlöslichkeit ist vergleichbar mit TP

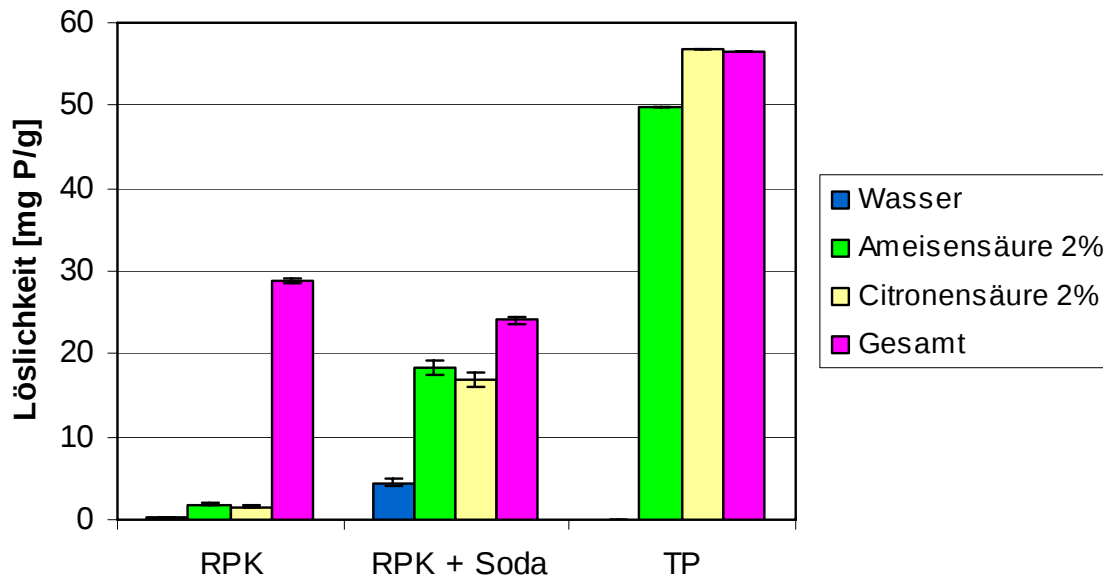


Abb. 21: P-Löslichkeit der NTK-Kohle aus Rapspresskuchen RPK der Varianten mit und ohne Soda im Vergleich zu Thomasphosphat TP

nahezu null. Eine wesentlich bessere Löslichkeit wird in der Variante mit Sodazugabe in der NTK-Umsetzung erzielt. Die Wasserlöslichkeit beläuft sich mit 4,5 mg P/g auf 6,5 %. Mit zweiprozentiger Ameisensäure und Citronensäure steigt die Löslichkeiten auf 18,4 mg P/g (77 %) sowie 16,9 mg P/g (70 %). Die Extraktion aus NTK-Kohle von RPK mit Ameisensäure ist geringfügig effektiver als die Extraktion mit Citronensäure.

Schlempe (SCH)

Die Löslichkeit der Schlempe (SCH) verhält sich ähnlich den Ergebnissen der Extraktionen von Konvertierungskohle aus RPK. Abbildung 22 deckt auf, dass eine geringe Wasserlöslichkeit der Phosphate aus NTK-Kohle von SCH vorhanden ist. Diese beträgt 0,66 g P/g und entspricht 3 %, bezogen auf den Gesamt-P-Gehalt in der NTK-Kohle. Die Wasserlöslichkeit der Variante mit Sodazugabe ist mit 42 % die höchste der im Versuchsprogramm durchgeführten Extraktionen. Bei Verwendung des Sodaersatzes Holzasche erfolgt keine Steigerung der Wasserlöslichkeit. Die Steigerung der Phosphatlöslichkeit in der HA-Variante ist bei durchgeführten Extraktionen mit Ameisen- oder Citronensäure messbar.

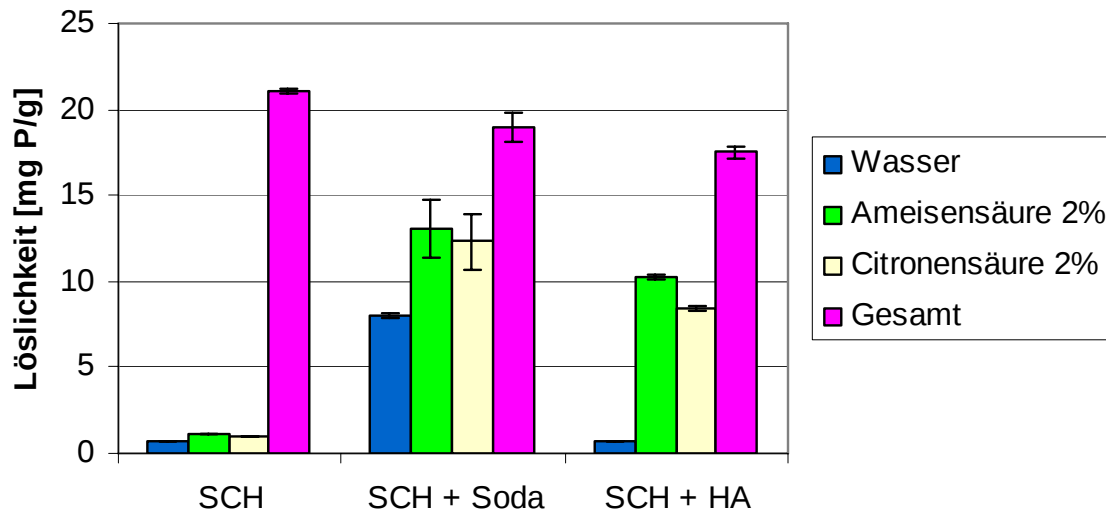


Abb. 22: P-Löslichkeit der NTK-Kohle aus Schlempe (SCH) der Varianten mit und ohne Soda sowie Holzasche (HA) als Zuschlagstoff

Auch bei der Extraktion von NTK-Kohle aus SCH ist der Extraktionsgrad bei der Anwendung von Ameisensäure geringfügig größer als bei Citronensäure. Durch die Beimischung von HA in das Substrat vor der NTK-Umsetzung kommt es zu einem Fremdeintrag von Phosphaten, der in Tabelle 16 wiedergegeben ist.

Tab. 16: Fremdeintrag von Phosphat in die NTK-Kohle von SCH durch Anwendung von HA als Zuschlagstoff

Zuschlagstoff	Carbonatgehalt [%]	Phosphatgehalt [%]	Fremdeintrag [%]
HA	37,8	0,96	14,7

Dabei ist unter dem Fremdeintrag die Menge an Phosphaten zu verstehen, die sich durch die Holzasche mit einer P-Konzentration von 0,96 % nun zusätzlich in der NTK-Kohle befindet. Da die Konzentration der Asche geringer ist als in der reinen NTK-Kohle, kommt es zu einer Verdünnung der Phosphorkonzentration in der NTK-Kohle.

Fleischknochenmehl (FKM)

Die Kohle aus FKM hat mit 10,4 % die höchste P-Konzentration aller untersuchten Kohlen. Die Löslichkeiten der Phosphate in organischen Säuren weisen keine Unterschiede zwischen den beiden Varianten auf und liegen im Bereich von 82 bis 100 %. Die Extraktion mit Ameisensäure ist sichtbar effektiver als mit Citronensäure (Abb. 23). Bei der Extraktion mit Wasser kommt es zu einem signifikanten Unterschied der beiden Varianten. Er erreicht in der Variante mit Sodazugabe den Wert von 9 mg P/g (9,6 %).

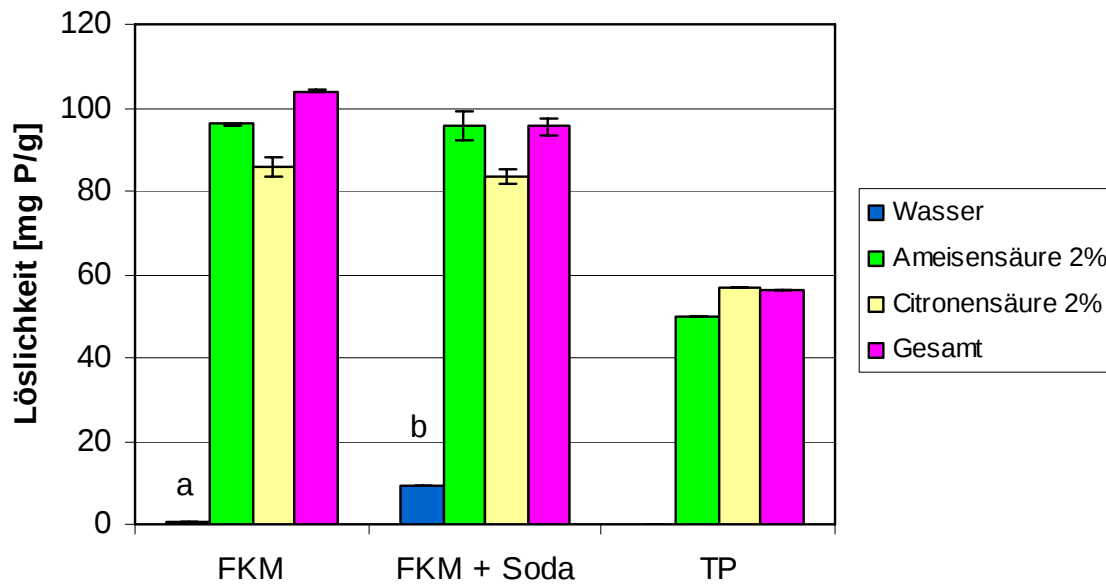


Abb. 23: P-Löslichkeit der NTK-Kohle aus Fleischknochenmehl (FKM) der Varianten mit und ohne Soda im Vergleich zu Thomasphosphat (TP) (unterschiedliche Buchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied)

Klärschlamm (KS)

Die Gesamt-Phosphorkonzentration im Klärschlamm liegt mit 2,7 % nur geringfügig unter dem der Konzentration von RPK. Die Wasserlöslichkeit der beiden Varianten weist keinen signifikanten Unterschied auf. Er ist mit 6 % geringer als bei den anderen Substraten. In den Versuchen aus den Laborumsetzungen ist die Ameisensäurelöslichkeit aus Abb. 24 ersichtlich effektiver als die mit Citronensäure. Im Gegensatz dazu ist bei dem Vergleichsprodukt (NTK-Kohle aus einer Pilotanlage) die Citronensäurelöslichkeit mit 65 % um ein Vielfaches höher als die Ameisensäurelöslichkeit mit 20 %.

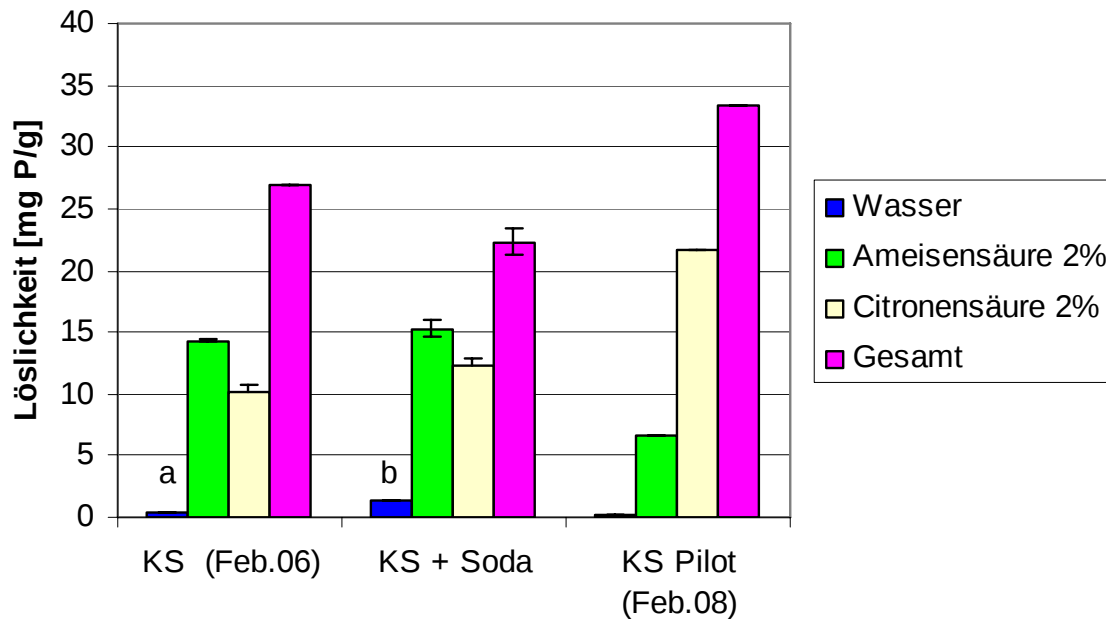


Abb. 24: P-Löslichkeit der NTK-Kohle aus Klärschlamm (KS) der Varianten mit und ohne Soda im Vergleich NTK-Kohle aus Umsetzungen von Klärschlamm in der Pilotanlage

Im Zuge der Modernisierung der Kläranlage in Mintraching wird nunmehr eine Phosphatfällung betrieben. Daher rührt der höhere Gesamt-P-Gehalt in der NTK-Kohle. Durch den Einsatz von Eisen(III)Chlorid als Fällungsmittel steigt der Eisengehalt von 2,5 % (NTK-Kohle Februar 06) auf 6.1 % (NTK-Kohle Februar 08) an. Die Citronensäure liegt durch die Komplexbildung mit Eisenionen bei der Extraktion von Eisenphosphaten im Vorteil.

5.8.2 Polyphosphate in der Konvertierungskohle

Die sehr geringe Löslichkeit der Phosphate in den NTK-Kohlen mit organischem Phosphor im Ausgangssubstrat lässt vermuten, dass Phosphate in anderer Form in Lösung gehen können. Aus dem wässrigen Extrakt können die Anionen mittels Ionenchromatographie aufgetrennt und detektiert werden. Die verwendete Säule erlaubt den Nachweis von Phosphit (PO_3^-). Jedoch ist keines im wässrigen Extrakt vorhanden (siehe Anhang Abb. A-15). Wenn Polyphosphate in Lösung gehen, werden diese mit den photometrischen Bestimmungsmethoden nicht erfasst, da nur PO_4^- -Ionen den Farbkomplex bilden können. Wie allgemein üblich kann das Gesamtphosphat durch vorhergehende Oxidation der Phosphate in *ortho*-Phosphat bestimmt werden [Torres-

Dorante 2004]. Einen Vergleich der prozentualen P-Löslichkeit von Extrakten mit nachträglich oxidierten Extrakten von RPK zeigt Abbildung 25. In den Extrakten mit organischen Säuren ist die Gesamt-Phosphat-Konzentration mindestens um den Faktor 2 höher als das *ortho*-Phosphat.

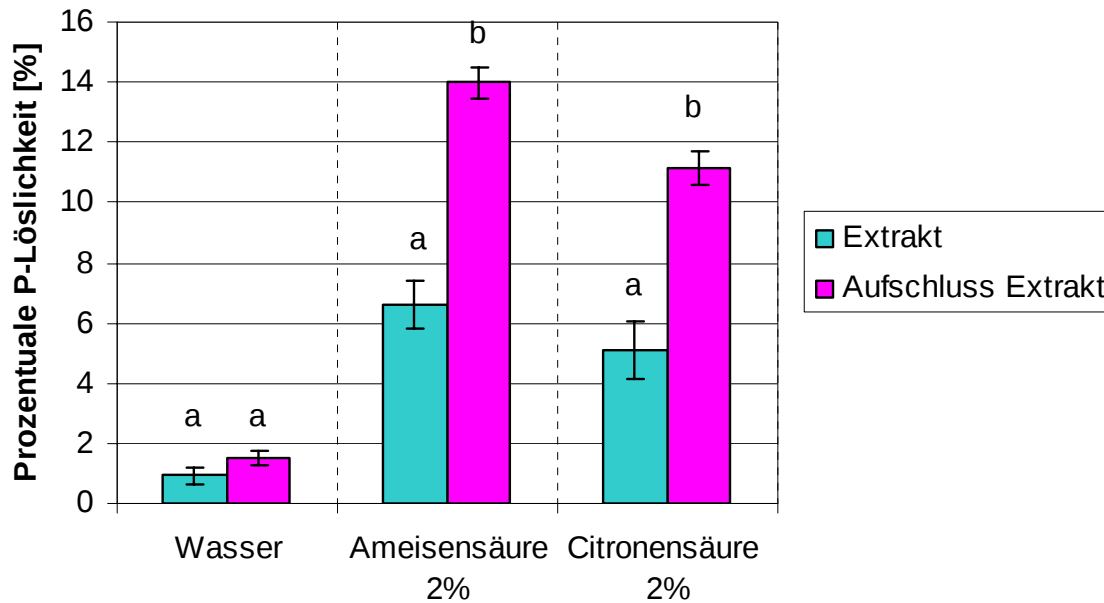


Abb. 25: P-Löslichkeit der NTK-Kohle aus RPK. *ortho*-Phosphat und andere Phosphate (nachgewiesen durch Aufschluss des Extraktes) bezogen auf die Gesamt-P-Konzentration (unterschiedliche Buchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied)

Die gewonnenen Ergebnisse zeigen für alle Extrakte mit organischen Säuren signifikante Unterschiede zwischen Gesamt-Phosphat und *ortho*-Phosphat. Im wässrigen Extrakt ist der Unterschied statistisch nicht gesichert.

Dieselbe Untersuchung an der NTK-Kohle aus SCH ergibt ein Verhältnis von 3 aus Gesamt-Phosphat und *ortho*-Phosphat. Hierbei treten in allen drei Extrakten signifikante Unterschiede auf (Tab. A-19).

Insgesamt können im Falle von RPK nur max. 15 % und im Falle von SCH max. 28 % in den Extrakten gelöst werden. Das in der NTK-Kohle verbleibende Polyphosphat ist daher als schwerlöslich einzustufen.

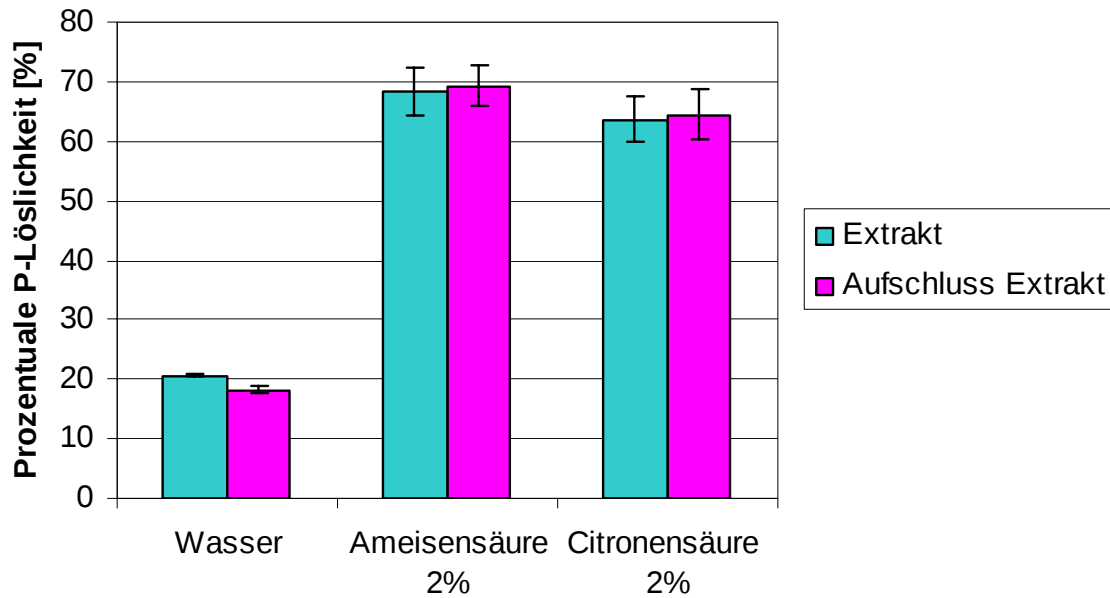


Abb. 26: P-Löslichkeit der NTK-Kohle aus RPK+Soda. *ortho*-Phosphat und andere Phosphate (nachgewiesen durch Aufschluss des Extraktes) bezogen auf die Gesamt-P-Konzentration

Werden die Extrakte von den mit Soda behandelten Varianten aus RPK und SCH nachträglich oxidiert, stellt sich heraus, dass in diesen Lösungen keine Polyphosphate mehr in Lösung gehen. Beispielhaft ist dieses Verhalten an RPK+Soda in Abb. 26 dargestellt. Deutlich ist zu sehen, dass die ermittelte Gesamt-P-Konzentration dem der *ortho*-Phosphatkonzentration entspricht.

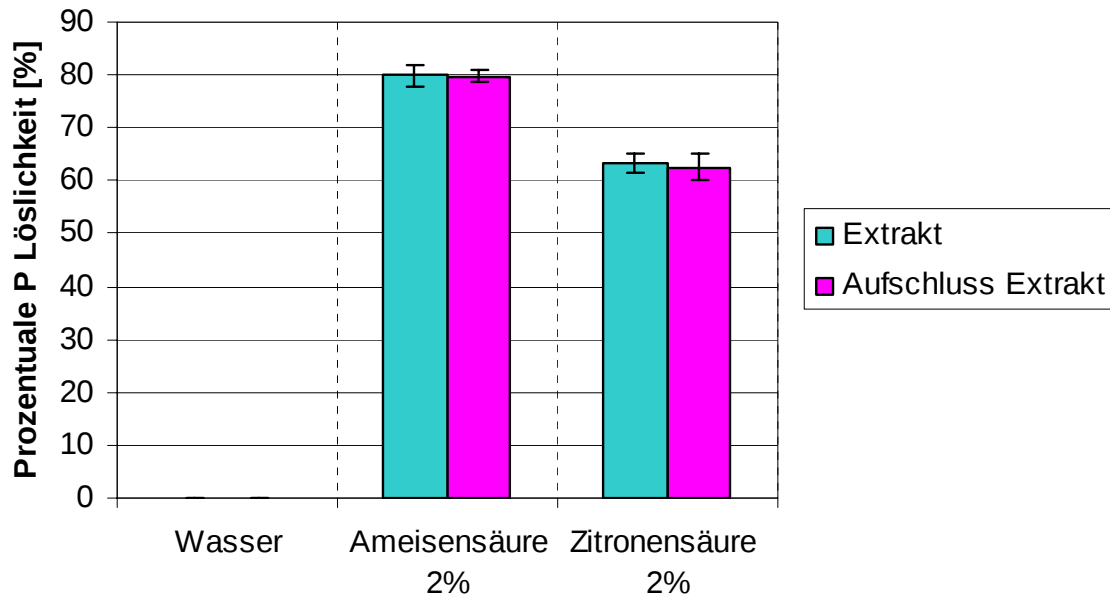


Abb. 27: P-Löslichkeit der NTK-Kohle aus Tiermehl (TM). *ortho*-Phosphat und andere Phosphate (nachgewiesen durch Aufschluss des Extraktes) bezogen auf die Gesamt-P-Konzentration

Die Untersuchung von NTK-Kohle aus TM in Abb. 27 gibt keinerlei Hinweise auf die Präsenz von Polyphosphaten.

5.9 Carbonate in der Konvertierungskohle

Die Carbonatbestimmung in den Konvertierungskohlen gibt einen Hinweis auf den Verbleib der durch Zugabe von Soda zugeführten Carbonate. So stellt sich heraus, dass in den Konvertierungskohlen aus KS und FKM auch in den Varianten ohne Sodazugabe 9,0 % bzw. 3,6 % Carbonat ist (siehe Abb. 28). Dieser Wert ist als Calciumcarbonatäquivalent zu verstehen. In Kohlen aus den Substraten RPK, SCH und TR sind Carbonate nur in Spuren vorhanden.

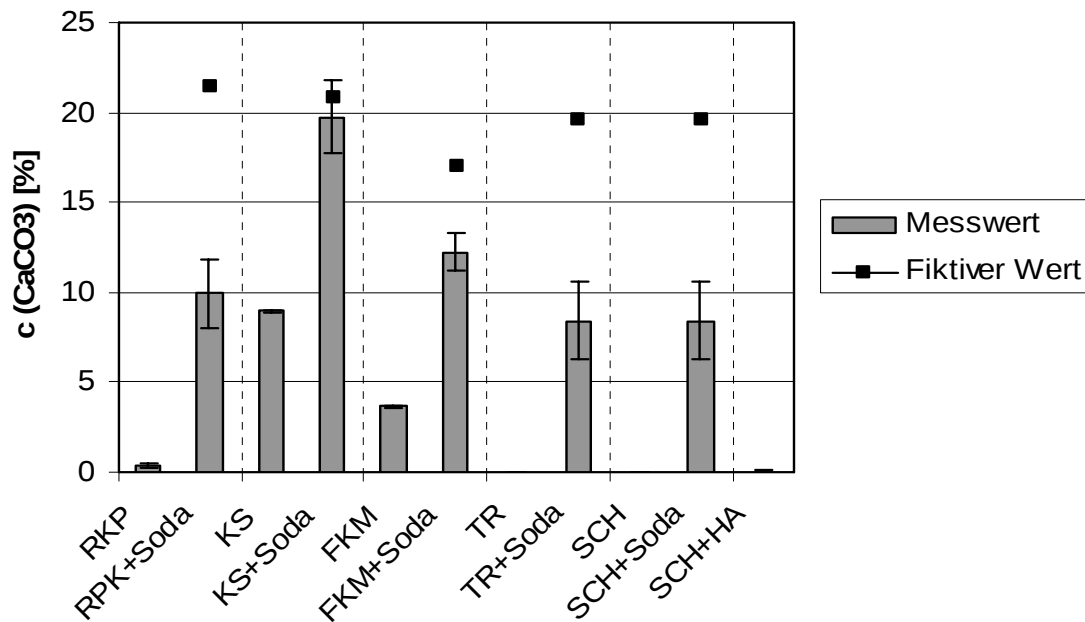


Abb. 28: Carbonatgehalt in den NTK-Kohlen bei Umsetzung mit und ohne Soda und der daraus ermitteltem fiktiven Gehalt an Carbonaten

Unter der Annahme, dass zugegebenes Soda in der NTK-Umsetzung unberührt verbleibt und zuzüglich des aus der NTK-Umsetzung ohne Soda vorhandenen Carbonatgehalt addiert, ergibt sich ein fiktiver Carbonatgehalt. Dieser ist zu den Messwerten an Calciumcarbonaten in Abb. 28 aufgetragen. Die Umsetzungen von RPK, TR und SCH mit Soda führen zu Carbonatgehalten, die maximal der Hälfte des fiktiven Wertes entsprechen. In der Kohle aus FKM der Sodavariante findet sich etwa 70 % des fiktiven Wertes an Calciumcarbonaten. Das Substrat KS der Sodavariante liefert eine NTK-Kohle mit einem Carbonatgehalt, der dem theoretischen Wert entspricht. Es ist anzunehmen, dass Kohlendioxid unter sauren Bedingungen in der NTK freigesetzt werden kann.

5.10 Extraktionsversuche mit Salzsäure

Tabelle 17 zeigt, dass das Lösen der Metalle und des Phosphors aus NTK-Kohle sowie Asche von KS erst im stark sauren Milieu ausgeprägt ist. Bei einem pH-Wert von 3 bis 4 gehen aus Kohle wie Asche bevorzugt Calcium- und Magnesiumionen in Lösung.

Phosphorverbindungen gehen erst mit HCl der Konzentration $c(\text{HCl}) = 1 - 1,5 \text{ mol/L}$ als Extraktionsmittel in Lösung.

Tab. 17: Einwirkung von Salzsäure auf Kohle und Asche aus KS

NTK-Kohle aus Klärschlamm							
pH - Wert	HCL	Ca	Cu	Fe	Mg	P	Zn
-	mol/L	%	%	%	%	%	%
9,51	0,063	0	0	0	2	2	0
7,67	0,013	3	0	0	10	1	0
4,11	0,500	69	0	19	70	11	26
0,74	1,000	108	3	69	105	84	92
0,11	1,500	102	8	74	112	87	77

Klärschlamm verascht (600°C über Nacht)							
pH - Wert	HCL	Ca	Cu	Fe	Mg	P	Zn
-	mol/L	%	%	%	%	%	%
8,31	0,063	12	0	0	20	0	0
6,94	0,013	25	0	0	32	0	0
3,19	0,500	85	32	0	50	2	31
0,90	1,000	100	62	31	86	88	44
0,18	1,500	109	68	45	87	91	52

Hier wird ein pH-Wert in der Schlammung kleiner 1 gemessen. Dabei lösen sich die Phosphate zu über 84 % aus der Kohle und über 88 % aus der Asche im Extraktionsmittel. Insgesamt weisen die Schlammungen der NTK-Kohlen einen höheren pH-Wert als die Aschen auf. Durch den größeren Carbonatgehalt in der NTK-Kohle kann eine Pufferung stattfinden. Auffällig ist, dass nur in der Extraktion von NTK-Kohle eine sehr geringe Menge an Kupfer in Lösung gehen kann. In Untersuchungen zur Verwendung von NTK-Kohle als Aktivkohle findet auch Maurer geringe Löslichkeiten von Kupfer [Maurer 1994]⁵.

⁵ Vermutlich liegt Kupfer in metallischer Form wegen der reduzierenden Atmosphäre in der NTK vor. Ettel weist die Reduktion von Kupfer in thermogravimetrischen Versuchen mit Reinstoffen nach [Ettel 1991].

5.11 Entfernung von Mineralien aus der NTK-Kohle

Eine erhebliche Reduzierung des Aschegehaltes in der NTK-Kohle, die mit Salzsäure $c(\text{HCL}) = 2,5 \text{ mol/L}$ extrahiert und mit destilliertem Wasser gewaschen wird, kann bei den Substraten TM, FKM und RPK erreicht werden. Tabelle 18 vergleicht den Aschegehalt von unbehandelter NTK-Kohle und entmineralisierter Kohle.

Tab. 18: Eigenschaften von entmineralisierter Kohle

NTK-Kohle	Aschegehalt unbehandelt [g / 100 g]	Aschegehalt gereinigt [g / 100 g]	Reduktion [%]
RPK	$17,0 \pm 0,06$	$0,28 \pm 0,068$	98,4
FKM	$62,5 \pm 0,36$	$0,99 \pm 0,054$	98,4
TM	$53,4 \pm 0,42$	$1,96 \pm 0,293$	96,3

5.12 Bodenuntersuchungen

Die Analyse der Bodenproben erfolgt eine Woche nach dem Einmischen der Substanzen in den Boden. In diesen Proben werden *CAL*- und *EUF*- extrahierbares Phosphat sowie der pH-Wert analysiert.

Durch die Applikation der NTK-Kohlen ist ein Anstieg im pH-Wert im Vergleich zur Kontrollvariante zu verzeichnen. Dieser Anstieg ist besonders in den Varianten zu

Tab. 19: pH-Wert des Bodens der Düngervarianten

Phosphat-Dünger	pH-Boden	Phosphat-Dünger	pH-Boden
Kontrolle	7,00	Fleischknochenmehl	7,21
RPK	7,10	MAP - Phosphat	7,21
RPK + Soda	7,66	TP	7,59
KS	7,24	RP	7,12
KS + Soda	7,64	Kohle Pilot	7,06
FKM	7,02		
FKM + Soda	7,05		
Sch	7,05		
Sch + Soda	7,68		
Sch + HA	7,56		

beobachten, bei denen die Konvertierung mit Soda stattfindet. Vergleichsweise niedrig ist die zusätzliche Fracht an puffernden Carbonaten in der NTK-Kohle aus FKM, da die Einwaage der Kohle, wegen des hohen Phosphatgehaltes, vergleichsweise gering ist. Daher haben für das Substrat FKM die zwei Varianten etwa den gleichen pH-Wert.

Infolge der Düngung mit Phosphat in Form der verschiedenen NTK-Kohlen, mit Rohphosphat sowie Thomasphosphat steigt das *CAL*- und *EUf*- extrahierbare Phosphat im Boden deutlich an.

Der Befund zeigt, dass der Zusatz von Soda zur Konvertierung nicht nur die P-Löslichkeit in der NTK-Kohle erhöht, sondern dass durch die Sodazugabe auch ein Anstieg im *CAL*- und *EUf*- extrahierbaren Bodenphosphat zu verzeichnen ist.

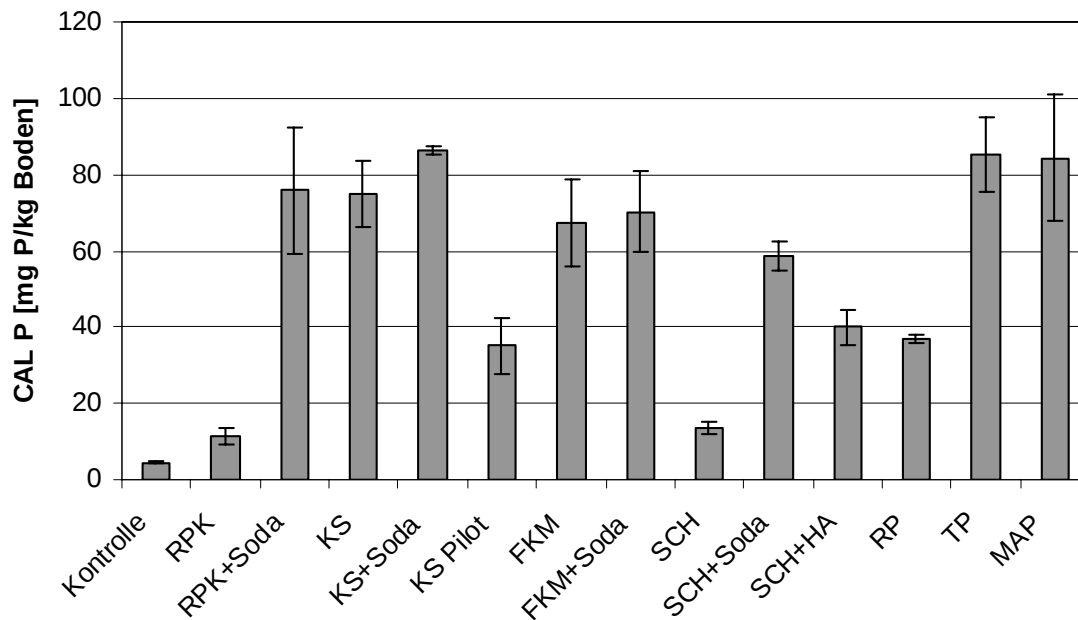


Abb. 29: CAL-P des Bodens aller Varianten

Die *CAL*-Extraktionen von Phosphat in den Böden, gedüngt mit NTK-Kohle aus KS und FKM, erreicht mit mehr als 70 mg P/kg Boden eine weitgehende Erfassung der als Dünger eingebrachten Phosphate. Bei Vernachlässigung der eingebrachten P-Menge durch den Boden entspricht dies einer *CAL*-Löslichkeit von 70 %. Die beiden Substrate RPK und SCH enthalten nur eine geringe Menge an durch *CAL*-Extraktion extrahierbarem Phosphat. Demgegenüber ist in der Variante RPK+Soda mit 75 mg P/kg Boden zu

12 mg P/kg Boden die mit *CAL* extrahierbare Menge wesentlich erhöht. Ähnlich verhält sich SCH+Soda mit 59 mg P/kg Boden zu 13 mg P/kg Boden in der unbehandelten Variante. Beide Ergebnisse der mit Soda behandelten Variante weisen signifikante Unterschiede gegenüber der unbehandelten Variante auf.

Insgesamt ergibt sich folgende Abfolge der *CAL*-Löslichkeiten im Boden:

KS+Soda→TP→MAP→RPK+Soda→KS→FKM+Soda→FKM→SCH+Soda→

SCH+HA→RP→KS Pilot→SCH→RPK→Kontrolle

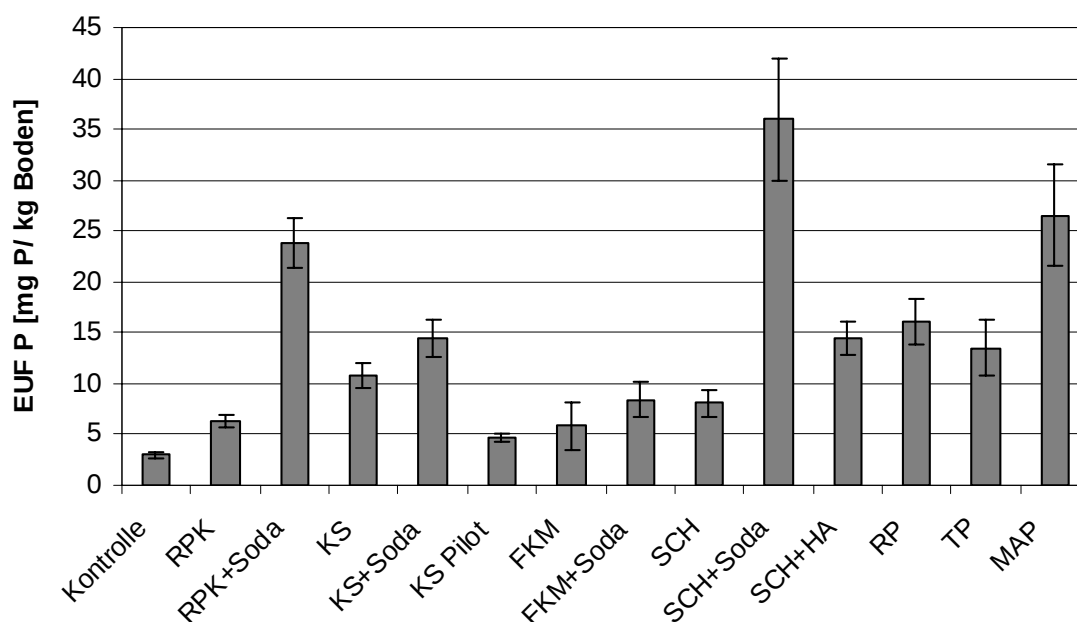


Abb. 30: *EUF*-P des Bodens aller Varianten

Demgegenüber stehen *EUF*-Löslichkeiten mit einer anderen Abfolge (siehe Abb. 30):

SCH+Soda→MAP→RPK+Soda→RP→KS+Soda→SCH+HA→TP→KS→FKM+Soda
→SCH→RPK→FKM→KS Pilot→Kontrolle

Die größte mit der *EUF*-Methode extrahierbare Menge stammt aus der Probe SCH+Soda und beträgt 36 mg P/kg. Mit der *EUF*-Methode kann aus dem Boden, gedüngt mit Rohphosphat, mehr Phosphor extrahiert werden als aus dem mit Thomasphosphat gedüngten. Ein recht ähnliches Extraktionsverhalten wie TP beider Methoden zeigen die Versuche mit MAP, Kohle aus KS+Soda und FKM+Soda mit einem relativ hohen *CAL*-Extraktionsgrad und einem relativ niedrigen *EUF*-Extraktionsgrad. Das Verhältnis aus *CAL* und *EUF* beträgt für MAP 3,2 und ist bei den anderen zuvor genannten Varianten noch größer.

5.13 Gefäßversuch

5.13.1 Trockenmasseertrag

Der Gesamttrockenmasseertrag ergibt sich aus jeweils drei Aufwüchsen im zeitlichen Abstand von 30, 50 und 90 Tagen nach der Aussaat. In der Kontrollvariante geht der Trockenmasseertrag nach dem ersten Schnitt zunehmend zurück. Alle mit Phosphat gedüngten Pflanzen sind der Kontrollvariante im Trockenmasseertrag überlegen und weisen signifikante Unterschiede auf. Die höchsten Erträge werden mit den Düngern MAP, Thomasphosphat und RPK+Soda erreicht. Dabei wird aus Abb. 31 ersichtlich, dass die Erträge aus RPK+Soda und TP vergleichbar sind und keinen signifikanten Unterschied aufweisen. Mit dem RPK+Soda in der Spitzengruppe wird mit allein aus RPK erzeugter Kohle der geringste Trockenmasseertrag aller Dünger mit Ausnahme der Kontrolle erzielt. Dieser Trockenmasseertrag gleicht dem weicherdigen Rohphosphat und es existiert kein signifikanter Unterschied.

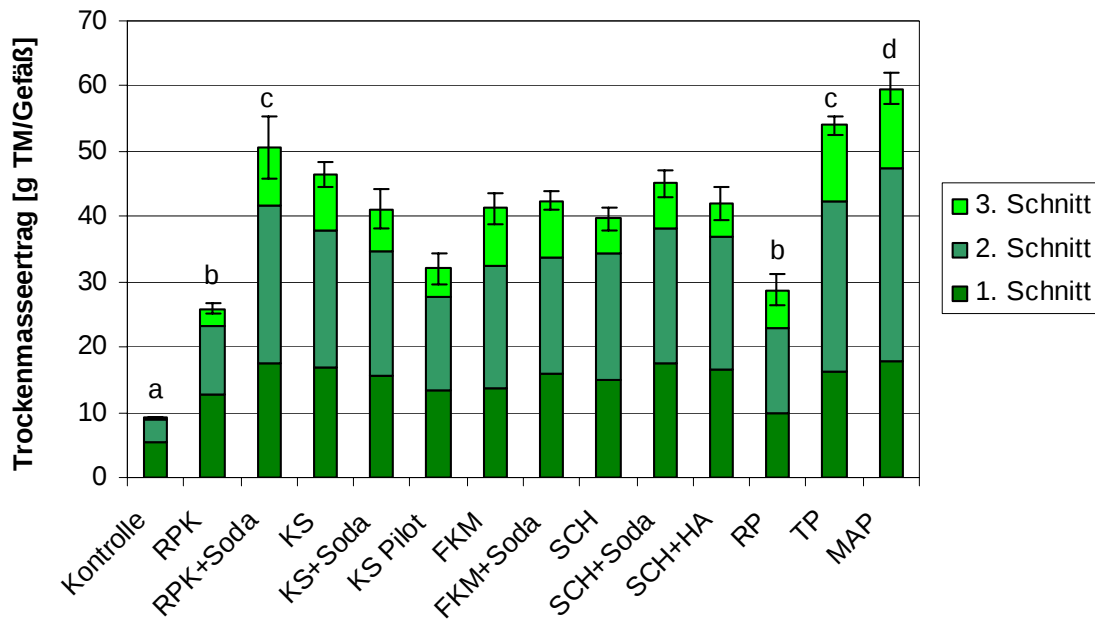


Abb. 31: Trockenmasseertrag von Weidelgras aller drei Aufwüchse in Abhängigkeit der Düngevarianten (unterschiedliche Buchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied)

Insgesamt ergibt sich folgende Abfolge der Trockenmasseerträge nach drei Schnitten:

MAP→TP→RPK+Soda→KS→SCH+Soda→FKM+Soda→FKM→SCH+HA→

KS+Soda→SCH→KS Pilot→RP→RPK→Kontrolle

Nach drei Aufwüchsen sind die Trockenmasseerträge von NTK-Kohlen umgesetzt mit Soda mit der Ausnahme des Substrates KS höher als diejenigen ohne Sodazugabe bei der Umsetzung (siehe Abbildung 32). Signifikante Unterschiede treten für RPK, KS und SCH auf. Betrachtet man den Verlauf über die einzelnen Schnitte, ist dieses Verhalten analog. Lediglich im Falle von FKM scheint die mit Soda umgesetzte Kohle nur im ersten und zweiten Schnitt Vorteile zu haben.

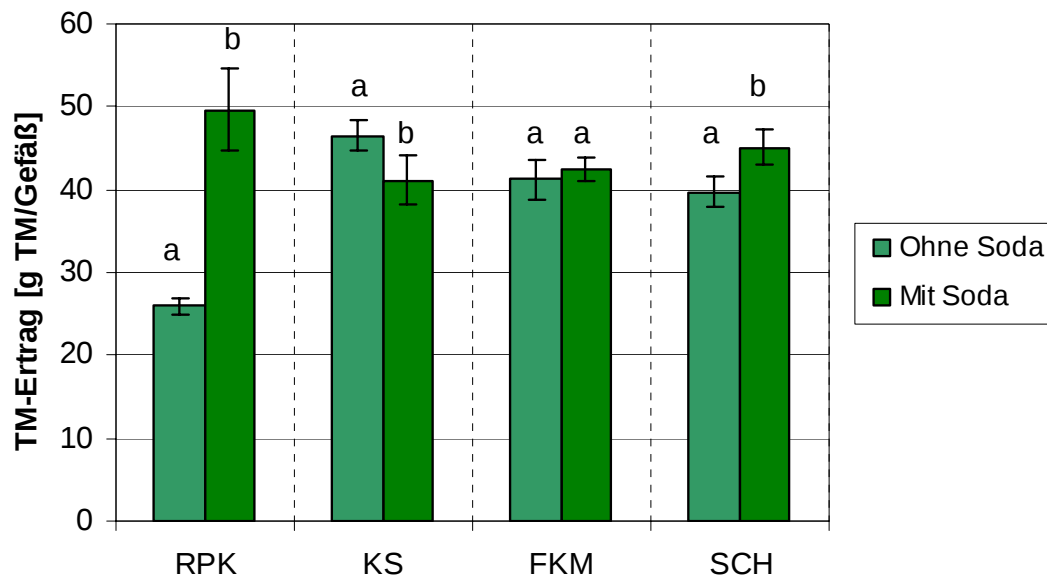


Abb. 32: Trockenmasseerträge nach drei Aufwüchsen aller Substrate in den Varianten mit und ohne Sodazugabe (unterschiedliche Buchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied)

Von den in Bezug auf Klärschlamm gewonnenen Substraten hat das Ammoniummagnesiumphosphat höhere TM-Erträge als Substrate aus der NTK-Kohle. Die drei NTK-Kohlen aus Klärschlamm (KS, KS+Soda und KS Pilot) erreichen unterschiedliche TM-Erträge.

5.13.2 P-Konzentration im Spross des Weidelgrases

Die Phosphorkonzentration im Spross des Weidelgrases ist absteigend bei P-Düngung mit RPK+Soda, KS+Soda, SCH+Soda, MAP und TP in der Sequenz der einzelnen Aufwüchse. Eine aufsteigende Phosphorkonzentration verzeichnen die angewendeten P-Dünger FKM+Soda, FKM und RP. Signifikante Unterschiede der P-Konzentration im Spross vom ersten Aufwuchs, verglichen mit dem dritten Schnitt, verdeutlicht Abb. 33. Nur die Applikation von Kohle aus RPK+Soda und SCH+Soda führt zu einer ausreichenden P-Versorgung im Weidelgras.

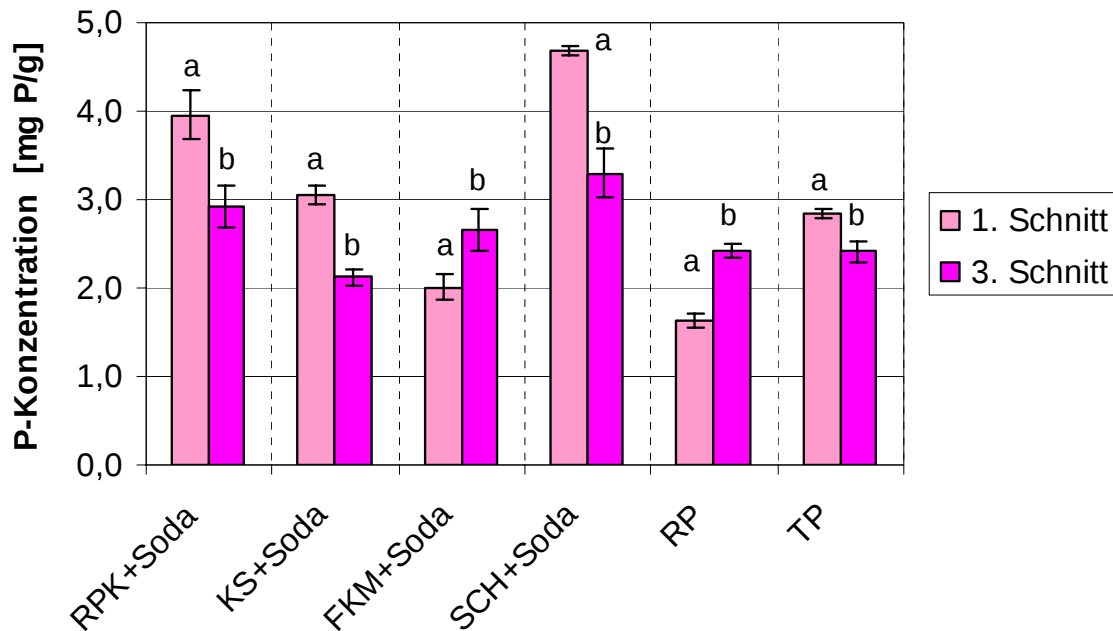


Abb. 33: P-Konzentration im Spross mit Düngung aller NTK-Kohlen im Vergleich zu RP und TP (unterschiedliche Buchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied)

Sogar MAP liegt mit einer Konzentration von 3,42 mg /g TM gering unter dem optimalen Konzentrationsbereich von 3,5 - 5 mg P/g TM bei Blühbeginn gemäß Bergmann [Bergmann 1988]. Zum ersten Schnitt befand sich das Weidelgras noch nicht im Stadium des Blühens. Nachfolgend zum 2. und 3. Schnitt wird dieses Stadium erreicht.

Abfolge der P-Konzentration nach dem ersten Aufwuchs im Spross bei Düngung mit:
 SCH+Soda→RPK+Soda→MAP→KS+Soda→SCH+HA→TP→KS→FKM→FKM+Soda→SCH→RP →Pilot→RPK

Abfolge der P-Konzentration nach dem zweiten Aufwuchs im Spross bei Düngung mit:
 SCH+Soda→RPK+Soda→MAP→TP→KS+Soda→RP→SCH+HA→KS→FKM→FKM+Soda→SCH→ Pilot→RPK

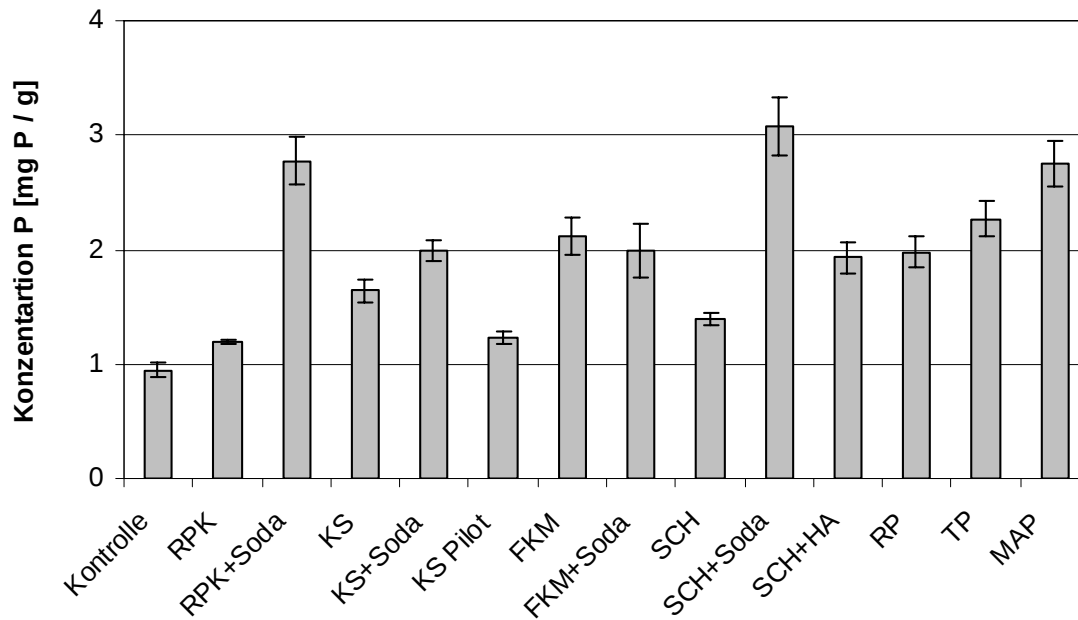


Abb. 34: P-Konzentration im Spross mit Düngung aller Varianten im 3. Aufwuchs

Abfolge der P-Konzentration nach dem dritten Aufwuchs im Spross bei Düngung mit:

SCH+Soda → RPK+Soda → MAP → FKM+Soda → FKM → RP → TP → SCH+HA →

KS+Soda → KS → SCH → Pilot → RPK

5.13.3 P-Gehalt

Die größte Aussagekraft über die Phosphatdüngewirkung der verschiedenen NTK-Kohlen hat die Ermittlung des Phosphatgehaltes der Pflanzen. Es sei erwähnt, dass der P-Gehalt vom Weidelgrasspross dem P-Entzug pro Gefäß entspricht. Maximal erreichte Phosphatgehalte liegen mit Werten von 168 mg P/Gefäß für SCH+Soda und 159 mg P/Gefäß für RPK+Soda über dem des Thomasphosphates von 134 mg P/Gefäß. In beiden Fällen ist der Unterschied zu Thomasphosphat signifikant. Bei RPK+Soda, wie aus Abb. 35 ersichtlich, gibt es keinen signifikanten Unterschied zu TP. Die NTK-Kohle aus unbehandeltem RPK erreicht mit 36 mg P/Gefäß nicht den Phosphatentzug des RP mit 56 mg P/Gefäß.

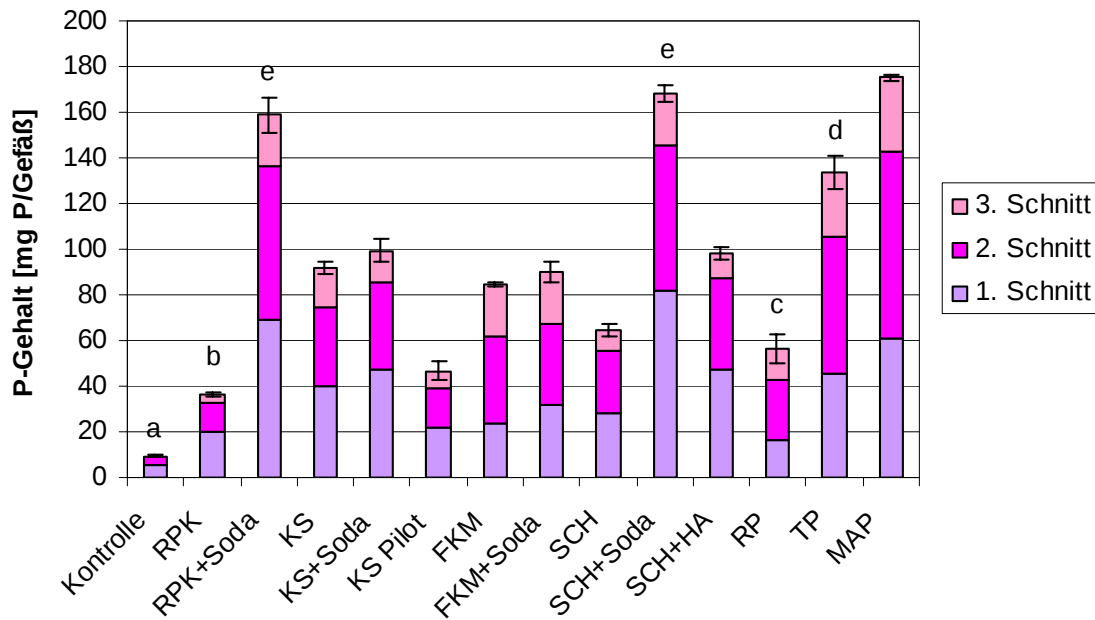


Abb. 35: P-Entzug vom Weidelgrasspross in drei Aufwüchsen aller Varianten aus NTK-Kohle im Vergleich zu Rohphosphat (RP), Thomasphosphat (TP) und MAP (unterschiedliche Buchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied)

Insgesamt ergibt sich folgende Abfolge der Phosphatentzüge:

SCH+Soda → MAP → RPK+Soda → TP → KS+Soda → SCH+HA → FKM+Soda → FKM → SCH → RP → KS Pilot → RPK

Aus Abb. 36 geht hervor, dass alle NTK-Kohlen aus der Variante mit Sodazugabe in der Umsetzung im Gefäßversuch höhere Phosphatgehalte erbringen als aus der Umsetzung unbehandelter Substrate. Signifikante Unterschiede haben die NTK-Kohlen aus den Substraten RPK und SCH, in denen die Phosphate überwiegend organisch gebunden vorliegen.

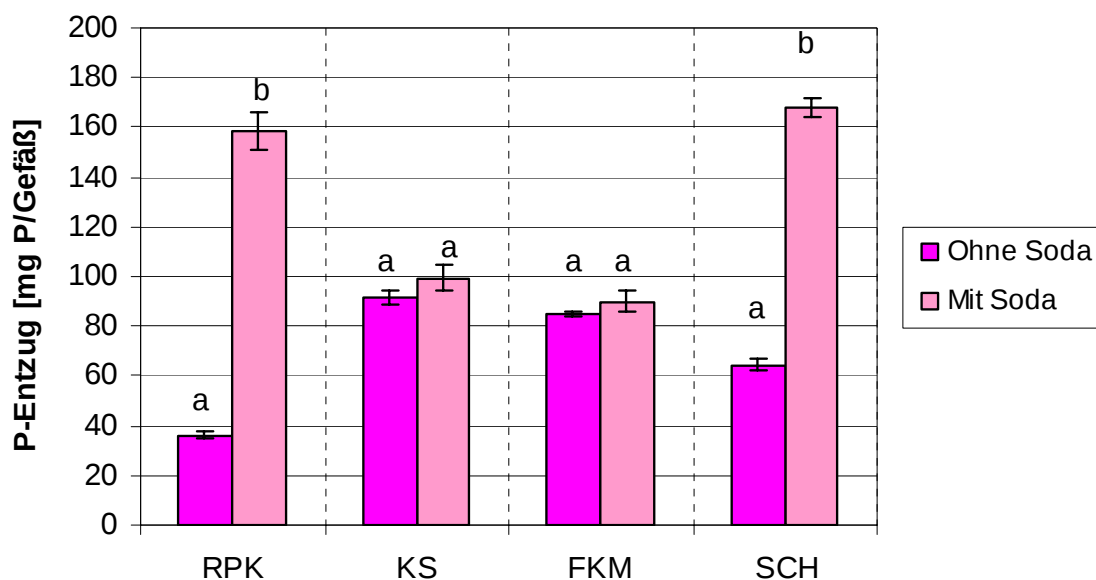


Abb. 36: P-Entzug von drei Aufwüchsen der Substrate von Varianten mit und ohne Sodazugabe (unterschiedliche Buchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied)

5.13.4 Kalium- und Natriumkonzentration im Spross des Weidelgrases

Durch die Umsetzung mit Soda ergibt sich bei der Verwendung der NTK-Kohle als Phosphatdünger ein zusätzliches Natriumangebot. Je nach Substrat schwankt die Na-Konzentration in der NTK-Kohle von < 0,1 % für das Substrat RPK und bis zu 8,4 % für das Substrat SCH+Soda.

Tab. 20: Verhältnis von Na zu P und dem Boden zugeführte Na Menge im Zuge der P-Düngung

	Na/P [-]	Na [mg Na/kg Boden]
RPK	0,0	0
RPK+Soda	2,4	242
KS	0,0	4
KS+Soda	2,8	282
FKM	0,1	10
FKM+Soda	0,7	67
SCH	0,7	74
SCH+Soda	4,4	444
SCH+HA	0,7	68

Interessanter ist aber das Verhältnis Na zu P, das bis zu 4,4 betragen kann (siehe Tabelle 20). In Rhenania Glühphosphaten wird ein Na/P-Verhältnis von 1 erreicht, das somit geringer ist [Werner 1967]. Infolge des eingebrachten Natriums in den Boden steigt die Natriumkonzentration im Spross des Weidelgrases auf bis zu 2,49 mg Na/g TM für die Düngung mit NTK-Kohle aus SCH+Soda.

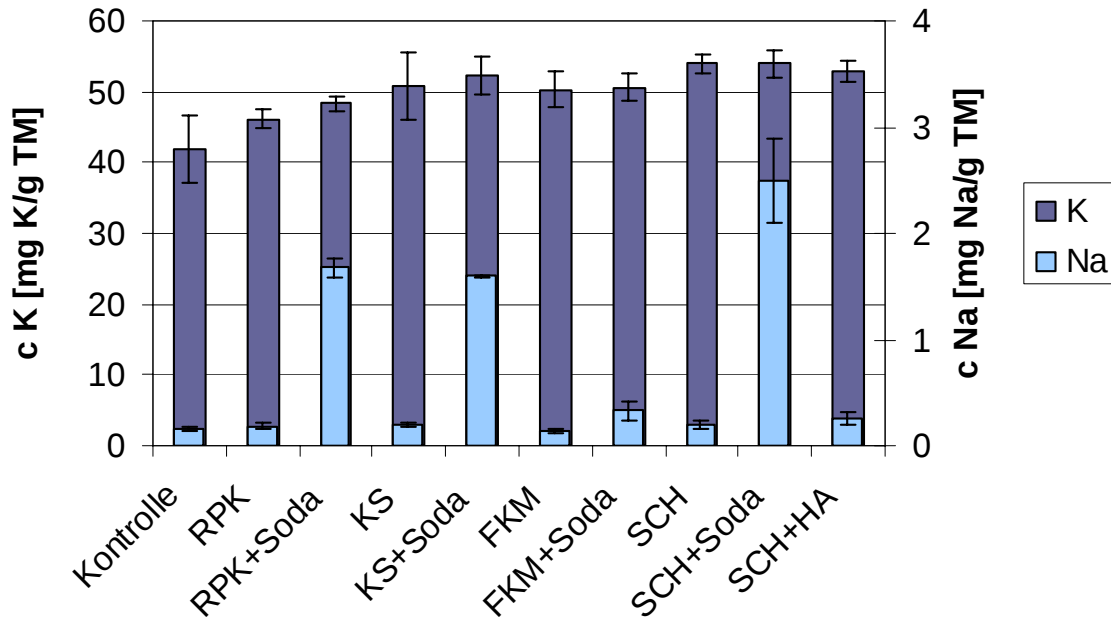


Abb. 37: Einfluss von Sodazugabe auf die Konzentration von Kalium (linke Achse) und Natrium (rechte Achse) des Weidelgrases im ersten Aufwuchs

In den NTK-Kohlen aus den Umsetzungen ohne Sodazugabe ist die Natriumkonzentration im Spross $< 0,2$ mg Na/g TM. Die Kaliumkonzentration ist in allen Varianten der Sodazugabe geringfügig höher als die unbehandelte Variante und schwankt zwischen 46 und 54 mg K/g TM. Nach Bergmann bewegt sich der Ernährungszustand des Weidelgrases über dem ausreichenden Nährstoffgehalt von 25 - 35 mg K/g TM. Natriumkonzentrationen von 1,5 - 2 mg Na/g TM gelten bei Futtermitteln als gutes Qualitätsmerkmal für Futtermittel. Durch die Applikation von Kohle aus RPK+Soda sowie KS+Soda wird der Bereich optimal eingehalten, wohingegen SCH+Soda diesen schon überschreitet [Bergmann 1988].

5.14 Thermogravimetrische Untersuchung von Phosphaten

5.14.1 Thermische Zersetzung von Kaliumdihydrogenphosphat

Grundstoffe zur Herstellung von Polyphosphaten sind Alkalihydrogenphosphate und Alkalidihydrogenphosphate. Nach Thilo entstehen bei Temperaturen um 400 °C Kurrolsches Salz, Madrellsches Salz und Trimetaphosphat. Durch Abschrecken einer Schmelze aus $(\text{NaPO}_3)_n$ entsteht das Grahamsche Salz, das wiederum durch unterschiedliche Sinterbedingungen in die drei genannten Salze umgewandelt werden kann [Thilo 1965].

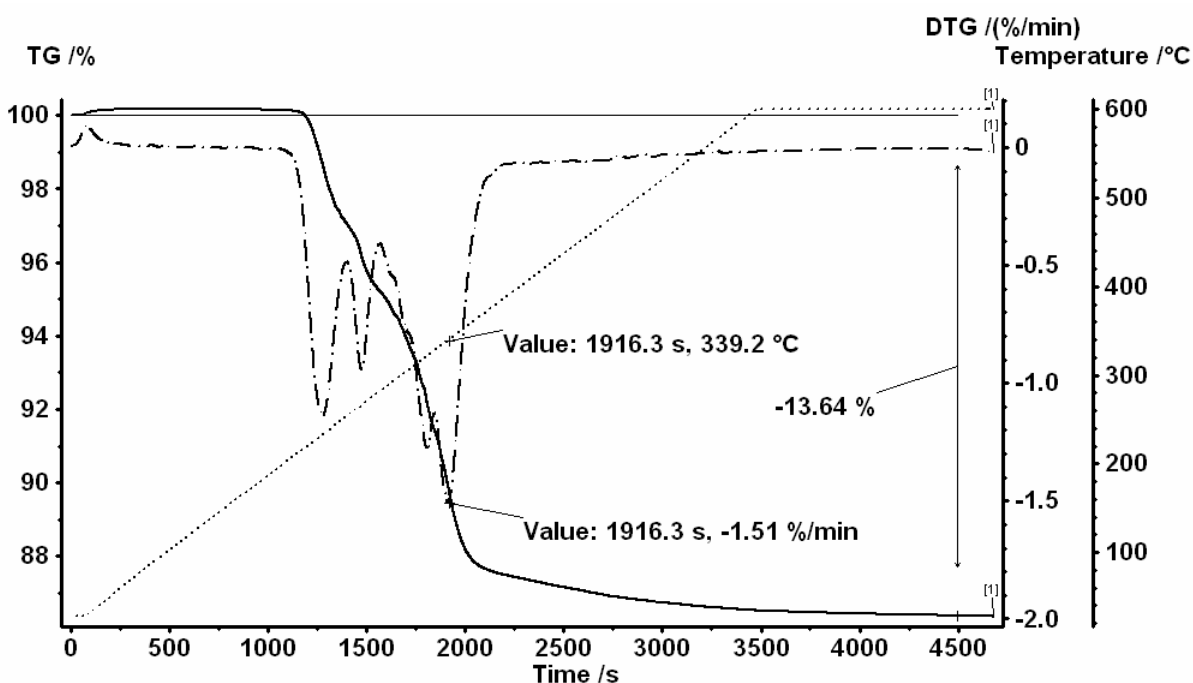
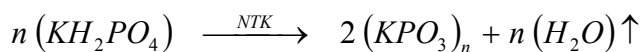


Abb. 38: Thermogravimetrische Aufnahme der Zersetzung von Kaliumdihydrogenphosphat

Da alle die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung haben, kann der Nachweis über die TGA Analyse nicht geführt werden. Die Bildung von $(\text{KPO}_3)_n$ aus Kaliumdihydrogenphosphat lässt sich nachweisen. Der in der thermogravimetrischen Analyse nach Abbildung 38 aufgenommene Massenverlust beträgt 13,63 % und kommt dem rechnerischen Wert von 13,2 % sehr nahe.



Massenverlust in der NTK : 13,2%

Bei dem gewählten Temperaturgradienten von 10 K/min tritt die maximale Massenabnahme bei 339,1 °C auf. Ab 350 °C ist nur noch eine geringe Massenabnahme bis zum Endpunkt vorhanden. Somit können anaerobe Bedingungen bei 400 °C in der Niedertemperaturkonvertierung zu kondensierten Phosphaten führen.

5.14.2 Thermische Zersetzung von ATP

Adenosintriphosphat ist der wichtigste Energieträger in der Zelle, der durch Spaltung der Esterverbindung in Adenosindiphosphat 30,5 kJ/mol freisetzt. Weiterhin gilt er als einer der Grundbausteine der RNA. Die thermogravimetrische Zersetzung zeigt in Abb. 39 einen Massenverlust von 3,7 % durch Wasserabspaltung. Danach beginnt die eigentliche thermische Zersetzung des ATP.

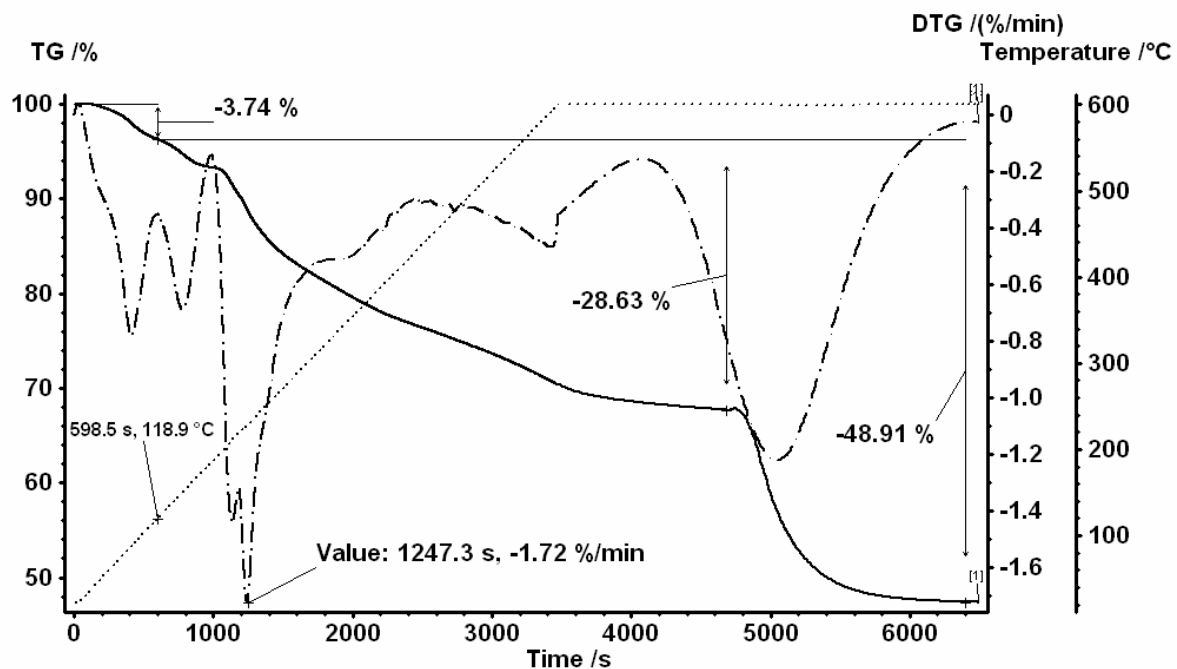
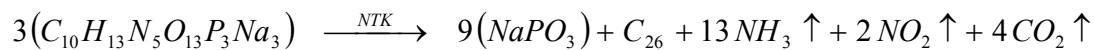


Abb. 39: Thermogravimetrische Aufnahme der Zersetzung von ATP in Form von Adenosintrinatriumphosphat mit einer Reinheit von > 98 %



Massenverlust in der NTK : 29,4%

Massenverlust in der Verbrennung : 46,6%

Kennzeichnend ist die maximale Zersetzungsgeschwindigkeit bei schon etwa 230 °C. Es schließt sich eine relativ langsame Zersetzung bis zu einem Massenverlust von 28,6 % nach etwa 1 Stunde und 20 Minuten an. Im Vergleich zur stöchiometrischen Berechnung von 29,4 % beträgt die Differenz weniger als 3 %. Eine nachfolgende Verbrennung mit reinem Sauerstoff verbucht einen Gesamtmassenverlust von 48,9 %. Hier entsteht eine Differenz zum Massenverlust nach stöchiometrischer Berechnung von 5 %.

5.14.3 Thermische Zersetzung von Phytat

Phytat ist ein wichtiger Speicher für Phosphationen im Samen der Kulturpflanzen. Die Mobilisierung der Phosphate erfordert das Enzym Phytase. Durch das Fehlen des Enzyms in den Hefen der Alkoholvergärung wird das Phytat in der Getreideschlempe akkumuliert. Das heißt, sie ist sowohl in RPK als auch in SCH vorhanden.

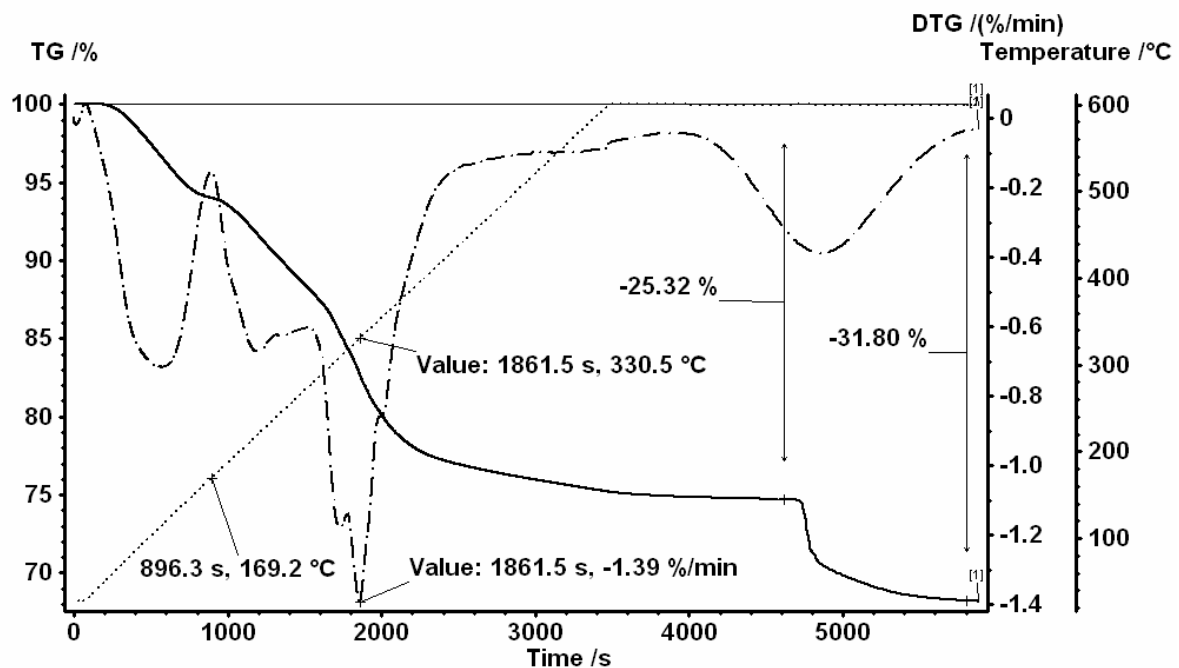
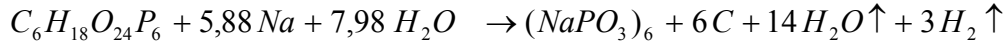


Abb. 40: Thermogravimetrische Aufnahme der Zersetzung von Phytat



Massenverlust in der NTK : 27.4%

Massenverlust in der Verbrennung : 35.0%

Die zur thermischen Zersetzung verwendete Phythinsäure wird vom Hersteller in der Zusammensetzung wie folgt angegeben: $C_6H_{18}O_{24}P_6 + xNa + yH_2O$. Die Werte $x = 5,88$ und $y = 7,98$ basieren in einer stöchiometrischen Berechnung und Bestimmung der Elemente Na, C und H. Die Zersetzung beginnt mit einem Massenverlust von etwa 6 % durch Aufspalten des Glucosebausteins unter Freisetzung von 3 H_2O , was bei einer Temperatur von 169,2 °C abgeschlossen ist. Die größte maximale Zersetzungsgeschwindigkeit wird bei 330,9 °C aufgenommen. Mit weniger als 10 °C ist die Differenz zum aufgezeichneten Maximum bei der thermischen Zersetzung von Kaliumdihydrogenphosphat gering. Abweichungen zwischen experimentellen und stöchiometrischen Werten belaufen sich auf 7,5 % für die NTK und 9,1 % bei der Verbrennung.

5.15 Untersuchungen der Röntgendiffraktometrie von NTK-Kohle

Die Ergebnisse lassen eine Aussage über amorphe oder kristalline Strukturen der Mineralien in der NTK-Kohle zu. Wenn der Kohlenstoff als Graphit vorliegt, wird dieser auch als „kristallin“ erkannt. In den untersuchten Proben aus RPK, RPK+Soda, FKM und FKM+Soda lässt sich kein Graphit nachweisen. Steinkohlen fossilen Ursprungs weisen auch keine graphitischen Anteile auf [Baláz 2001 und Lu 2001]. Eine Ausnahme bilden die seltenen Graphitlagerstätten. Kohle aus RPK mit einem Aschegehalt von 17 % weist keine kristalline Struktur auf. In der NTK-Kohle aus RPK+Soda verbleibt ein Rest von Natrite (Na_2CO_3) von 4,9 %, wie Abb. 41 veranschaulicht. Die übrige Struktur mit einem Aschegehalt von 23 % ist amorph.

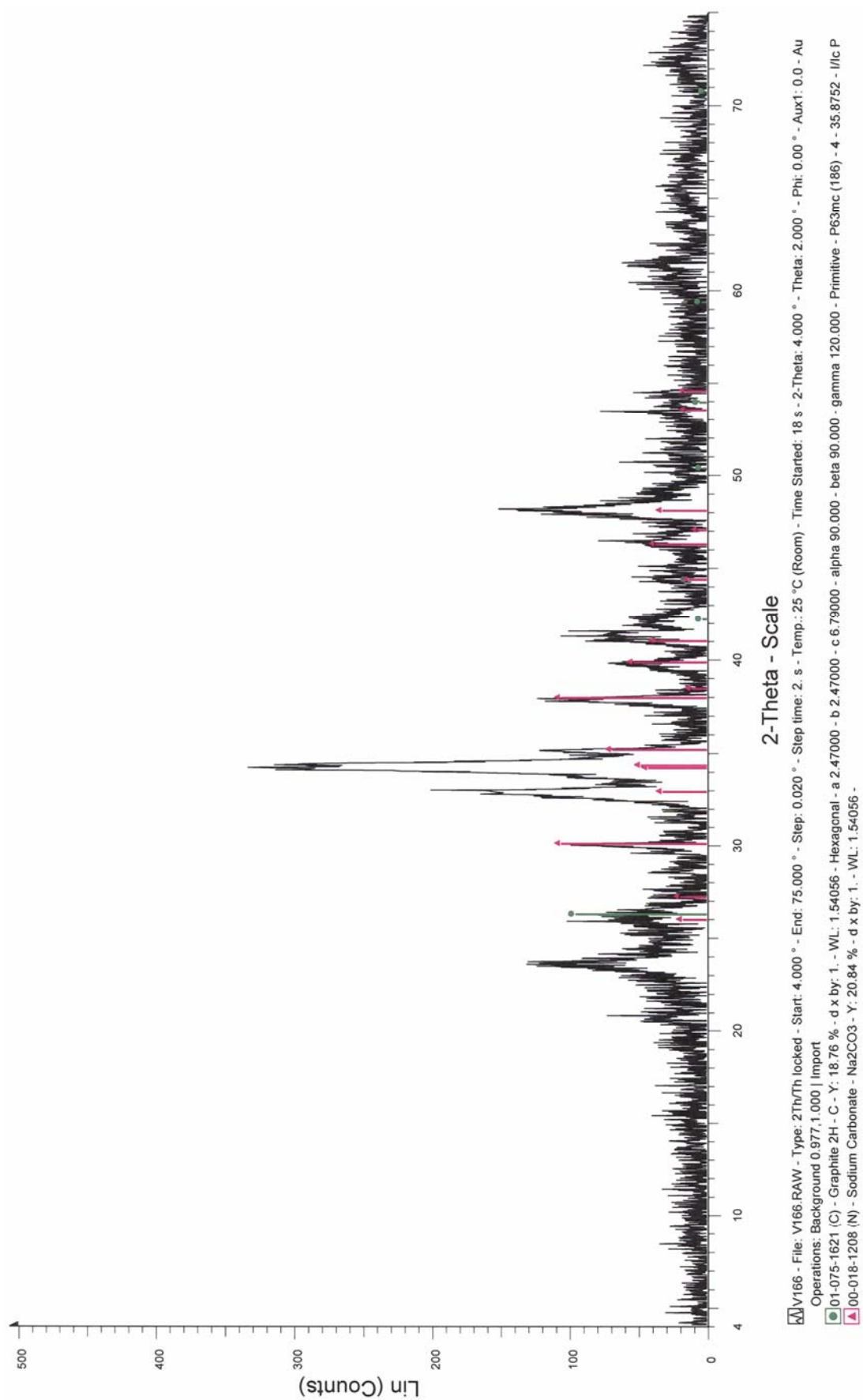


Abb. 41: Röntgenbeugungsdiagramm von NTK-Kohle aus RPK+Soda

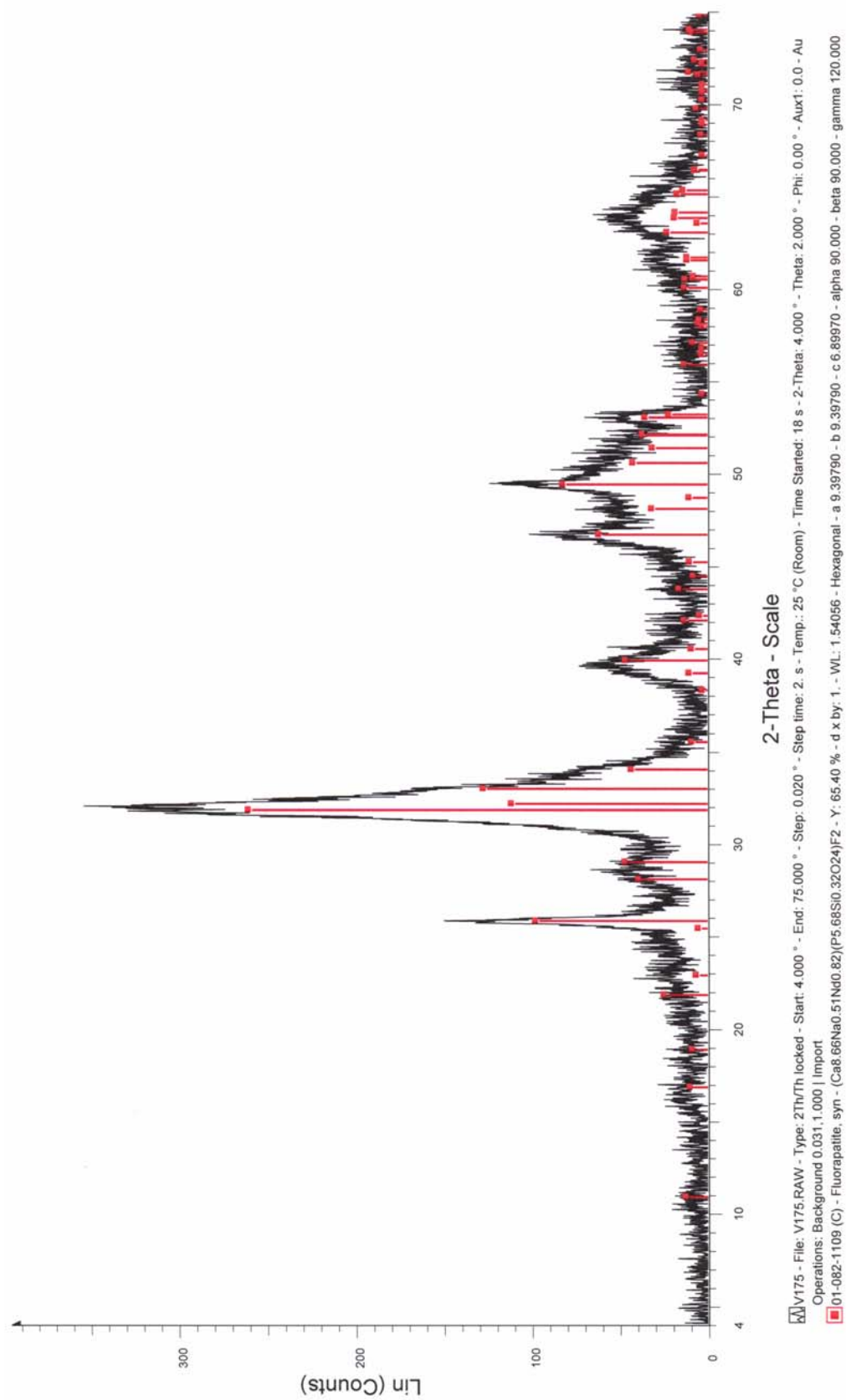


Abb. 42: Röntgenbeugungsdiagramm von NTK-Kohle aus FK+M+Soda

In der NTK-Kohle aus FKM und FKM+Soda besteht der überwiegende Anteil der Asche aus Fluorapatit (Abb. 42). Die Abnahme von 62 % Fluorapatit in der NTK-Kohle aus FKM auf 56 % in der NTK-Kohle aus FKM+Soda beruht auf der Zunahme des Aschegehaltes durch die Beimischung von Soda. Folglich bleibt der Apatit in der Niedertemperaturkonvertierung unberührt⁶.

5.16 Verbleib des Stickstoffs in der Niedertemperaturkonvertierung

Durch Bildung von Ammoniak als Produkt der Entfunktionalisierung der Aminosäuren wird Stickstoff im Zugang der Zersetzung aus der NTK-Kohle und dem Konvertierungslösung entfernt. Im statischen Betrieb der Laborumsetzungen kann nicht das ganze Ammoniak im Reaktionswasser absorbiert werden. Es schlägt sich dann als Salz (überwiegend Ammoniumhydrogencarbonat) im Kondensationskühler nieder. Durch Bilanzierung des Stickstoffs nach Gleichung 17 erhält man die summarische Wiederfindungsrate in Öl und Kohle. Aus Abbildung 43 geht hervor, dass die mit Soda umgesetzten Varianten eine niedrigere Wiederfindungsrate haben. Dies entspricht einem höheren Grad der Entfunktionalisierung. Nur der Mittelwert des Substrates TR+Soda hat eine höhere Wiederfindungsrate. Signifikante Unterschiede treten bei den Substraten FKM und TM auf. Beide Substrate ergeben in der Umsetzung mit Soda eine Wiederfindungsrate von 50 %. Weniger effektiv ist die Entfunktionalisierung in der Variante ohne Soda in der Umsetzung und ergibt bei beiden Substraten eine Wiederfindungsrate von 60 %. Die beste Entfunktionalisierung erbringt Klärschlamm, wo sich Wiederfindungsraten von 52 % und 46 % in der Sodavariante ergeben.

⁶ Die aufschließende Wirkung von Soda (Sodaschmelze) auf Mineralien findet bekanntlich bei höheren Temperaturen statt [Sulcek 1989].

Beispiel Aluminiumoxidaufschluss: $Al_2O_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2 NaAlO_2 + CO_2 \uparrow$

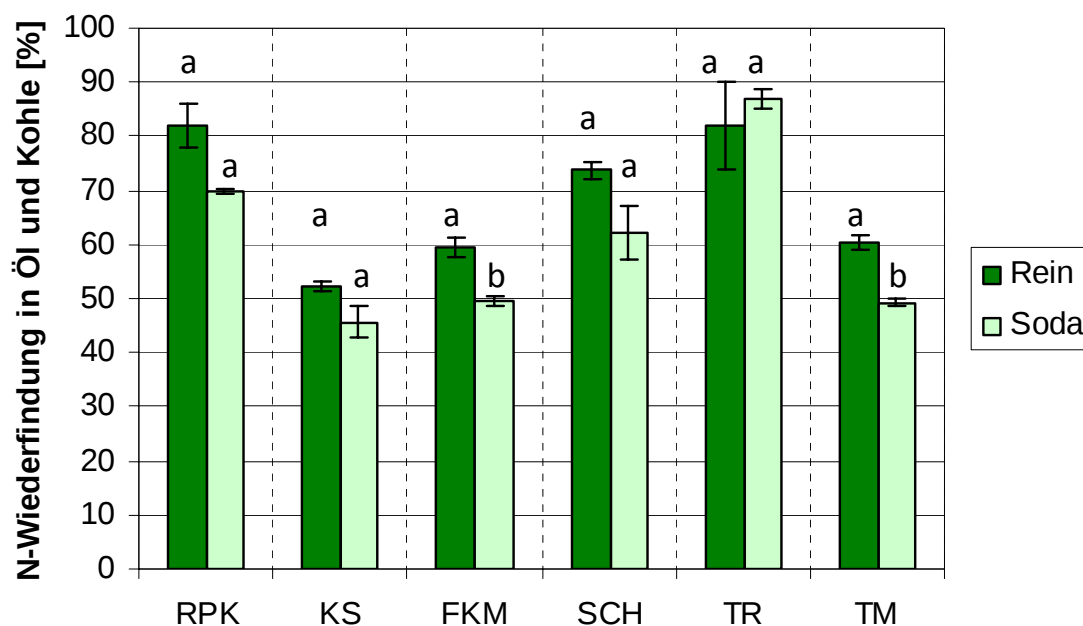


Abb. 43: Wiederfindungsrate von Stickstoff in der NTK-Kohle und Konvertierungsöl (unterschiedliche Buchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied)

$$WFR = \frac{c_N \cdot Y_{\text{Öl}} + c_N \cdot Y_{\text{Kohle}}}{c_{N, \text{Substrat}}} \cdot 100\% \quad (\text{Gl. 17})$$

WFR : Wiederfindungsrate; c_N : Stickstoffkonzentration; Y : Ausbeute

Vergleichsweise wenig Stickstoff wird bei den Substraten RPK mit Wiederfindungsraten von 82 % (70 % mit Soda umgesetzt), TR 82 % (87 % mit Soda umgesetzt) und SCH mit Wiederfindungen von 74 % (62 % mit Soda umgesetzt) abgespalten.

5.17 Verbleib des Schwefels in der Niedertemperaturkonvertierung

Die Wiederfindungsrate des Schwefels berechnet sich anhand der Schwefelkonzentration in Kohle, Konvertierungsöl und Substrat analog zur Gleichung 17. Geringe Wiederfindungsraten des Schwefels von weniger als 30 % sind Kennzeichen der Substrate RPK, FKM und TM.

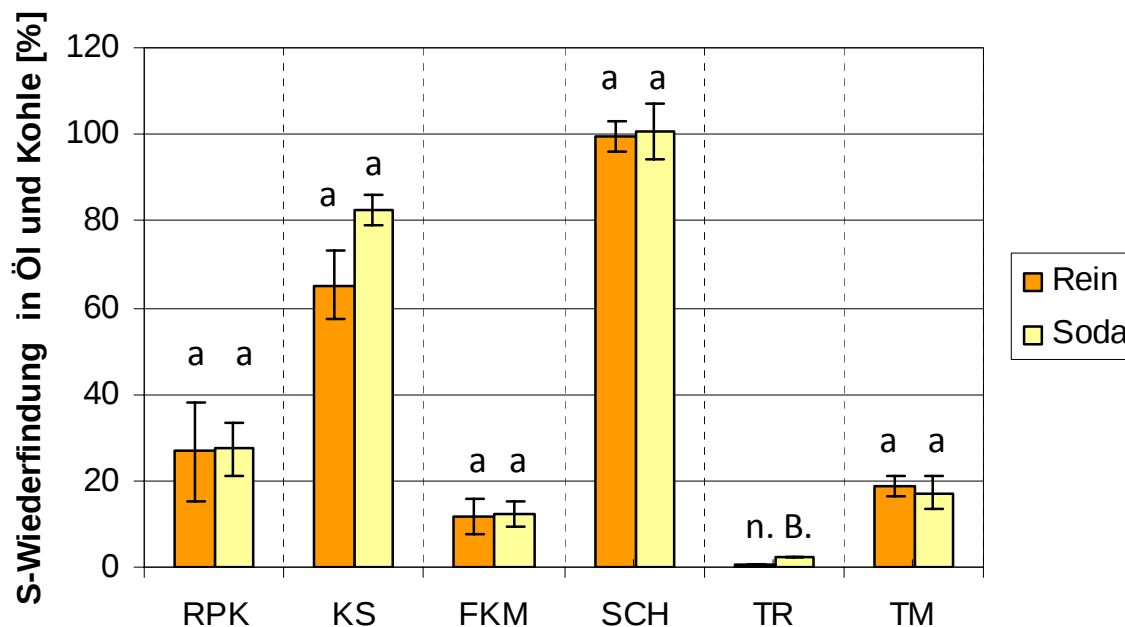


Abb. 44: Wiederfindungsrate von Schwefel in NTK-Kohle und Konvertierungsöl
(unterschiedliche Buchstaben kennzeichnen einen signifikanten Unterschied)

Anteilig verbleibt mehr Schwefel in der Kohle als im Konvertierungsöl. Speziell in KS und SCH mit höheren Wiederfindungsraten von 65 - 100 % verbleibt fast der komplette Schwefelgehalt in der Kohle⁷. Im Balkendiagramm (Abb. 44) ist kein Unterschied der beiden Varianten mit und ohne Sodazugabe erkennbar. Die statistische Auswertung der Messwerte ergibt keine signifikanten Unterschiede. Die Schwefelkonzentrationen in Substrat und Kohle aus TR liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Somit ist die Wiederfindungsrate nicht bestimmbar.

⁷ Zur pH-Wert-Regelung im alkoholischen Gärprozess wird Schwefelsäure dosiert. Dadurch kommt es zu dem hohen Schwefelgehalt in SCH, der überwiegend als Sulfat vorliegt und als Mineralstoff in der NTK-Kohle verbleibt. Im Falle von KS können Eisenoxide H_2S in Form von Eisensulfid binden. Folglich kommt es zur Fixierung von Schwefel in der NTK-Kohle.

5.18 Konvertierungsöl aus der Pilotanlage

Im Zuge der Testphase des thermokatalytischen Schlaufenreaktors bei der Tierkörperbeseitigungsanstalt TMF in Bazenheid in der Schweiz finden Umsetzungen der Substrate Tierfett, Seife und Tiermehl statt [LOEWE 2008]. Weitere Analysenergebnisse der Konvertierungsöle, die im Ergebnisteil nicht näher behandelt werden, sind im Anhang Tab. A-37 zu finden.

5.18.1 Umsetzung von Tierfett und Seifen

Die Umsetzung von Tierfett in Kohlenwasserstoffe beruht anteilig auf den in Kapitel 3.1.1 aufgestellten Reaktionsgleichungen. Weitere Reaktionen wie die mit den proteinhaltigen Substraten treten hier nicht auf. Mit dem Verbrauch von Wasser verschiebt sich die Bildung vom Alken zum Alkan. Die chromatographische Trennung der Kohlenwasserstoffe nach Abbildung 45 lässt das Alken kurz vor dem Alkan eluieren. Die Trennung der Alkane und Alkene in den kurzkettigen Kohlenwasserstoffen gelingt hier besser, da in einer kürzeren Kette die Doppelbindung stärker ins Gewicht fällt. Die homologen Reihen von Alkanen und Alkenen der Kettenlängen von 8 bis 17 Kohlenwasserstoffatomen sind darstellbar. Durch Abspaltung von Kohlendioxid entsteht aus der Fettsäure ein Kohlenwasserstoff mit der Kettenlänge $n-1$. Im Chromatogramm verursacht die Detektion des Pentadecens den höchsten Ausschlag. Abschließend kommt nach etwa 15 Minuten Retentionszeit die Detektion von Heptadekan, das aus der ursprünglichen Stearinsäure entsteht. Wegen der geringen Anteile längerer Fettsäuren im Substrat (länger als C-18) sind auch keine längeren Kohlenwasserstoffe im Konvertierungsöl vorhanden. Untersuchungen der Peaks zwischen den Hauptpeaks mittels GC-MS deuten auf Isomere der Alkane und Alkene hin (siehe Anhang A-9).

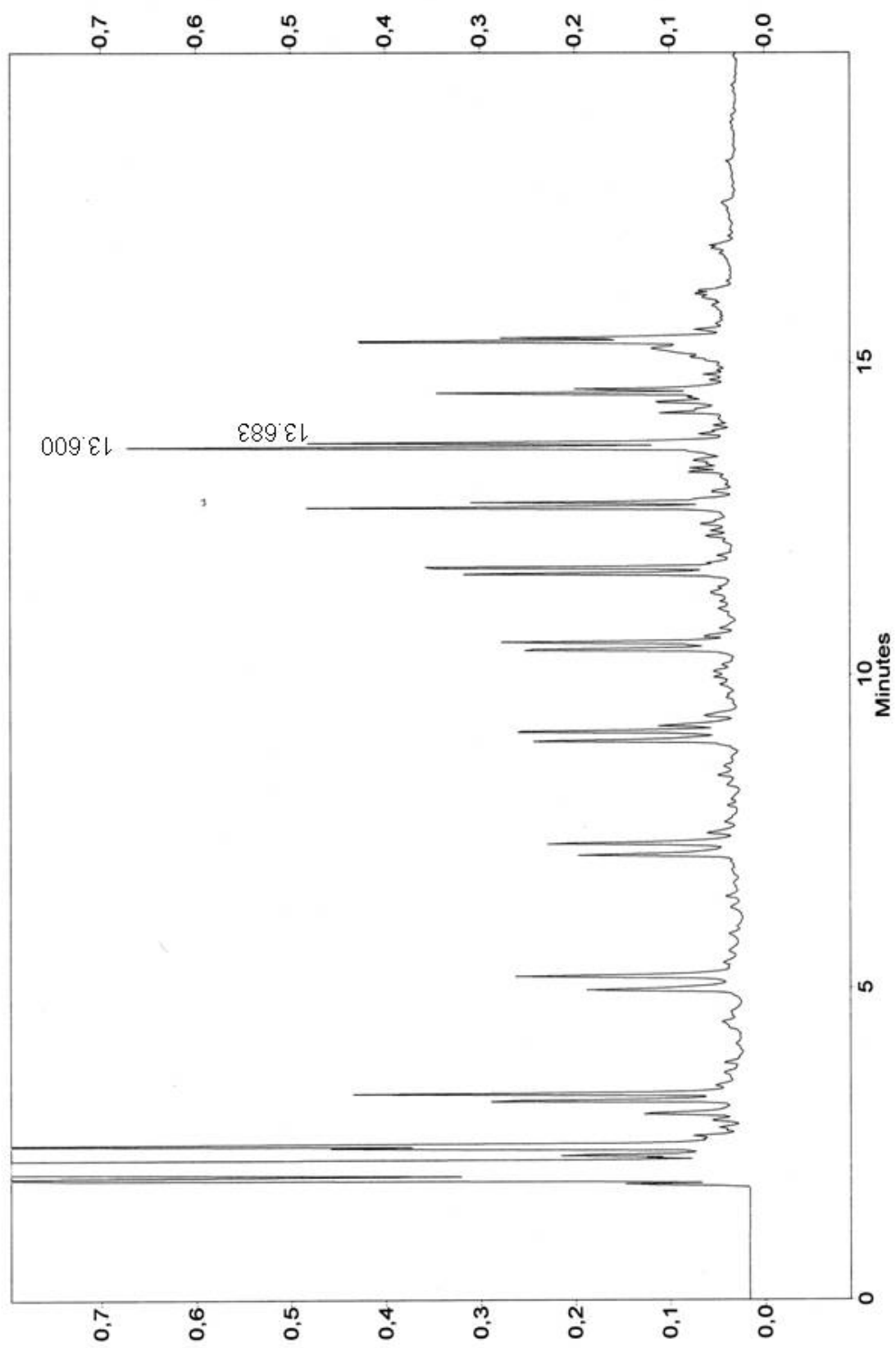


Abb. 45: Chromatogramm des Konvertierungsöls aus der Pilotanlage bei Betrieb mit Tierfett der Fa. GZM, Schweiz (Pentadecen 13,600 min; Pentadecan 13,683 min)

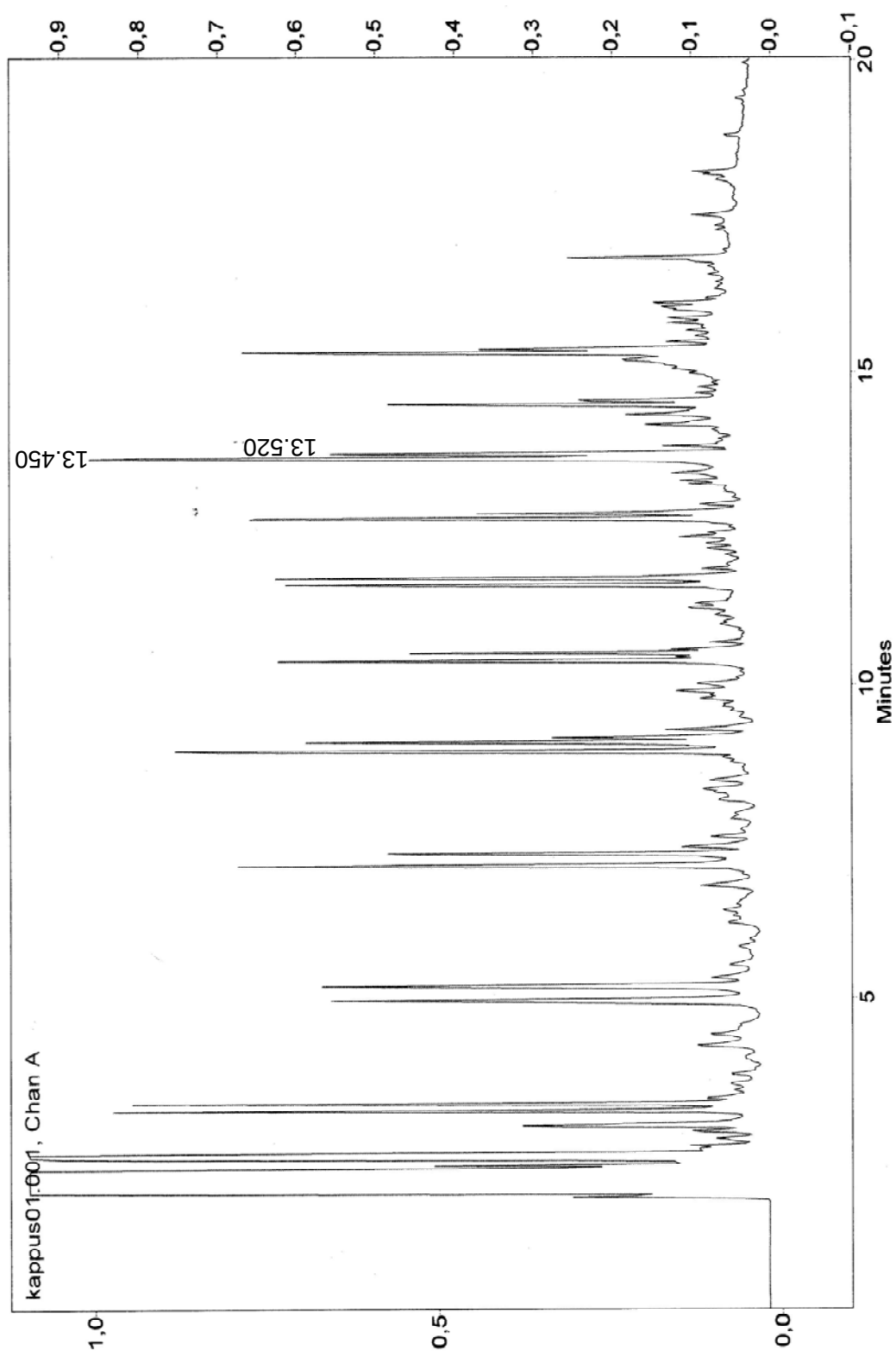


Abb. 46: Chromatogramm des Konvertierungsöls aus der Pilotanlage bei Betrieb mit Seife der Fa. Kappus (Pentadecen 13,450 min; Pentadecan 13,520 min)

Gut erkennbar sind in Abb. 46 auch die homologen Reihen von Alkanen und Alkenen aus der Umsetzung von Seife mit einem ähnlichen Fettsäurespektrum im Ausgangssubstrat. Hier haben jedoch die Kohlenwasserstoffe mit den Kettenlängen von C-8 bis C-11 im Maximum des Alkens einen größeren Ausschlag. In einer erster Näherung muss ein unterschiedliches Verhältnis von Alkanen zu Alkenen vorliegen. Das Verhältnis von Alkanen zu Alkenen reflektiert sich in der IOD-Zahl. Im Analysenschritt kommt es zu einer elektrophilen Addition an den Doppelbindungen C=C, wodurch Iod verbraucht wird. Die Auswertung des Chromatogramms (Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge der Kohlenstoffatome von C-8 bis C-17) ergibt eine Iod-Zahl von 96 mg Iod/ 100g für Tierfett als Substrat und 109 mg Iod/ 100g für Seife als Substrat. Die gemessenen Iod-Zahlen der beiden Substrate betragen 115 mg Iod/ 100g (Tierfett) und 128 mg Iod/ 100g (Seife). Im Chromatogramm konnten nur die wesentlichen Peaks ausgewertet werden. Es zeigt sich aber aus der Auswertung GC-MS derselben Probe, dass die kleineren Peaks im Wesentlichen Isomere der Alkene sind (Anhang A-9). Dadurch erklärt sich die geringere Iod-Zahl, ermittelt auf rechnerischem Wege.

NMR-Ergebnisse

Die Ölproben aus der NTK von Fetten, Fettsäuren oder Natriumsalzen höherer Fettsäuren (Seifen) zeigen fast identische ^1H - und ^{13}C -Spektren. Die Protonenresonanzspektren (Abb. 47) haben folgende charakteristische Absorptionen:

^1H

	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$				
δ [ppm]	4,77	5,62	1,89	1,13	0,74

Zum Vergleich zeigt 1-Penten folgende Signale:

	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$				
δ [ppm]	$\approx 5,0$	$\approx 5,9$	2,03	1,42	0,91

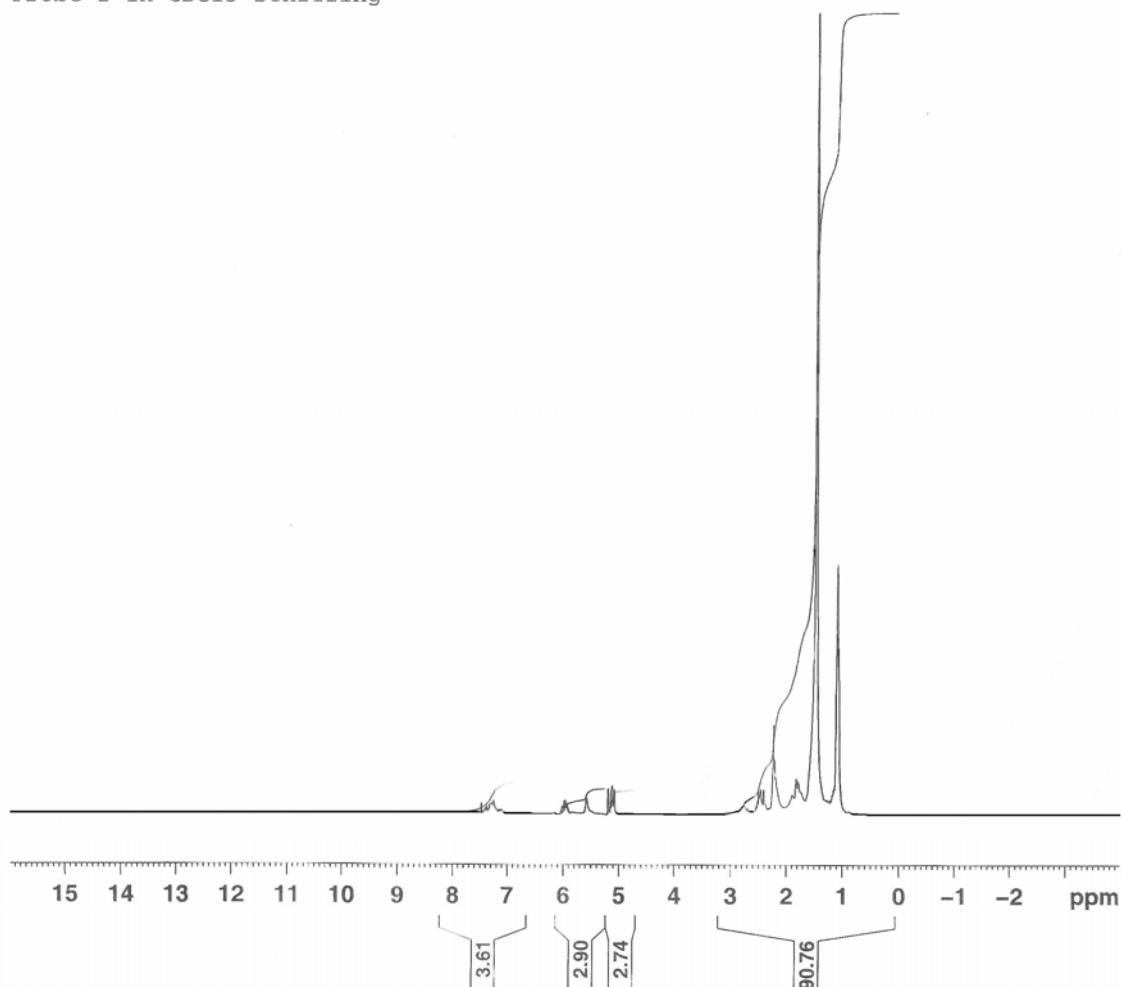
Probe 2 in CDCl₃ Schilling

Abb. 47: ¹H-NMR Übersichtsspektrum des erzeugten Öles aus Tierfett. Im Aromatenbereich (7,2-7,5 ppm) sind nur geringe Intensitäten vorhanden. Umsetzungen: Fette in Gegenwart von Na₂CO₃ bei 400 °C unter Sauerstoffausschluss

5.18.2 Umsetzung von Tiermehl

Die Umstellung des Substrates von Tierfett und Seife auf Tiermehl hat zur Folge, dass eine sehr schnelle Änderung der gasförmigen Produkte auftritt, die aus dem System heraustreten. Die sich im Reaktor nun bildende Konvertierungskohle vermischt sich aber zunächst mit dem bestehenden Füllmaterial und erst nach mehrmaligem Austausch des Reaktorinhaltes stellt sich ein Gleichgewicht im Feststoff ein. Technische Mängel in der Feststoffförderung erlauben nicht die erforderliche Betriebsphase von zwei Wochen. Daher behandelt der experimentelle Teil nur die Eigenschaften des Konvertierungsöls.

Die Viskosität des Konvertierungsöls aus der Pilotanlage ist mit 6,7 mm²/s deutlich geringer als bei Konvertierungsölen aus den Laborumsetzungen. Ebenso deutet die geringe Säurezahl von 7,6 mg KOH/g auf eine fortgeschrittene Entfunktionalisierung hin. Problematisch ist der hohe Stickstoffgehalt. Dieser liegt dabei in reduzierter Form, d. h. in der Oxidationsstufe –3, vor und entspricht somit chemisch der Einbindung als Aminstickstoff.

Tab. 21: Elementaranalyse CHNS des Konvertierungsöls aus Tiermehl

Probe	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
Öl aus TM 31.10.08	78,5	11,3	8,5	0,1

Neben den Aminosäuren bzw. Proteinen sind hierfür auch die Purin- und Pyrimidinbasen des Genmaterials der Zellkerne im Ausgangssubstrat verantwortlich. Wie Abbildung 48 veranschaulicht, führt die Vorgehensweise nach DIN EN 14331 zur Bestimmung von FAME, wegen der großen Polarität des Konvertierungsöls, nicht zur alleinigen Trennung der Fettsäuremethylester [DIN EN 14331]. Im Vergleich zum eingewogenen internen Standard Nonadecansäure ist die Konzentration an Palmitinsäuremethylester und Stearinsäuremethylester sehr gering. Die im Konvertierungsöl vorhandenen Öl- und Linolsäuremethylester eluieren zusammen mit Nitrilen.

Über die Bildung von Nitrilen in der Niedertemperaturkonvertierung berichtet schon Oberdörfer [Oberdörfer 1990]. Analysen mittels GC-MS ergeben für die großen Peaks bei 12 und 18 Minuten ein Massenspektrum, das dem von Hexadecannitril und Oktadecannitril sehr ähnlich ist (siehe Anhang A-10 und A-11). Nitrile, gebildet aus ungesättigten Fettsäuren, können den Peak bei 17,683 Minuten bilden. Über die Berechnung der Flächenanteile der Nitrile und des internen Standards ist eine gesamte Nitrilkonzentration von etwa 20 % abzuschätzen (Berechnung Tabelle A-33).

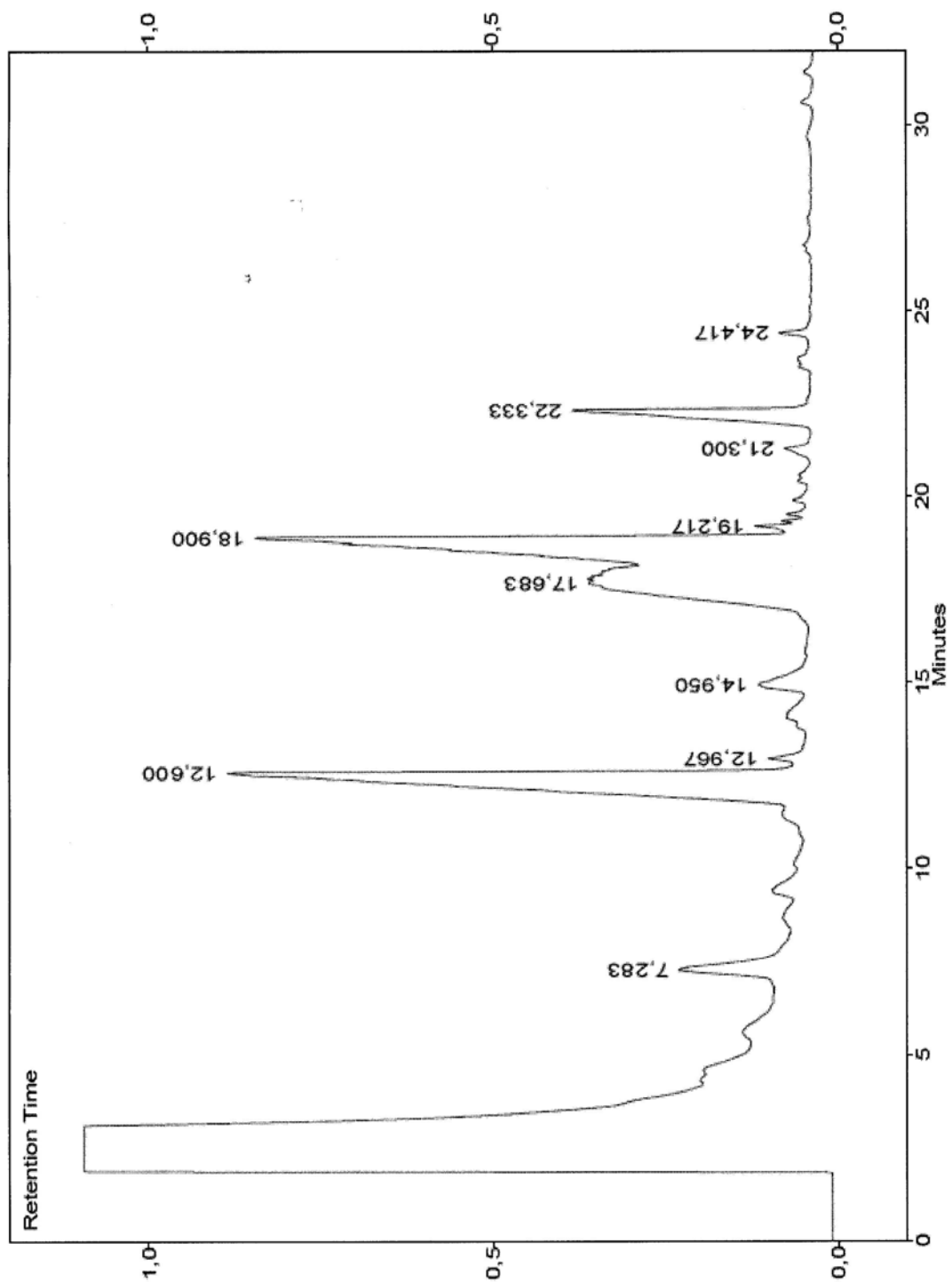


Abb. 48: Gaschromatographische Trennung der Fettsäuren (Palmitinsäure 12,967 min und Stearinsäure 19,217) von Öl aus Tiermehl zusammen mit anderen polaren Komponenten wie z. B. Nitrilen (Palmitinnitril 12,600 min und Stearonnitril 18,900 min)

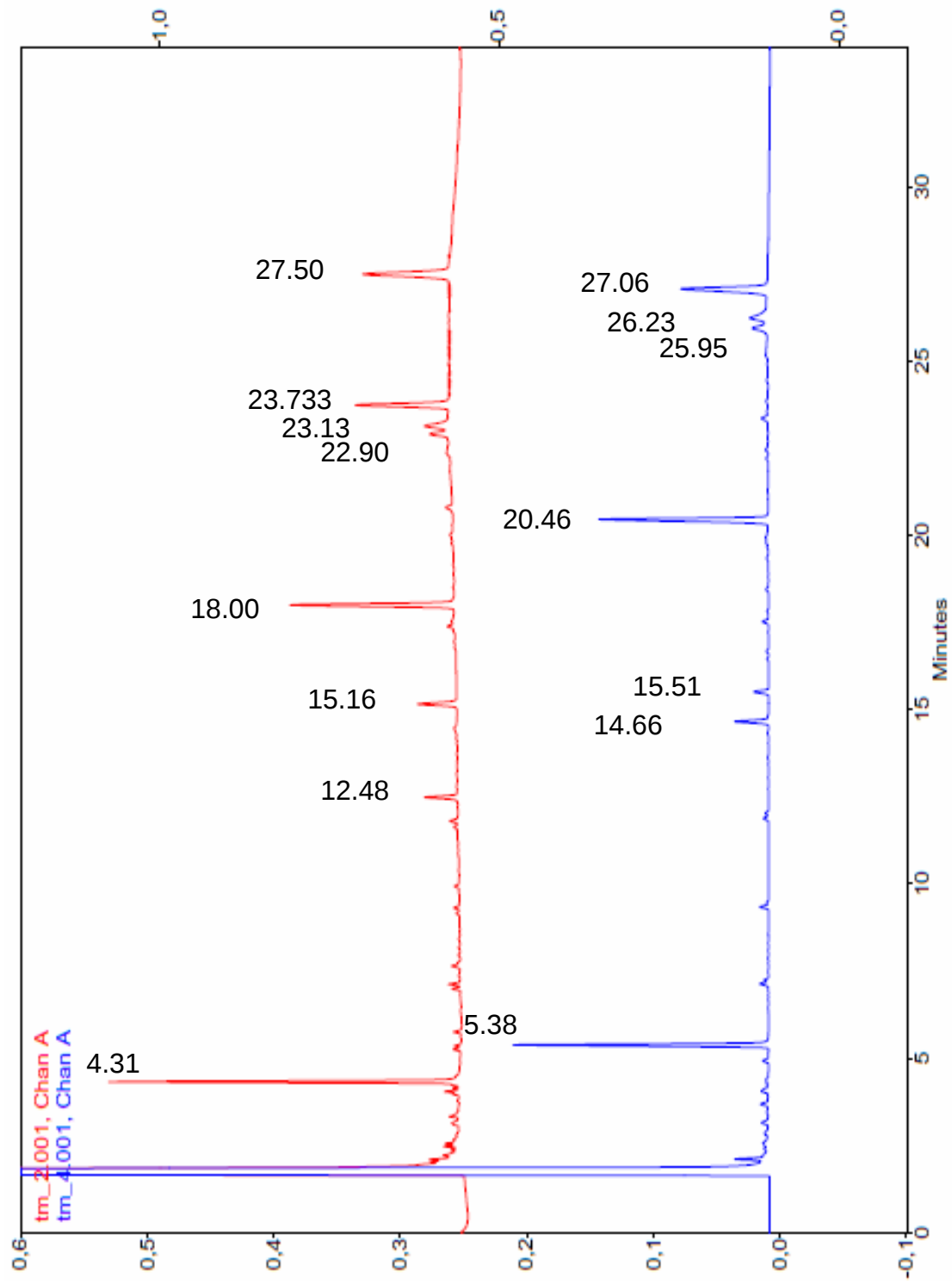


Abb. 49: Trennung der Fettsäuren von Öl aus Tiermehl. Im Vergleich die Veresterung mit Methanol (roter Graph) und Ethanol (blauer Graph)

Eine eindeutige Trennung lässt sich durch eine vorangehende Verseifung der Fettsäuren und mehrmaliges Waschen der ausgefällten Seifen mit Hexan erreichen. Abbildung 49 zeigt den Nachweis einer sauberen Trennung der FAME im Vergleich der Veresterung mit Methanol (FAME) und Ethanol (Bildung von Fettsäureethylester mit längerer Retentionszeit). Bis auf den Peak bei 15,5 Minuten verschieben sich die Retentionszeiten bei der Veresterung mit Ethanol um ca. 2 Minuten.

Bei dem ersten und letzten Maximum handelt es sich um die verwendeten internen Standards Caprinsäure und Nonadecansäure. Die Konzentration des Öl- und Linolsäuremethylesters ist sehr gering gegenüber dem Stearinsäuremethylester.

Geringe Konzentrationen der Öl- und Linolsäuremethylester werden auch im Konvertierungsöl aus Tierfett nachgewiesen (siehe Anhang A-8). Offenbar muss es in der NTK zu einem verstärkten Abbau der ungesättigten Fettsäuren kommen. Die Berechnung der Säurezahl im Konvertierungsöl auf Basis der GC-Analyse mit dem internen Standard ergibt einen Wert von 0,44 mg KOH/g. Gegenüber dem experimentell durch Titration bestimmten Wert von 7,6 mg KOH/g existiert eine große Differenz.

In Abbildung 50 ist das Infrarotspektrum von Konvertierungsöl aus Tiermehl dargestellt. Charakteristisch für aliphatische Kohlenwasserstoffe sind die Signale bei Wellenzahlen von 2853, 2925 und 2956 cm^{-1} . Das bucklige Signal bei 3200 cm^{-1} deutet auf OH-Gruppen hin, die durch gelöstes Wasser im Konvertierungsöl über Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen werden können. Das ^{13}C -NMR von Konvertierungsöl aus Tiermehl in Abbildung 51 kann über die geringen Signalintervalle bei 120 - 140 ppm (charakteristisch für Aromaten) gegenüber den Signalen bei 10 - 40 ppm (charakteristisch für Aliphaten) die Aussage einer sehr geringe Konzentration von aromatischen Kohlenwasserstoffen treffen.

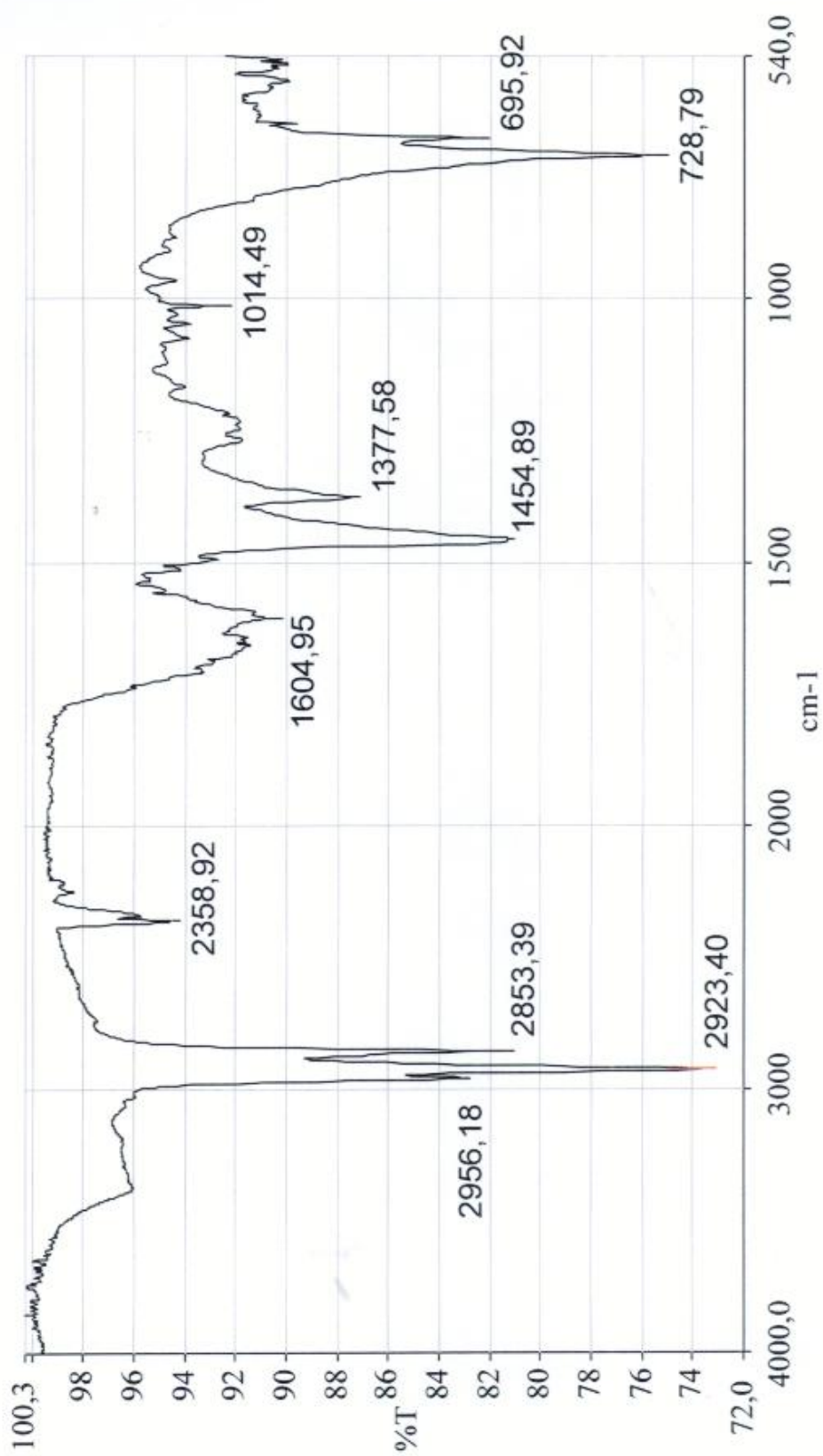
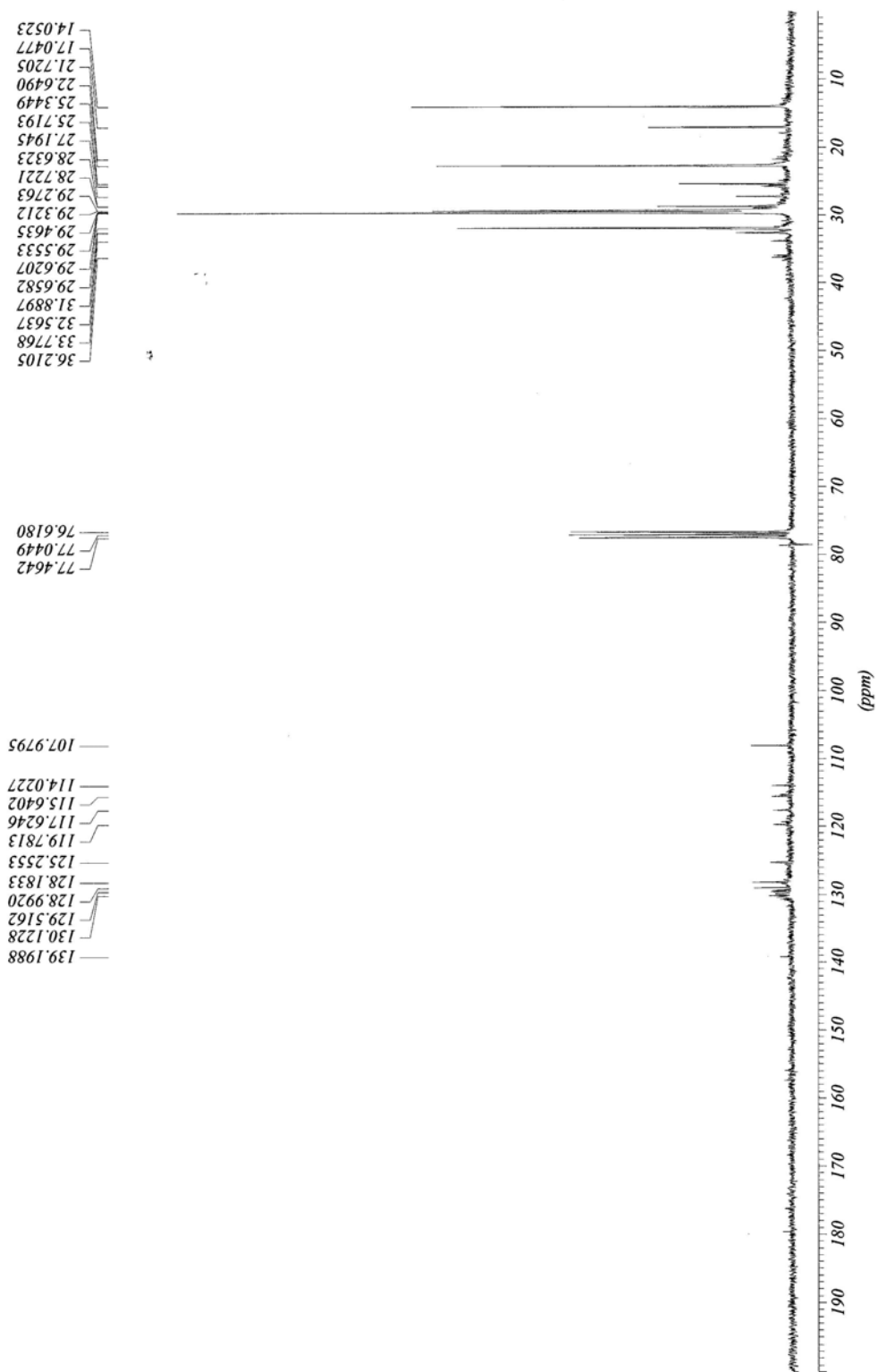


Abb. 50: Infrarotspektrum (IR) von Öl aus Tiermehl

V 12 OEL IN CDCL₃Abb. 51: ¹³C-NMR des Konvertierungsöls aus Tiermehl

6 Diskussion

6.1 Einleitung

Grundsätzlich ist eine energetische Verwertung biogener Reststoffe immer möglich. In geeigneten Verbrennungssystemen lassen sich Schadstoffemissionen unterhalb vorgeschriebener Grenzwerte einhalten. Der Nutzen ist dann die Freisetzung von Energie neben den Aschen als Feststoffprodukt. Die Entfunktionalisierung in der Niedertemperaturkonvertierung bewirkt eine Umwandlung und Trennung der Inhaltstoffe in die vier Phasen Konvertierungskohle, Konvertierungsöl, Reaktionswasser und nicht kondensierbares Gas. Kernziel der Arbeit ist die Darstellung möglicher Verwertungswege der NTK-Produkte zum rohstofflichen Recycling unter Berücksichtigung einer Verfahrensoptimierung des NTK-Prozesses durch Addition von Soda in der NTK-Umsetzung.

Bisher lag die Priorität in der Gewinnung von Konvertierungsöl aus biogenen Reststoffen. Wegen der niederen Qualität des Konvertierungsöls mit hoher Stickstoffbelastung lässt es sich nur in der Verbrennung als Substitution von schwerem Heizöl einsetzen und hat zurzeit noch einen geringen Marktpreis. Dringend geboten ist daher die Wertschöpfung für die restlichen Produkte aus der NTK. Eine Nichtbeachtung dieses Grundsatzes führt zwangsläufig zum Scheitern der NTK.

Ein guter Ansatz ist die Bildung einer Zweckgemeinschaft, bei der Abnehmer der NTK-Produkte in die Projektlaufzeit mit eingebunden sind. Zum Beispiel ist im laufenden Projekt „LOTECOTEC“ zur Verwertung von Klärschlamm via NTK der Abnehmer von Konvertierungsöl und Kohle ein nahe liegendes Tonziegelwerk [Lotecotec 2009]. Im Prozess soll das Konvertierungsöl Anwendung zur Beheizung des Brennofens finden. Die Kohle, als Zuschlagstoff zur Tonerde, eignet sich aufgrund des Ascheanteils als sekundärer Rohstoff mit energetischem Hintergrund.

Zunehmend interessanter ist die Nutzung der NTK-Kohle als CO₂-Speicher zur Korrektur der globalen CO₂-Bilanz. Unzweifelhaft ist die Speicherung von reinem C am einfachsten und sichersten. Es muss auf die Enthalpiedifferenz ΔH von C zu CO₂ von 393,5 kJ/mol

verzichtet werden. Lukrativ stellt sich die Verwertung von Klärschlamm dar, wenn aus einem Abfallstoff mit hohen Entsorgungskosten ein Wertstoff entsteht, der sich an der Börse in Form von „Carbon Credits“ vermarkten lässt.

Neue Perspektiven ergeben sich durch die Wirkung von Soda in der Umwandlung von Fetten und Lipiden in Kohlenwasserstoffe. Der Vorteil dieses Verfahrens, gegenüber der Biodieselherstellung oder katalytischem Cracken von Lipiden an sauren Katalysatoren (Feststoffsäuren), ist in dem billigen, sich nicht verbrauchenden, Reaktionsmittel zu sehen.

6.2 Einfluss von Soda auf das aus biogenen Reststoffen gewonnene Konvertierungsöl

Generell gibt es Qualitätsunterschiede zwischen allgemeinen Pyrolyseölen aus Biomassen und dem in der NTK gewonnenen Konvertierungsöl. Ein wesentliches Merkmal ist der Wassergehalt, der in den Pyrolyseölen deutlich über 10 % liegt, wobei dieser im Konvertierungsöl in der Regel nur 6 % erreicht [Oberdörfer 1990, Skrypski-Mäntele 1992, Kaltschmitt 2001]. Die Folge ist ein niedriger Heizwert unterhalb 30 MJ/kg. Hingegen liegen die Konvertierungsöle im unteren Bereich des Heizwertes von Pflanzenölen.

Auch kommt es zu Qualitätsunterschieden zwischen Konvertierungsölen aus Pilotanlagen und Laborumsetzungen. Deutlich reduziert sind Viskosität und Säurezahl um den Faktor 5 im Konvertierungsöl aus der Pilotanlage in der Ausführung als thermokatalytischer Schlaufenreaktor im Betrieb mit TM. Die Umsetzung von KS mit dem ersten Prototyp im Jahre 2002 kam zu ähnlichen Ergebnissen [Stadlbauer 2003]. Demnach ist zur Entfunktionalisierung ein intensiver Gas-Feststoffkontakt erforderlich. Wo in der Laborumsetzung die Umsetzung in einem Zylinder von $d = 70$ mm und $L = 300$ mm stattfindet, gibt es in der Pilotanlage zwischen Substrataufgabe und Reaktorfüllstand ein feinkörniges Festbett von etwa 0,8 m Höhe. Ein Vergleich der Raumgeschwindigkeiten $WHSV$ von einer NTK-Umsetzung mit $0,1 - 0,5 \text{ h}^{-1}$ und industriell genutzten katalytischen Gas-Feststoffreaktionen von $WHSV 1 - 50 \text{ h}^{-1}$ lässt auf eine sehr geringe katalytische Aktivität

des Festbetts deuten [Stadlbauer 2006a, Hölderich 1984, Ancheyta 2002]. Die Konsequenz ist, dass in den Laborumsetzungen ein vermehrtes Überdestillieren von Lipiden oder Fettsäuren stattfindet, ohne entfunktionalisiert zu werden. Solche Konvertierungsöle neigen häufig schon bei Raumtemperatur zum Ausflocken. Als erstes Qualitätskriterium zur Bewertung von Versuchen mit und ohne Sodazugabe steht die Säurezahl, womit die freien Fettsäuren der oben angesprochenen Komponenten einfach bestimmt werden können.

Eine zunehmende Entfunktionalisierung muss auch über die Parameter Viskosität, Heizwert, Ölausbeute, Wasserausbeute und Sauerstoffgehalt messbar sein. Durch den Wegfall der polaren Komponenten und die Reduzierung der Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe nimmt die Viskosität des Konvertierungsöls ab. Der verbleibende Sauerstoff im Konvertierungsöl entspricht einer partiellen Oxidation, was zu einer Verringerung des Heizwertes (Hu) führt. Ferner sind die Beiträge von Stickstoffverbindungen ($-NH_2$ Gruppen) an der gesamten Standardbildungsenthalpie geringer im Vergleich zu $-CH_2-$ Gruppen [Gmehling 1992]. Folglich muss der Hu des Konvertierungsöls zunehmen. Ebenso muss sich die Abspaltung von NH_3 , H_2S und CO_2 aus dem Konvertierungsöl in der Massenbilanz widerspiegeln. Basierend auf der gestellten Hypothese, über die Verseifung von Fetten mit anschließender thermischer Zersetzung, muss Wasser verbraucht werden. Somit ist eine Differenz in der Ausbeute an Wasser in der Variante mit Sodazugabe gegenüber der ohne Sodaapplikation anzunehmen. Dem steht entgegen, dass sich aufgrund verminderter Polarität weniger Wasser durch Wasserstoffbrückenbindungen im Konvertierungsöl einlagern kann. Durch Freisetzung von CO_2 verringert sich die Konzentration des Sauerstoffes im Konvertierungsöl.

Die in Tabelle 22 aufgeführten Signifikanzen aus den beiden Varianten der Versuchsreihe im Labormaßstab zeigen deutlich die qualitätsverbessernde Wirkung des Sodas in der NTK. Bei genauerer Betrachtung der Grafiken (Abb. 11 bis 16) ist erkennbar, dass Unterschiede der Mittelwerte der beiden Varianten immer vorhanden und diese für alle Substrate uniform sind. Eine Ausnahme bilden lediglich die Wasserausbeute der Umsetzung von KS (siehe Abb. 11) und die Ölausbeute von TR (Abb. 15). Im Falle von KS mit dem höchsten Aschegehalt aller Substrate ist die katalytische Wirkung durch

Festkörpersäuren sicherlich am höchsten und daher eine zusätzliche Wirkung des Sodas weniger stark messbar. Zusätzliche Festkörpersäuren werden auch durch die Beimischung von Holzasche (HA) als Sodaersatz in das System eingebracht. Generell kommt es zu ähnlichem Verhalten, wenn auch nicht immer so ausgeprägt. Durch Präsenz von Erdalkalimetallen kann die Reaktion der Decarboxylierung zu Ketonen führen [Merten 1972]. Der durchaus positive Einsatz von HA empfiehlt sich als Alternative zu Soda.

Tab. 22: Einfluss von Soda auf Qualitätsparameter des Konvertierungsöls in Laborumsetzungen (Prüfung auf signifikante Unterschiede zur Variante ohne Soda)

	Direkter Einfluss	Indirekter Einfluss				
	Säurezahl	Viskosität	Heizwert	Ausbeute Öl	Ausbeute Wasser	Sauerstoffgehalt
RPK	X	-	O	X	O	X
KS	X	O	X	X	O	O
FKM	X	X	X	X	X	O
TR	X	O	O	O	X	X
SCH	X	O	X	O	O	X
TM	X	X	X	O	X	X

O = Keine Signifikanz X = Signifikanz - = Wert nicht vorhanden

Die Differenz der Wasserausbeute in den beiden Varianten deckt sich im theoretischen Ansatz auf der Basis der aufgestellten Hypothese nicht mit den experimentellen Ergebnissen. Erstaunlicherweise vergrößert sich die Differenz der Wasserausbeute. Mögliche Erklärungen sind Auswirkungen auf die Entfunktionalisierung von Aminosäuren und Beeinflussung des Abbaus der Kohlenhydrate. Hinsichtlich der Stickstoffbilanz ist eine zunehmende Entfunktionalisierung von Aminosäuren zu vermuten. Denkbar kann der zusätzliche Wasserstoff bei Abspaltung einer Aminogruppe aus der Zersetzung von Wasser stammen. Letztere Reaktion beschreibt Merten [Merten 1972]. Unumgänglich zum Beweis der aufgestellten Hypothese nach Kap. 3.1.1 ist die Bilanzierung über die Umsetzung mit einem stoffspezifischen Substrat wie z.B. Lipide.

6.3 Konvertierung von Tierfett und Seife in Kohlenwasserstoffe

Durch die beschriebene Decarboxylierung von Lipiden in Kohlenwasserstoffe mit Soda eröffnet sich ein zusätzliches Anwendungsgebiet für die Niedertemperaturkonvertierung. Alternativ zur Biodieselproduktion etablieren sich verschiedene Techniken der Decarboxylierung zum Umwandeln von Lipiden in Kraftstoffe. Darunter sind zu nennen: Decarboxylierung an Zeolithen [Stadlbauer 2006], an Aktivkohle [Danzig 2007] oder durch heterogene Edelmetallkatalyse [Mäki-Arvela 2008]. Die beschriebenen Verfahren unterscheiden sich in der Arbeitstemperatur und somit auch in der Selektivität. Am weitesten fortgeschritten sind die Unternehmungen der finnischen Neste Oil mit ihrem Produkt NexBTL, mit dem das Unternehmen zusammen mit Daimler bereits Fuhrparks betreibt [Böhme 2007].

Das Verfahren des Fraunhofer Institutes mit alkalischer Aktivkohle kommt dem der NTK mit Soda am nächsten. Ein Vorteil der Reaktion mit Soda besteht darin, dass der Rohstoff sehr günstig ist und sich nach der beschriebenen Reaktion immer wieder selbst regeneriert. Gestützt wird die aufgestellte Hypothese des chemischen Reaktionsweges der Decarboxylierung durch Analysen der Iod-Zahl sowie der chromatographische Bestimmung von Alkanen und Alkenen. Beide Analysen zeigen, dass trotz des ähnlichen Fettsäurespektrums der Substrate von Seife und Tierfett ein anderes Verhältnis von Alkanen zu Alkenen entsteht (siehe Abb. 45 und Abb. 46). Somit muss zum Teil durch Wasserspaltung eine Absättigung der in der thermischen Zersetzung entstehenden Kohlenwasserstoffradikale über den beschriebenen Reaktionsweg stattfinden. Insgesamt ist dadurch eine Verbesserung der Produktqualität gegeben. In beiden Fällen verbleiben noch Radikale sowie Fettsäuren im Konvertierungsöl, die zur Herabsetzung der Oxidationsstabilität führen.

Zur Produktaufbereitung bieten sich folgende Verfahrensschritte an: Säurewäsche → Laugenwäsche → Fraktionierte Rektifikation in Benzin und Diesel → Zusatz geeigneter Antioxidantien. Die aufgelisteten Verfahren entsprechen den Standardverfahren der Biodieselproduktion verunreinigter Fette oder dem herkömmlichen Raffinerieprozess. Ein weiterer Vorteil der Niedertemperaturkonvertierung liegt darin, dass in der

Laugenwäsche anfallende Seifen dem Prozess der Niedertemperaturkonvertierung wieder zurückgeführt werden können.

6.4 Bilanzierung des Energieumsatzes in der Niedertemperaturkonvertierung

Die Bilanzierung des Energieumsatzes in der NTK, basierend auf Reaktionsenthalpien nach Kap. 2.3, klassifiziert die Konvertierung von Lipiden und Aminosäuren als endotherme und die Konvertierung von Kohlenhydraten als exotherme Reaktion. Ablaufende Redox-Reaktionen der mineralischen Bestandteile sind wegen des geringen Ascheanteils zu vernachlässigen. Ferner sind derartige Reaktionen im Temperaturfenster der NTK minimiert. Im Falle von FKM zeigt sich, gestützt auf die Untersuchungen der Röntgendiffraktometrie, dass der vorliegende Fluorapatit den NTK-Prozess ohne Veränderung durchläuft. Aufgrund der, um den Faktor 4 größeren, Enthalpiedifferenz bei der Freisetzung (Abspaltung) von Wasser aus Kohlenhydraten gegenüber der Bildung von CO_2 , H_2S und NH_3 , müsste in der Gesamtbilanz die Reaktion exotherm verlaufen. Somit ist der maximale Energieumsatz im Falle der reinen Konvertierung von Kohlenhydraten durch freiwerdende Reaktionsenthalpien auf 16 %, begrenzt. Mit den Ergebnissen aus der experimentellen Versuchsreihe wird der Energieumsatz nach Gleichung 18 beschrieben:

$$Hu_{\text{Substrat}} = y_{\text{Kohle}} \cdot Hu_{\text{Kohle}} + y_{\text{Öl}} \cdot Hu_{\text{Öl}} + y_{\text{RW}} \cdot Hu_{\text{RW}} + \Delta H_R + \Delta H_{\text{Verl.}} \quad (\text{Gl. 18})$$

Unter den Verlusten $\Delta H_{\text{Verl.}}$ sind die brennbaren Bestandteile des nicht kondensierbaren Gases zu verstehen. Das in der Versuchsanordnung bei einer Umsetzung produzierte, nicht kondensierende Gas lässt sich wegen des ständigen Einsatzes von Stickstoff als Inertgas und des hohen CO_2 -Gehaltes im Junkerskalorimeter zur Heizwertbestimmung nicht verbrennen. Folglich kann $\Delta H_{\text{Verl.}}$ und ΔH_R nur in einem zusammengefassten Parameter ΔH_{NTK} bilanziert werden. Die Gleichung 18 reduziert sich auf:

$$Hu_{Substrat} = y_{Kohle} \cdot Hu_{Kohle} + y_{\ddot{O}l} \cdot Hu_{\ddot{O}l} + y_{RW} \cdot Hu_{RW} + \Delta H_{NTK} \quad (\text{Gl. 19})$$

Exemplarisch sind die Energieumsätze anhand von RPK bezogen auf den Brennwert in einem Energieflussbild nach Sankey in Abb. 52 dargestellt.

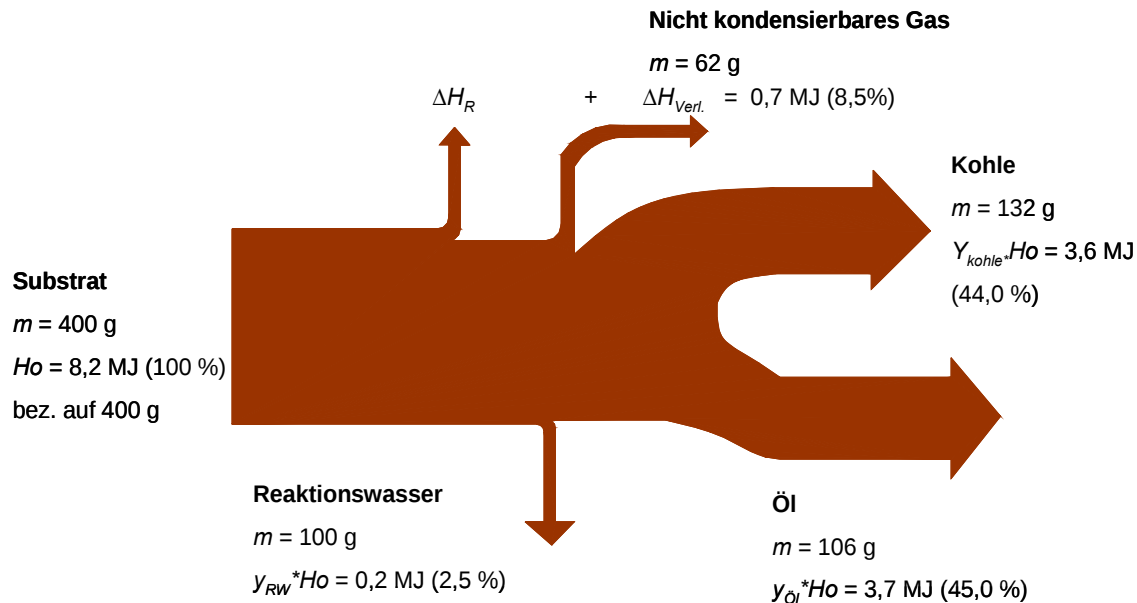


Abb. 52: Energieflussbild nach Sankey der Energieumsätze bezogen auf den Brennwert der Nieder-temperaturkonvertierung von RPK im Laborversuch V160 (Bilanzierung nach Berechnung in Tab. A-16)

Trotz des hohen Protein- und Lipidgehaltes verbleiben noch ca. 44 % der nutzbaren Verbrennungsenergie in der NTK-Kohle. Ein geringer Anteil von ca. 2 % des Energieumsatzes findet sich als Verlust in Form von organischen Bestandteilen im Reaktionswasser wieder. Eine wesentliche Belastung des Reaktionswassers entsteht durch die gelöste Essigsäure mit bis zu 8,5 g/L für TR. In Abb. 52 ist der Energieverluststrom im RW über den Brennwert des eingedampften Rückstandes aus dem RW bilanziert. Dort liegt die Essigsäure dann als Ammoniumacetat vor. Der Gesamtessigsäureanteil von 3,5 g/L ist bilanziert. Aus den Laborumsetzungen ergeben sich Werte für ΔH_{NTK} von 23 % für SCH+Soda bis zu 7 % für RPK. Beobachtet wird ein größeres ΔH_{NTK} in den Varianten mit Sodazugabe (siehe Anhang Abb. A-5). Als vorsichtige Schätzung kann von einem Energieverlust im nicht kondensierenden Gas von

ca. 10 % ausgegangen werden. Zur energieeffizienten Betriebsweise der NTK ist somit eine energetische Verwertung des NKG anzustreben.

6.5 Nutzung des Kohlenstoffs in der NTK-Kohle

6.5.1 Verwendung als Brennstoff

Die ausgewählten Substrate haben alle eine unterschiedliche Zusammensetzung der mineralischen Bestandteile. Positiv gegenüber dem Ausgangssubstrat ist die Reduzierung von Chlorid und Schwefel zu bewerten, die in der NTK teilweise verflüchtigt werden. Mit Ausnahme von KS ist der Gehalt an Silikaten sowie Aluminium- und Titanoxiden recht gering. Wichtiger als der Ascheschmelzpunkt ist nach Zelkowski die Verschlackungsneigung [Zelkowski 1986]. Bei Betrachtung der Gleichung zur Berechnung des Verschlackungsfaktors (R_S) ist anzunehmen, dass fehlende Si-, Al- und Ti-Anteile teilweise durch den niedrigeren Schwefelgehalt kompensiert werden können [Ruhrkohlen-Handbuch 1969]:

$$R_S = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO} \cdot S_{(i,wf)} \quad (\text{Gl. 20})$$

In der Gleichung ist der doch erhebliche Phosphorgehalt der Aschen aus den untersuchten biogenen Reststoffen nicht berücksichtigt. Nachteilig wirkt sich in der Verbrennung wegen eines erhöhten Natrium- und Kaliumgehaltes ein größerer Fouling-Index aus. Seine Berechnung beschreibt folgende Gleichung:

$$F_u = R_S \cdot \frac{Na_2O + K_2O}{S_{(i,wf)}} \quad (\text{Gl. 21})$$

Hinsichtlich des Inkohlungsgrades, als Faktor der Zunahme des Kohlenstoffes in organischer Masse, lässt sich die NTK-Kohle in braunkohlentypische und steinkohlentypische Brennstoffe klassifizieren. Die NTK-Kohlen aus TR, SCH und RPK weisen eine Kohlenstoffkonzentration $C_{(waf)}$ von etwa 80 % auf. Steinkohlen werden im Bereich von 76 - 94 % klassifiziert. Die anderen NTK-Kohlen haben eine Kohlenstoffkonzentration

$C_{(waf)}$ von 64 % für KS, 68 % FKM und 71 % bei TM. Weichbraunkohlen zeichnen sich durch einen $C_{(waf)}$ von 64 % bis 74 % aus.

Neben dem Inkohlungsgrad ist für das Abbrandverhalten der Anteil an flüchtigen Bestandteilen von Bedeutung.

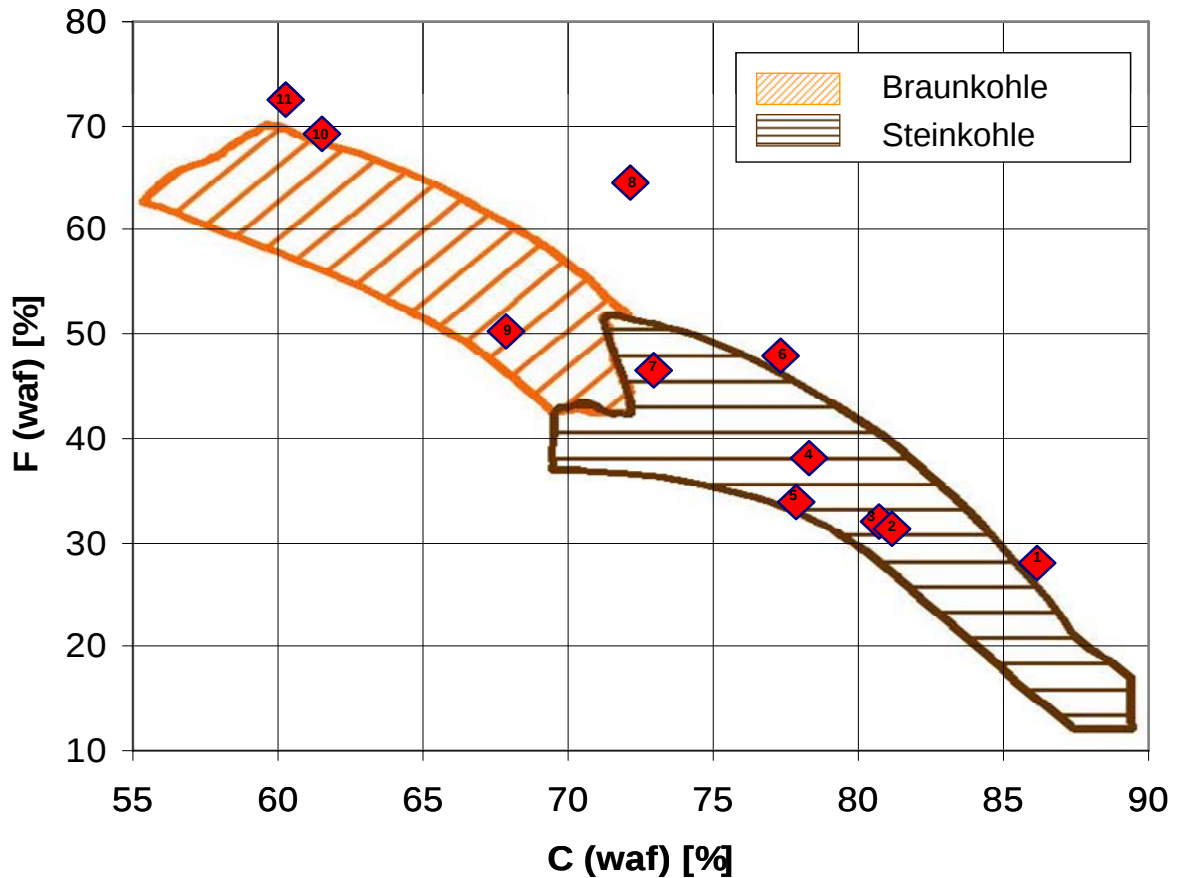


Abb. 53: Einstufung der NTK-Kohlen in Stein- und Braunkohle unter Betrachtung der Parameter Kohlenstoffgehalt C und der flüchtigen Anteile [Zelkowski 1986]. Mit 1=TR, 2=TR+Soda, 3=RPK, 4= RPK+Soda, 5=SCH, 6=SCH+Soda, 7=SCH+HA, 8=FKM, 9=FKM+Soda, 10=KS und 11=KS+Soda

In Abb. 53 sind die NTK-Kohlen auf der Abszisse anhand des Kohlenstoffgehaltes $C_{(waf)}$ und auf der Ordinate mit den zugehörigen flüchtigen Anteilen $F_{(waf)}$ aufgetragen. Größtenteils fallen diese in den Bereich der Braun- und Steinkohlen. Die beiden wichtigsten Parameter für die technische Verbrennung bestätigen die Ersetzbarkeit fossiler Kohle durch NTK-Kohle.

Tab. 23: Zusammenstellung der Veränderung von Eigenschaften von Substrat und NTK-Kohle aus Substrat

	<i>Hu</i>	<i>cN/Hu</i>	<i>tmax.</i>
RPK	+ (+)	- (o)	+ (+)
KS	- (-)	+ (+)	+ (+)
FKM	- (-)	+ (+)	+ (+)
SCH	+ (+)	- (+)	+ (+)
TR	+ (+)	o (o)	+ (+)

+ positiv für NTK-Kohle; – negativ für NTK-Kohle; o keinen Einfluss

() Wert der Variante mit Sodazugabe

Eine tiefgründigere Bewertung der NTK-Kohle bringt hervor, dass trotz Abtrennung des energiereichen Konvertierungsöls in der NTK-Kohle eine Steigerung des Heizwertes gegenüber dem Ausgangssubstrat erfolgen kann. Gemäß Tab. 23 trifft dies für RPK, SCH und TR zu. Insgesamt wirken sich Komponenten der Entfunktionalisierung wie H₂O und CO₂ stärker als Kohlenwasserstoffe auf die Energiebilanz in der NTK zugunsten der NTK-Kohle aus. Die Zugabe von Soda hat darauf keinen Einfluss.

Über eine Steigerung des Heizwertes berichtet auch Kiel im Prozess der Torrefaction [Kiel 2008]. Hier werden Holzpellets durch eine Aufheizung auf 200 - 300 °C behandelt. Dadurch kommt es zu einem Massenverlust von ca. 70 % durch Ausgasung heizwertarmer Komponenten. Weitere Vorteile: bessere Eigenschaften in der Weiterverarbeitung, geringere Materialfeuchte und niedrigere Transportkosten durch Gewichtsersparung.

Im Sinne der Reduzierung von Stickoxiden ist von einer Verbesserung des Verhaltens bei der Verbrennung von NTK-Kohle gegenüber dem Substrat auszugehen. Zum einen wird das Verhältnis aus Stickstoffkonzentration zu Heizwert gemindert, zum anderen ist der erhöhte Beitrag des Brennstoff-NO der flüchtigen Anteile, die in den Substraten größer sind als in der NTK-Kohle [Zelkowski 1986, Pershing 1979], bekannt. Dabei kommt es in der Verbrennung eines Feststoffpartikels durch die notwendige Sauerstoffdiffusion zu einem Sauerstoffmangel im Inneren des Partikels, der die Bildung von Stickoxiden vermindert. Generell haben unbehandelte Biomassen einen Anteil an flüchtigen Bestandteilen $F_{(waf)}$ über 70 % [Sänger 1999, Otero 2007]. Die NTK-Kohlen mit einem

hohen Stickstoffgehalt RPK und SCH haben einen Gehalt an $F_{(waf)}$ von knapp über 30 %. Dadurch ist mit einer Verminderung des Brennstoff-NO zu rechnen.

Betrachtet man die maximale theoretische Verbrennungstemperatur (t_{ad}), bei der die gesamten frei werdenden Bildungsenthalpien des Reaktionsumsatzes dem Rauchgas ohne Wärmeabgabe an die Umgebung zugeführt werden, haben NTK-Kohlen höhere theoretische Verbrennungstemperaturen als die Ausgangssubstrate. Drastisch ist die Steigerung von t_{ad} bei dem Substrat KS mit 1350 °C auf 1980 °C bei Verbrennung der daraus entstehenden NTK-Kohle (Tabelle mit ermittelten t_{ad} befindet sich im Anhang A-36). Ein höherer Aschegehalt in den NTK-Kohlen, der in der Berechnung als Feststoff angenommen wird, fällt nicht so sehr ins Gewicht wie frei werdende Gase wie z. B. Wasser oder CO₂, hervorgehend aus dem Sauerstoffgehalt des Brennstoffs, mit einer hohen spezifischen Wärmekapazität. In der technischen Anwendung ist diese weniger von Bedeutung, da der Trend der Verbrennung von Sekundärbrennstoffen zu kalten Flammen geht, wie diese z. B. in der Wirbelschicht vorherrschen. Interessanter ist die Ausnutzung der hohen Flammentemperaturen in technischen Anwendungen. Besonders zu nennen ist die thermochemische Aufbereitung von phosphathaltigen Aschen nach dem BAM-Verfahren [Kley 2003]. Zusammenfassend wird folgende Aussage getroffen: Aufgrund ihrer Ascheeigenschaften können die NTK-Kohlen nicht vollumfänglich die Eigenschaften der Braun- und Steinkohlen erfüllen. Eine anteilige Ersetzbarkeit ist aber auf alle Fälle gegeben. Vorteile sind erst im Vergleich zu den Ausgangssubstraten sichtbar. Besonders zu nennen sind die geringeren flüchtigen Bestandteile, geringere Materialfeuchte und bessere Mahlbarkeit. Somit ist eine Behandlung von geeigneten Abfallstoffen durch die NTK ratsam.

6.5.2 Kohlenstofffixierung

Die Erfüllung der Vorgaben der Reduktion der CO₂-Emissionen durch Einfangen des Kohlendioxids im Kraftwerk scheint technisch realisierbar. Neben den schon technisch erprobten Verfahren der Verbrennung mit reinem Sauerstoff oder einer nachgeschalteten CO₂-Absorption wird an energetisch effektiveren Verfahren auf Basis von Verbrennung

über die Reduktion von Metalloxiden und der Bindung von CO₂ an Kalkstein geforscht [Epple 2009]. Wesentlich schwieriger ist die Aufgabe, das konzentrierte Kohlendioxid zu speichern. Wo in einem mit Steinkohle befeuerten Kraftwerk monatlich 200 000 t Steinkohle verbrannt werden, sind zukünftig etwa 600 000 t Kohlendioxid zu verwalten. Neueste Studien befassen sich mit der Bewertung von Kohlendioxidspeicherung durch Einpressen in unterirdische Gaslagerstätten. Anwendung findet diese Technik in der Förderung von Erdöl. Untersuchungen von verschiedenen Erdölfeldern decken den Verlust von Kohlendioxid auf [Gilfillan 2009]. Sehr ambitioniert sind die Versuche, das Kohlendioxid mittels Photosynthese durch effizientere Biomassebildung zu fixieren. Die favorisierten Algen brauchen aber zum Wachsen eine gewisse Menge an Nährstoffen und zur Bereitstellung der Sonnenenergie zu Photosyntheseleistung werden große Flächen benötigt [Müller-Jung 2008].

Wesentlich einfacher ist die Fixierung von Kohlenstoff als inerte Kohle. Schon seit Bestehen der Vegetation auf der Erde wird auf natürlichem Wege durch Flächenbrände mit einer teilweisen Bildung von Holzkohle Kohlenstoff im Boden angereichert. In australischen Böden findet Skjemstad Konzentrationen an C von 0,8 g/100g Boden [Skjemstad 1996]. Weitere Untersuchungen von amerikanischen Böden zeigen ähnliche Konzentrationen mit einem Anteil von 35 % am gesamten organischen Gehalt an Kohlenstoff (TOC) [Skjemstad 2002]. Hochaktuell ist die Herstellung von fruchtbaren Böden mit „Terra preta“ zur Anreicherung des Bodens mit Kohlenstoff. Als zusätzliches Plus wird Kohlenstoff fixiert. Terra preta nova verbessert die Bodeneigenschaften durch eine erhöhte Wasserkapazität, bessere Nährstoffbindung und Veränderung der mikrobiologischen Aktivität. Letztere kann die CO₂-Bilanz des Prozesses entscheidend beeinflussen und in extremen Fällen sogar verschlechtern. Wardle berichtet über die Auswirkungen von Kohle auf mikrobiologische Aktivität im Boden [Wardle 2008]. Ebenso gibt es Studien der direkten „Beisetzung von Biomasse“ (Holz) [Zeng 2008]. Entscheidend für die Fixierung von Kohlenstoff ist der Grad der Inkohlung der umgewandelten Biomasse, der in den NTK-Kohlen beachtlich fortgeschritten ist. Weitergehende Studien müssen aufdecken, welcher Grad der Inkohlung für eine langfristige Fixierung des Kohlenstoffes erforderlich ist.

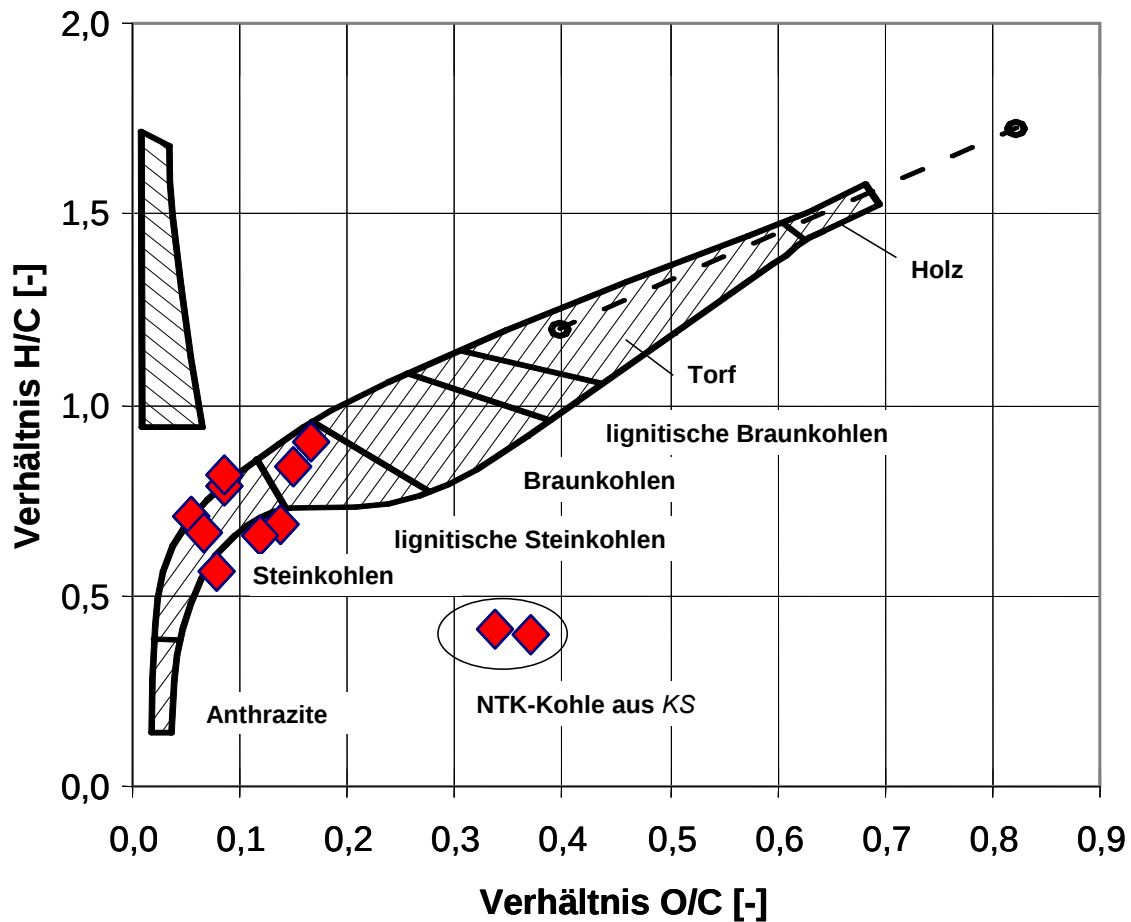


Abb. 54: Darstellung von fossiler Kohle und NTK-Kohle in den Atomzahl-Verhältnissen H/C und O/C [Meunier 1962]

Durch Pyrolyse von Biomasse kann anteilig Energie gewonnen und zusätzlich CO_2 in Form von Kohlenstoff im Erdboden fixiert werden. Dieser dient zum Ausgleich des im Zuge der Industrialisierung und Zunahme der Weltbevölkerung zusätzlich freigesetzten Kohlendioxids. Nach Berechnungen von Lehmann ist eine solche Prozessführung bei CO_2 -Zertifikaten von 37 USD wirtschaftlich durchführbar [Lehmann 2007]. Die Niedertemperaturkonvertierung von proteinhaltigen und fettreichen Reststoffen in Form einer sanften Pyrolyse läuft ähnlich ab. Während das gewonnene Konvertierungslöl der Energiegewinnung dient, übernimmt die NTK-Kohle die Aufgabe der Kohlenstofffixierung. Zunächst ist davon auszugehen, dass sich die NTK-Kohle, gewonnen aus biogenen Reststoffen, hinsichtlich ihrer Inkohlung fast nicht von Pyrolyseprodukten

unterscheidet. Geringe Vorteile können durch die Nutzung der höheren mineralischen Bestandteile als Pflanzennährstoffe entstehen.

6.5.3 Rohstoff für die Graphitherstellung

Ein Ziel der Analysen bezüglich der NTK-Kohle ist, Unterschiede gegenüber Kohlen anderer Herkunft aufzudecken. Je nach Charakterisierung der jeweiligen NTK-Kohle können sich Nutzungsmöglichkeiten des energetischen sowie rohstofflichen Recyclings analog zu den herkömmlichen Kohlen ergeben. Besonders zu nennen sind die künstliche Herstellung von Graphit und die Aufbereitung zu Aktivkohle.

Neben den bergmännisch gewonnenen Naturgraphiten werden industriell erzeugte Graphite verwendet. Als Rohstoffe werden graphitierbare Kohlenstoffkörper benötigt. Diese entstehen durch eine Flüssigphasenpyrolyse aus geschmolzenen kondensierten Aromaten. Bevorzugt kommt Petrolkoks aus der Erdölraffination zur Verwendung. Laut Vohler führt eine Festphasenpyrolyse wie in der NTK nicht zu graphitierbarem Kohlenstoff [Vohler 1977]. Da auch in den Untersuchungen der Röntgendiffraktometrie keine kristalline Struktur des Kohlenstoffes erkennbar ist, scheint diese Form des rohstofflichen Recyclings verwehrt zu sein.

6.5.4 Rohstoff für die Aktivkohleherstellung

Breite Rohstoffquellen können der Herstellung von Aktivkohle dienen. Je nach Anforderung ist zwischen niederen und höheren Qualitäten auszuwählen. Ein bevorzugtes Substrat zur Herstellung hochwertiger Qualitäten sind Kokosnussschalen. Niedere Qualitäten stammen überwiegend aus der Behandlung von Braunkohlen. Neben der Struktur zur geeigneten Porenbildung sind geringe Aschegehalte wünschenswert. Der wesentliche Verfahrensschritt in der Herstellung ist die Aktivierung mit Wasserdampf oder Wasserstoff bei Temperaturen um 800 °C. Dabei entstehen Poren mit $d < 5$ nm [Bayer 1995a]. Abgeschlossene Studien der NTK kommen zu dem Ergebnis der guten

Aktivierbarkeit von NTK-Kohle [Maurer 1994]. Beladungskapazitäten gemessen an der Hexanadsorption liegen im Bereich von 40 - 50 % für RPK und bei nur 12% für KS, was dem einer Aktivkohle mittlerer bis guter bzw. schlechter Qualität entspricht. Ermittelte BET-Oberflächen reichen von 200 - 500 cm²/g für KS bis 50 - 150 cm²/g je nach Aktivierungsmethode [Maurer 1994]. Durch Beladung an Schwermetallen (SM) in der NTK-Kohle aus Klärschlamm ist deren Anwendung als Aktivkohle wegen der Gefahr des Auswaschens der SM nicht für die Behandlung von wässrigen Medien geeignet. Nachteilig ist der hohe Aschegehalt in den Konvertierungskohlen von 17 % für RPK und SCH bis 68 % für KS. Nur NTK-Kohle aus TR liegt mit einem Aschegehalt von 5,7 % im Bereich der Braun- und Steinkohlen.

6.6 Nutzung von Phosphor in der NTK-Kohle

6.6.1 Direkte Applikation der NTK-Kohle als Dünger

Die direkte Applikation von NTK-Kohle als Dünger benötigt für deren Anwendung, mit Ausnahme einer nachfolgenden Pelletierung, keinen zusätzlichen Verfahrensschritt der Produktaufbereitung. Gerade im Anfangsstadium fällt die Wahl der Prozessführung in industriellen Anlagen zunächst auf die einfachste Strategie, was durch die direkte Applikation gegeben wäre. Wegen der hohen Phosphorkonzentration in der NTK-Kohle gilt dieser als der Hauptpflanzennährstoff.

Phosphatlöslichkeit

Neben den NTK-Bedingungen ist die chemische Bindung von Phosphor im Ausgangssubstrat von entscheidender Bedeutung für seine Pflanzenverfügbarkeit in der NTK-Kohle. Zu erwarten sind Umlagerungsprozesse in der NTK zu stabileren Verbindungen, d. h. zu schlechterer Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor. Der Aufschluss der organischen Masse durch Vergrößerung der Oberfläche kann aber ein verbessertes Lösen der Mineralien bewirken. Die Niedertemperaturkonvertierung verändert die schon im Ausgangssubstrat vorhandenen Metallphosphate nicht. Im Falle von KS, wo

Eisen(III)chlorid als Fällmittel in der Abwasserreinigung eingesetzt wird, liegen auch die Phosphate in der NTK als Eisenphosphate vor. In den Extraktionsversuchen kann FePO_4 wegen der Bildung des Eisencitratkomplexes besser in Lösung gehen. Die Extrakte mit Zitronensäure bringen dies optisch durch eine intensive Gelbfärbung zutage. Als einzige NTK-Kohle wird in der Extraktion von KS mit Citronensäure eine wesentlich höhere Löslichkeit erzielt (siehe Abb. 24).

Gleicherweise durchläuft auch Phosphat in NTK-Kohle aus FKM keine Umwandlung in der Konvertierung. Zu moderat sind die in der NTK herrschenden Temperaturen, um Stoffumwandlungen wie z. B. in den Glühphosphaten zu realisieren [Werner 1967]. Aus diesem Grund wird in den Untersuchungen der Röntgendiffraktometrie Calciumfluorapatit als überwiegende Phosphorverbindung in der Kohle aus FKM nachgewiesen. Lediglich ein geringer Anteil, vermutlich organische Phosphorverbindungen, wird durch Zugabe von Soda gemäß Abbildung 23 in wasserlösliche *ortho*-Phosphate umgewandelt.

Stärker ausgeprägt ist die Wirkung von Soda auf die Umwandlung der Phosphate in der Konvertierung von Substraten mit überwiegend organischen Phosphaten. Hier steigert sich der Anteil, der mit Wasser, Ameisen- und Citronensäure extrahierbaren *ortho*-Phosphate, jeweils um mindestens den Faktor 12 gegenüber der Variante ohne Sodazugabe. Alternativ ist industrielles Soda durch carbonathaltige Holzaschen ersetzbar. Da der Anteil an Erdalkalimetallen in der HA größer ist als der von Alkalimetallen, müssen bevorzugt aus den organischen Phosphaten tertiäre Calciumphosphate gebildet werden. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus den Extraktionen in Abbildung 22. Bei Verwendung von Holzasche geht die Wasserlöslichkeit bei gleichbleibender Löslichkeit mit organischen Säuren verloren.

Die thermogravimetrischen Versuche mit KH_2PO_4 , ATP und Phytat können über stöchiometrische Bilanzierung die Bildung von Polyphosphaten der chemischen Summenformel $(\text{MePO}_3)_n$ nachweisen. Auffällig ist, dass die maximalen Zersetzungsgeschwindigkeiten von KH_2PO_4 und Phytat bei 339 °C bzw. 331 °C auftreten und dicht beieinander liegen. Weiterhin ist durch zusätzlichen Aufschluss der Extrakte darin die Präsenz von Polyphosphaten nachweisbar. Somit wird durch die Zugabe von Soda oder HA primär die Bildung von Polyphosphaten unterbunden. Je nach dem Angebot von

Alkali- und Erdalkalicarbonaten (speziell Calcium) bilden sich wasserlösliche oder wasserunlösliche Phosphate.

Gefäßversuch

Die Verbesserung der Löslichkeit durch die Sodazugabe in der Erzeugung der NTK-Kohlen wirft nun die Frage auf, ob sich auch die P-Bioverfügbarkeit in Bodenuntersuchungen und Pflanzenexperimenten dokumentiert.

Nach einer einwöchigen Inkubationszeit ist davon auszugehen, dass die Veränderungen der Phosphate im Versuchsboden (Adsorptionsprozesse, Oxidation von Polyphosphaten oder mikrobiologische Aktivität) relativ gering sind. Sie sind aber ausreichend, um die P-Verfügbarkeit abschätzen zu können.

Die gewonnenen Ergebnisse aus den Extraktionen der Düngemitteluntersuchung finden in der Bodenuntersuchung ihre Bestätigung, wobei aus den Varianten mit Sodazugabe mit der *CAL*- sowie der *EUF*-Methode mehr *ortho*-Phosphat extrahiert werden kann. Erstaunlicherweise wird in den *CAL*-Extrakten aus KS die größte Menge an *ortho*-Phosphat gefunden, wohingegen die Phosphatentzüge mit NTK-Kohle aus diesem Substrat zusammen mit FKM sehr schlecht abschneiden. Auch kann alleinig aus den Ergebnissen der *EUF*-Extraktion keine allgemeine Aussage über das Verhalten im Gefäßversuch getroffen werden. Zwar haben SCH und MAP jeweils in den *EUF*-Extrakten sowie Phosphatentzügen einen Spitzenplatz, doch lässt sich das weicherdisge Rohphosphat (RP) mit seinem Platz im vorderen Drittel nicht unter den Phosphor-Düngemitteln mit hoher Nährstoffeffizienz einordnen. Im Gegensatz dazu findet Steffens im Boden bei pH-Werten von 6,2 stärker reduziert das mit der *EUF*-Methode extrahierbare Phosphat aus RP [Steffens 1987]. Offenbar können die Parameter *CAL*- und *EUF*-Phosphat die Komplexität der Phosphataneignung der Pflanze nicht ausreichend ausdrücken.

Der unter den gegebenen Bedingungen durchgeführte Gefäßversuch ist geeignet zur Beurteilung der P-Düngewirkung verschiedener NTK-Kohlen. Ausgehend von der optimalen Düngung mit Makro- und Mikronährstoffen für Weidelgras, ist die P-Verfügbarkeit in den NTK-Kohlen sehr gut zu analysieren.

Die Varianten mit Sodazugabe erhöhen den pH-Wert des Bodens. Da aber in diesen offensichtlich eine größere Löslichkeit der Phosphate vorliegt, hat die Abnahme der Löslichkeit von Calciumphosphaten bis zu einem pH-Wert von 8,8 einen geringeren Einfluss.

Die Kontrollpflanzen bleiben gegenüber den anderen Varianten im Wachstum zurück. Im Verlauf der drei Schnitte ist eine stetige Abnahme des P-Entzuges messbar, wobei im dritten Schnitt praktisch keine P-Aufnahme in den Spross mehr stattfindet. Die Phosphorkonzentration im Spross beträgt in der Kontrolle bei allen drei Schnitten 1 g P/g Trockenmasse (siehe Abb. 34). Dies ist vermutlich die minimale Konzentration, die sich dann entscheidend als wachstumslimitierender Faktor ausprägt. Basierend auf dem Vergleich zur Kontrollpflanze wird mit allen eingesetzten Düngern eine signifikante Düngewirkung erzielt. Nachweisbar ist die Signifikanz in allen Parametern wie Trockenmasseertrag, Frischmasseertrag, Phosphorkonzentration und Phosphorentzug.

Auch die verschiedenen Varianten zeigen untereinander signifikante Unterschiede. Dabei sind nicht alle auf die Phosphatverfügbarkeit zurückzuführen. Sicherlich ist der größte Trockenmasseertrag von MAP auch durch die erhöhte Stickstoffversorgung des Weidelgrases bedingt. Nicht ganz unerheblich dürfte der Einfluss von zusätzlichen Mikronährstoffen in den Varianten KS und TP sein. Trotz eines niedrigen P-Entzuges liegen die erzielten Trockenmasseerträge im Bereich der Varianten von RPK+Soda und SCH+Soda. Aufgedeckt wird die Wirkung von Eisenverbindungen im Klärschlamm. Diese haben in der Kohle aus KS die gleiche Wirkung. In der NTK-Kohle (stammend aus den Laborversuchen von Klärschlamm aus der Kläranlage vor dem Umbau) beträgt der Eisengehalt in der NTK-Kohle 2,5 %. Unter diesen Bedingungen ist die Phosphatlöslichkeit in der Extraktion mit Ameisensäure noch höher als die mit Citronensäure. Nach dem Umbau steigt der Eisengehalt durch die installierte Fällung mit Eisen(II)chlorid auf 6 % an. Danach ist die Citronensäure ein besseres Extraktionsmittel für Phosphatverbindungen im Klärschlamm. Folglich hat die Variante NTK-Kohle aus der Demonstrationsanlage nur eine geringe Düngewirkung, die sich im Bereich des weicherdigen Rohphosphates (RP) befindet. Insbesondere weist Römer auf das Sorptionsverhalten von Eisen und Aluminium mit Herkunft aus Klärschlämmen hin [Römer 2001, 2002, 2003 und 2003a]. Das in den Untersuchungen vorgeschlagene

maximale Fe/P-Verhältnis von 0,7 wird in der NTK-Kohle aus der Demonstrationsanlage mit 2 weit überschritten.

Die höchsten Phosphorentzüge und Phosphorkonzentrationen im Spross werden neben dem MAP mit den NTK-Kohlen der Sodavariante aus Substraten mit überwiegend organischen Phosphaten erzielt. Eine Verbesserung ergibt sich in den Varianten mit Sodazugabe durch die Bildung von wasserlöslichen Phosphaten, die eine schnelle Phosphatverfügbarkeit bieten. Dadurch lässt sich der Nährstoff effizient nutzen. Bedingt durch die Konzentration von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen im Substrat ist der maximale Anteil der wasserlöslichen Phosphate vorgegeben. Der übrige Phosphor liegt dann in der NTK-Kohle aus RPK oder SCH mit Sodazugabe vorwiegend als tertiäres amorphes Calciumphosphat vor.

Werden die organischen Phosphate in der NTK-Umsetzung ohne Sodazugabe umgesetzt, kommt es zur Bildung von kondensierten Phosphaten. Die Extraktionsversuche und der Gefäßversuch deuten auf schlecht lösliche Metaphosphate hin. Vermutlich lassen sich diese in wässrigen Lösungen nur schwer hydrolysieren. Untersuchungen von Torres zeigen, dass Pyrophosphat und Tripolyphosphat in destilliertem Wasser wesentlich besser hydrolysieren als Trimetaphosphat, das nach 90 Tagen nur bis zu 25 % seiner Gesamtkonzentration hydrolysiert [Torres-Dorante 2004, 2005 und 2006]. In Bezug auf Phytat als Inhaltstoff organischer Phosphate in Getreideschlempen und Rapssamen können diese durch Phytasen hydrolysiert werden und sind allgemein pflanzenverfügbar [Leppin 2007, Dou 1992]. Technisch ist durch Sodazugabe das daraus entstandene Polyphosphat in pflanzenverfügbares Phosphat überführbar. Daher benötigt die Niedertemperaturkonvertierung zur Verwendung der NTK-Kohle im Falle einer direkten Applikation als Dünger die Zugabe von Carbonaten wie Soda, Kaliumcarbonat oder Aschen aus Verbrennungen niedriger Temperaturen, bei denen die Carbonate nicht calcinieren.

Die Untersuchungen decken auf, dass die Niedertemperaturkonvertierung aus problematischen Reststoffen hochwertige Dünger herstellen kann. Sicherlich scheint die Konvertierung von Pressrückständen oder Schlempe in Ländern mit einem unausgewogenen Verhältnis von Pflanzenproduktion zu Fleischwirtschaft interessanter zu sein, da dort der fehlende Absatz auf dem Futtermittelmarkt zu Engpässen der

Verwertung führen kann. Auf dem heimischen Markt ergeben sich Nischen in der Verwertung von Klärschlamm, Tiermehl und Fleischknochenmehl. Für Tiermehl der Kategorie 1 bleibt der bisher einzige Versorgungsweg die Verbrennung. Durch die NTK ergibt sich ein breiterer Entsorgungsweg. In ersten Untersuchungen konnte Stadlbauer die Wirksamkeit der Zerstörung von Prionen nachweisen [Stadlbauer 2003]. Ähnlich werden Xenobiotica im Klärschlamm durch die NTK verflüchtigt und teilweise abgebaut [Stadlbauer 2005]. Die Schwermetallproblematik bleibt aber größtenteils bestehen. Zumindest ist NTK-Kohle als hygienisch unbedenklichen Produkt zu bewerten.

6.6.2 Integration in das BAM-Verfahren

Eine Art der Aufbereitung zu schadstofffreien Düngern ist die thermochemische Behandlung von Klärschlammaschen nach dem BAM-Verfahren (benannt nach dem Patentträger der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin). Durch einen Glühprozess bei etwa 1050 °C können sich bei Vermischung der Aschen mit Alkali- oder Erdalkalichloriden die Schwermetalle als Schwermetallchloride verflüchtigen. Deren Abscheidung erfolgt in einem nachgeschalteten Kondensationswäscher [Kley 2003]. Die aktuell in Leoben, Österreich, betriebene Demonstrationsanlage mit einem Durchsatz von 300 kg Asche/h verwendet einen Gasbrenner zur Beheizung des Drehrohrofens. Aufgrund der vorgegebenen Anlagenkonfiguration ist ein energetischer Nutzen des Brenngases kaum möglich. Auf der Suche nach einem alternativen Brennstoff könnte die NTK-Kohle aus KS, TM oder FKM dienlich sein. Wenn die Kohle in der Zubereitung den Aschen und Chloriden zugemischt wird, kann die Aufheizung des Materials energetisch günstiger gestaltet werden. Wegen der hohen adiabatischen Verbrennungstemperatur, reduziertem Stickstoffgehalt und einem geringeren Gehalt an flüchtigen Anteilen eignet sich die NTK-Kohle gegenüber anderen Ersatzbrennstoffen besser.

6.7 Trennung von Kohlenstoff und Phosphor

Allgemein ist der Silikatascheanteil von fossiler Kohle höher als der von Kohle, die durch thermische Behandlung von Biomasse entsteht. Darunter fällt auch die NTK-Kohle. Ein höherer Silikatascheanteil wie z. B. in NTK-Kohle aus KS oder fossiler Kohle erfordert zur Entmineralisierung eine Flusssäurebehandlung als zusätzlichen Verfahrensschritt.

Nun ist der Aschegehalt in der NTK-Kohle im Vergleich zu Holzkohle etwa 8-mal so hoch und benötigt daher zur Entmineralisierung einen erhöhten Säurebedarf. Es ergibt sich aber ein Wertprodukt im Extraktionsmittel. In einer nachfolgenden Fällung kann durch Zugabe von Kalkmilch im noch sauren Bereich sekundäres Calciumphosphat als Festprodukt gewonnen werden. Ähnlich wird eine Phosphatfällung bei der Gelatineproduktion betrieben. Nach Aussage von Berger ist der gewonnene Phosphatdünger in der Gelatineproduktion aus Knochenmehl zur zweitwichtigsten Einnahmequelle geworden [Berger 2009]. Hinweise über mögliche und bereits genutzte industrielle Anwendungen von aschefreier Kohle geben Steel, Song und Crawford [Steel 2002, Song 1996 und Crawford 1951].

Ein Ansatz zur effizienten Energiewandlung (elektrische Wirkungsgrade von über 50 % gegenüber 37 % bei herkömmlichen Anlagen) ist die Verbrennung der Kohle unter Druck (Druckkohlenstaubfeuerung) mit nachfolgender Gasreinigung zum Betrieb eines kombinierten Gas- und Dampfdruckprozesses [Schuhknecht 1999]. Im Falle des Einsatzes entmineralisierter NTK-Kohle würde die problematische Heißgasreinigung entfallen.

6.8 Stellungnahme zu den aufgestellten Hypothesen

Die in Kap. 3.1.1 aufgestellte Hypothese, dass Fette in Anwesenheit von Soda verseifen und im gleichen Zuge einer thermischen Zersetzung unterliegen, bestätigten die gewonnenen Ergebnisse. Neben einer allgemeinen Verbesserung der Eigenschaften des Konvertierungsöls, was auf eine verstärkte Entfunktionalisierung hindeutet, ist in den

Ausbeuten der Versuche ein Wasserverbrauch zu verzeichnen. Dieser ist ein Merkmal des beschriebenen Reaktionsweges.

Bei der Umsetzung von reinen Lipiden zeigt sich über die Analyse der Iod-Zahl sowie der Bestimmung der Doppelbindungen über die Auswertung der Chromatogramme, dass sich im Gegensatz zur reinen thermischen Zersetzung von Seifen der Anteil an Alkanen erhöht. Dies geschieht durch Spaltung von Wasser als Wasserstoffdonator.

Die in Kap. 3.1.2 aufgestellte Hypothese, dass die Präsenz von Soda die Bildung schwer löslicher tertiärer Phosphate verhindert, kann anhand der gewonnenen Ergebnisse nicht bewiesen werden. Weil die Phosphate in den NTK-Kohlen aus den Substraten KS, RPK und SCH amorph vorliegen, lässt sich die Struktur über die Röntgendiffraktometrie nicht aufklären. Lediglich verfestigt sich die Vermutung aufgrund der Tatsache, dass bei Verwendung von HA anstatt von Soda in der Umsetzung (hohe Konzentration von Erdalkaliphosphaten) die Wasserlöslichkeit herabgesetzt wird. Die Löslichkeit mit organischen Säuren bleibt aber erhalten.

Über die stöchiometrische Berechnung von thermogravimetrischen Analysen der Stoffe ATP und Phytat kann die Bildung von Metaphosphaten nachgewiesen werden. In den Extrakten von NTK-Kohlen aus RPK und SCH lassen sich Polyphosphate nachweisen. Bei der Umsetzung in Präsenz von Soda oder HA wird die Bildung von Polyphosphaten unterdrückt. Unter Verwendung von Soda entstehen wasserlösliche Phosphate.

7 Zusammenfassung

Im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung ist das rohstoffliche und energetische Recycling biogener Reststoffe zu bewerten. Es ist eine Herausforderung, diese Zielvorgabe zu erfüllen, da aus Rohstoffen gewordene Reststoffe im Laufe der Nutzung verunreinigt werden, partiellen chemischen Veränderungen unterliegen oder meist räumlich stark verteilt werden und somit die Entropie zunimmt.

Bei einer wenige Hektar großen Phosphatmine gelangen die abgebauten Phosphate über die mineralische Düngung auf mehrere Millionen Hektar Ackerland. Mikrobielle, pflanzliche und tierische Organismen verrichten große Arbeit, indem sie Rohstoffe effizient in ihre organische Matrix einbinden. Es findet eine gewisse Art der Rückkonzentration, insbesondere des Elementes Phosphor statt. In der Regel ist aber ein natürlicher Kreislauf in Form von Wirtschaftsdüngern nicht gegeben. Daher sind bei der Entstehung von Reststoffen geeignete Recyclingverfahren anzusetzen.

Hierzu kann die Niedertemperaturkonvertierung speziell zur Behandlung fett- und proteinreicher Reststoffe eingesetzt werden. In deren zellulären Matrix sind Nährstoffe wie Phosphor, Kalium und Magnesium vorhanden. Im Zuge der thermokatalytischen Umwandlung entstehen die Phasen des kohleartigen, festen Rückstandes unter Einbindung anorganischer Inhaltstoffe, Konvertierungsöl, Reaktionswasser und nicht kondensierbares Gas. Dies entspricht einer vollständigen Trennung der Lipide und Proteine von Kohlenhydraten.

Das experimentelle Versuchsprogramm untersucht Wege des Recyclings und bewertet eine Verfahrensoptimierung der Niedertemperaturkonvertierung durch Zugabe von Soda bzw. Holzasche. Die ausgewählten biogenen Reststoffe Rapspresskuchen, Klärschlamm, Fleischknochenmehl, Tiermehl, Getreideschlempe und Apfeltrester werden in einer Laborapparatur unter Stickstoffatmosphäre bei 400 °C thermisch behandelt. Sich bildende Gase werden gemäß Siedetemperatur in einer Kondensationsstrecke kondensiert und aufgefangen. Die Ausbeuteberechnung der gewonnenen Produkte erfolgt über deren Auswaage. Mithilfe von Elementaranalysen der Elemente C, H, N, S, P, Ca, Mg, Na, K, Cu, Fe und Zn in Substraten und Produkten werden Wiederfindungsraten bzw. der Transfer von Elementen in die verschiedenen Phasen bestimmt.

Zur näheren Charakterisierung der Konvertierungsöle hinsichtlich ihrer weiteren Verwertung im Stoffkreislauf dienen die Bestimmung von Viskosität, der Säurezahl und des Heizwertes wie auch spektroskopische und chromatographische Methoden.

Die NTK-Kohlen werden über die Parameter Aschegehalt, flüchtige Anteile und Heizwert hinsichtlich ihrer Verwendungsmöglichkeit als Brennstoff untersucht. Über Extraktionsmittel wird die Löslichkeit des Phosphors in der Kohle bestimmt. Inwieweit die NTK-Kohle entmineralisierbar ist, klärt sich über eine Salzsäureextraktion und nachfolgender Waschung mit destilliertem Wasser auf.

Die Bewertung des Potentials von Reaktionswasser als Recyclingprodukt erfolgt über die Bestimmung folgender Inhaltstoffe: wasserdampf-flüchtige Säuren, Ammoniumstickstoff und Gesamtstickstoff.

Darauf aufbauend wird im Gefäßversuch die Bioverfügbarkeit des Phosphors in den NTK-Kohlen untersucht. Als Referenzdünger dienen Rohphosphat, Thomasphosphat und Ammoniummagnesiumphosphat. Zu ermitteln sind Trockenmasseertrag, Phosphorkonzentration und Phosphataufnahme von Deutschem Weidelgras.

Im Ergebnis liegt das Konvertierungsöl aus Substraten, die in Gegenwart von Soda umgesetzt werden, besser entfunktionalisiert vor. Auftretende Effekte sind Reduzierung der Viskosität, Abnahme der Säurezahl sowie des Sauerstoffgehaltes, Zunahme des Heizwertes und Verringerung der Ölausbeute. Dieser Effekt ist nicht substratabhängig und die ausgewerteten Unterschiede aus der Versuchsreihe sind in der Regel signifikant. Beispielweise reduziert sich die Säurezahl in Konvertierungsölen bei Umsetzung mit Soda von über 30 mg KOH/g auf unter 20 mg KOH/g. Die Viskositäten der Konvertierungsöle sind substratabhängig und schwanken in den Varianten ohne Soda in der Umsetzung zwischen 24 und 40 mm²/s. Die mit Soda umgesetzten Varianten liegen im Viskositätsbereich von 12 bis 25 mm²/s. Weiterhin ist zu beobachten, dass in der Umsetzung mit Soda Wasser verbraucht wird. Die Ergebnisse aus der Konvertierung von Tierfett und Seifen bestätigen die Vermutung, dass Fette verseifen und sich anschließend unter Bildung von Alkanen und Alkenen thermisch zersetzen. Chromatographische Analysen und die Bestimmung der Iod-Zahl zeigen, dass das Produktspektrum in Anwesenheit von Wasserdampf in Richtung der Alkane verschoben werden kann. Dabei kommt es zur Spaltung von Wasser. Der beobachtete Verbrauch an Wasser übersteigt den

theoretischen Gehalt, berechnet aus dem Fettgehalt. Somit werden auf diese Art auch Carboxylgruppen der Aminosäuren entfunktionalisiert.

Die Konvertierungskohlen ähneln den Steinkohlen in der Zusammensetzung der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Kohle aus Klärschlamm bildet eine Ausnahme. Bei einer Bewertung über den Kohlenstoffgehalt und der flüchtigen Anteile entsprechen NTK-Kohlen aus Trester, Rapspresskuchen und Schlempe den Steinkohlen. Die NTK-Kohlen aus Klärschlamm sowie Fleischknochenmehl klassifizieren sich als Braunkohlen.

Alle NTK-Kohlen mit Ausnahme von Kohle aus Trester weisen einen erhöhten Aschegehalt auf. Phosphate als Bestandteil der Aschen zeigen unterschiedliche Löslichkeiten in Extrakten mit Wasser und organischen Säuren. Bei im Ausgangssubstrat vorliegendem organischen Phosphat entstehen im Zuge der Konvertierung schwer lösliche Polyphosphate, die sich durch Bestimmung des Gesamtphosphors in den Extrakten nachweisen lassen. Thermogravimetrische Untersuchungen der thermischen Zersetzung von organischen Phosphaten, in Form von Reinsubstanzen, können die Bildung von Polyphosphaten stöchiometrisch nachweisen. Eine Zugabe von Carbonaten unterdrückt die Bildung von Polyphosphaten. Es entstehen lösliche Phosphate. Diese sind bei Zugabe von Alkalicarbonaten zum Teil in Wasser, bei Zugabe von Erdalkalicarbonaten in organischen Säuren löslich. Mit einer Extraktion durch mineralische Säure wie der verwendeten Salzsäure gehen bei NTK-Kohlen aus den Substraten Rapspresskuchen, Fleischknochenmehlen und Tiermehl praktisch alle mineralischen Bestandteile in Lösung. Es verbleiben Restaschegehalte in den NTK-Kohlen von 0,3 % (Rapspresskuchen), 1 % (Fleischknochenmehl) und 2 % (Tiermehl). Im Falle von Kohle aus Fleischknochenmehl mit einem ursprünglichen Aschegehalt von 62 % entspricht dies einer Reduktion von 98,4 %.

Im Gefäßversuch mit Deutschem Weidelgras liegen die Trockenmasseerträge der NTK-Kohlen – mit Ausnahme der aus Rapspresskuchen – zwischen denen aus Roh- und Thomasphosphat. Bei Unterdrückung der Polyphosphatbildung durch Zugabe von Soda in der Umsetzung erreichen Kohlen aus den Substraten Rapspresskuchen und Schlempe wesentlich größere Trockenmasseerträge als die Varianten, die ohne Sodazugabe konvertiert wurden. Thomas- und Ammoniummagnesiumphosphat erreichen die höchsten

Trockenmasseerträge, die gegenüber NTK-Kohle aus Rapspresskuchen + Soda keinen signifikanten Unterschied aufweisen. Die über drei Aufwüchse in den Spross aufgenommene Phosphatmenge übersteigt bei NTK-Kohle aus Rapspresskuchen und Schlempe die von Thomasphosphat. Dabei ist der Unterschied der Variante Schlempe + Soda zu Thomasphosphat signifikant. NTK-Kohle aus Rapspresskuchen und aus der Pilotanlage mit Klärschlamm als Ausgangssubstrat haben eine geringere Phosphataufnahme in den Spross als das zum Vergleich herangezogene Rohphosphat.

8 Literaturverzeichnis

- [Adam 2003] Adam, C.; Peplinski, B.; Michaelis, M. u.a.: Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. *Waste Management*, 2009(29), S. 1122-1128
- [Adam 2006] Adam, C.: Nachhaltigkeit - Eine saubere Sache - Der nachhaltige Phosphorkreislauf. Braunschweig, 7. April 2006
- [Ahmad 1998] Ahmad, Nasir; Williams, Paul: Influence of particle grain size on the yield and composition of products from the pyrolysis of oil shales. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1998(46), S.31-49
- [Altensen 2009] Altensen, Reinhold: Hydrothermale Carbonisierung (HTC) ein neues Verfahren zum Erzeugen von Kohle aus Pflanzen und Pflanzenresten. Beitrag auf der ACHEMA 2009
- [Ancheyta 2002] Ancheyta, Jorge; Sotelo, Rogelio: Kinetic modelling of vacuum gas oil catalytic cracking. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 2002(46), S.38-42
- [Ashdec 2009] Firmeninformationsbroschüre über die Aufbereitung von Klärschlammaschen zu phosphathaltigen Mineräldüngern
- [Baehr 1989] Baehr, Hans Dieter: Thermodynamik. Springer Verlag, Berlin, 1989
- [Baláz 2001] Baláz, P.; LaCount, R.B.; Kern, D.G. u.a.: Chemical treatment of coal by grinding and aqueous caustic leaching. *Fuel* 2001(80), S. 665-671
- [Bayer 1995] Bayer, Ernst: Theorie und Praxis der Niedertemperaturkonvertierung zur Rezyklierung von Abfällen. Nordrhein-Westfälische Akademie der Wissenschaften. Vortragsband Nr. 413. S. 7-34
- [Bayer 1995a] Bayer, E.; Maurer, A.; Becker, G. u.a.: Recovery of activated carbon from wastes via low temperature conversion. Part I: Preparation and determination of pore structure. *Fresenius Envir. Bull.*, 1995, S. 533-538
- [Beckmann 1985] Beckmann, David; Elliot, Douglas C.: Comparisons of the yields and properties of the oil products from direct thermo-chemical biomass liquefaction processes. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1985(63), S. 99-104
- [Bedyk 2008] Bedyk, Thomasz; Niwicki, Lech; Stolarek, Pawel u.a.: Application of the TG-MS system in studying sewage sludge pyrolysis and gasification. *Polish Journal of Chemical Technology* 2008(10), S.1-5
- [Benson 1985] Benson, Steven A.; Holm, Paul L.: Comparison of Inorganic Constituents in Three low Rank Coals. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1985(24), S. 145-149
- [Berger 2009] Berger, Othmar: Persönliche Mitteilung auf der ACHEMA 2009, 15.05.09 um 11.30
- [Bergmann 1988] Bergmann, W.: Entwicklungsstörungen bei Kulturpflanzen. Fischer Verlag, Stuttgart, New York, 1988
- [Bergmann 1998] Bergmann, Jörg; Friedel, Peter; Kleeberg, Reinhard: BGMN – a new fundamental parameters based rietveld program for laboratory X-ray sources, it's Use in quantitative analysis and structure investigations. *CPD-Newsletter No. 20*, 1998, pp. 5-8, http://www.iucr.org/__data/assets/pdf_file/0017/21635/cpd20.pdf
- [Bergius 1928] Bergius, Friedrich: Beiträge zur Theorie der Kohleentstehung. *Die Naturwissenschaften*. 1928(16), S. 1-10
- [Bergs 2009] Bergs, Claus-Gerhard: Zukunft der Klärschlammverwertung in Deutschland. *KA-Abwasser Abfall*, 2009(56), S. 1002-1006

- [Bernhardt 1978] Bernhardt, Heinz: Phosphor: Wege und Verbleib in der Bundesrepublik Deutschland. Verlag Chemie, Weinheim 1978
- [Bilow 2009] Bilow, Uta: High-Tech-Metalle leichtsinnig zerstäubt. Der Bedarf an seltenen Elementen für Handys oder Solarzellen ist schon bald größer als die weltweite Verfügbarkeit. Die ökonomische Rückgewinnung ist kaum möglich. Frankfurter Allgemeine Zeitung, Aus Natur & Wissenschaft, 13.05.2009, S. 110
- [BMWi 2000] Bundesministerium für Wirtschaft (Hrsg.): Energiedaten 2000, Berlin, 2000
- [Bockisch 1993] Bockisch, Michael 1993: Nahrungsfette und -öle. Wien, Eugen Ulmer
- [Böhme 2007] Böhme, Walter: 2nd Generation bio-diesel and biogas as a fuel – Research activities of a mineral corporation. Kraftstoffe der Zukunft, Berlin, 27.11.2009
- [Bojanowski 2007] Bojanowski, S.; Heyn, J.; Stadlbauer, E.A.: Utilisation of LTC solid product as fertilizer. Poster, 3rd German-Brazilian Symposium on Sustainable Developments, 25th July of 2007
- [Brandt 1991] Brandt, Fritz: Brennstoffe und Verbrennungsrechnung. Essen, Vulkan Verlag, 1991
- [Bridle 1986] Bridle, Trevor R.; Campbell, Herbert W.: Process and apparatus for the conversion of sludges. US Patent 4618735, 21.10.1986
- [Colin 1991] Colin F. Poole and Salwa K. Poole: Chromatography today, Elsevier Amsterdam Oxford New York Tokyo, 1991
- [Crönert 1984] Crönert, Horst: Papier, Faserrohstoffe. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. Band 17, (1979), S. 531-549
- [Crawford 1951] Crawford, A.: The preparation of ultra clean coal in Germany. Transactions- The Institute of Mining Engineers, 1951(111), S. 204-219
- [Danzig 2007] Danzig, Joachim; Fastabend; Anna; Heil, Volker: Pyrolytische Katalyse an Aktivkohlen als Verfahrensoption zur Herstellung von Diesel- Benzinkomponenten aus biogenen Abfällen. Mineralöltechnik, 2007, S. 1-24
- [Desertec 2009] http://www.desertec.org/fileadmin/downloads/DESERTEC-WhiteBook_en_small.pdf
- [Diels 1950] Diels, Otto 1950: Einführung in die organische Chemie. Verlag Chemie GmbH, Weinheim
- [DIN ISO 3105] Deutsches Institut für Normung e. V.: Kapillar - Viskosimeter aus Glas zur Bestimmung der kinematischen Viskosität - Anforderungen und Bedienungsanleitungen. Berlin, Beuth: 1994
- [DIN EN 14104] Deutsches Institut für Normung e. V.: Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen - Fettsäure-Methylester (FAME) - Bestimmung der Säurezahl. Berlin, Beuth: 2003
- [DIN EN 14111] Deutsches Institut für Normung e. V.: Bestimmung der Iodzahl. Berlin, Beuth: 2003
- [DIN EN 14331] Deutsches Institut für Normung e. V.: Trennung und Bestimmung von Fettsäure-Methylestern (FAME) aus Mitteldestillaten - Flüssigchromatographie (LC)/Gaschromatographie (GC). Berlin, Beuth: 2004
- [DIN 53017] Deutsches Institut für Normung e.V.: Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Viskosität. Berlin, Beuth: 1975
- [Doerffel 1984] Doerffel, Klaus: Statistik in der analytischen Chemie. 3. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1984
- [Dou 1992] Dou, Huating; Steffens, Diedrich: Mobilität und Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor aus organischen und anorganischen Formen in der Rhizosphäre von *Lolium perenne*. Z. Pflanzenernährung und Bodenkunde, 1993(156), S. 279-285
- [DPG 2005] Klimaschutz und Energieversorgung in Deutschland 1990-2020, Bad Honnef, 2005, <http://www.dpg-physik.de/gliederung/ak/ake/studien/energiestudie.pdf>

- [Dudley 1968] Dudley H. Williams, Ian Fleming: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1968
- [Düring 2002] Düring, Rolf-Alexander; Gäth, Stefan: Tillage effects on the accumulation of polychlorinated biphenyls in biosolid-manded soils. *Journal Plant Nutrition and Soil Sciences*. 2002(165), S. 299-304
- [Earthtrends 2009] 26.06.2009
http://earthtrends.wri.org/country_profiles/fetch_profile.php?theme=6&filename=ene_cou_404.PDF
- [Engelmann 2009] Engelmann, Uwe; Rohde, Sylvia: Arzneimittelwirkstoffe, Antibiotika und Röntgenkontrastmittel in Abwassereinleitungen und Oberflächengewässern in Sachsen. *KA-Abwasser Abfall*, 2009(56), S. 258-268
- [Epple 2009] Epple, Bernd; Kremer, Johannes; Schmidt, Daniel: Zero Emission Power Plant. Informationsbroschüre des EST – Energy Systems and Technology der TU-Darmstadt auf der ACHEMA 2009 Halle 4.2, Stand B8/C14
- [Ettel 1991] Ettel, Siegfried: Untersuchungen zum Mechanismus der Niedertemperaturkonvertierung von Biomasse. Beeinflussung der thermischen Abbaureaktionen und ihrer Abbauprodukte durch Metalloxide. Dissertation Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1991
- [EU 1774/2002] EU-Verordnung tierische Nebenprodukte. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32002R1774:DE:HTML>, 10.07.2009
- [Fang 2004] Fang, Z.; Minowa, T.; Smith, Jr. R. L. u.a.: Liquefaction and gasification of cellulose with Na_2CO_3 and Ni in subcritical water at 350 °C. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 2004(43), S. 2454-2463
- [Finck 1992] Finck, Arnold: Dünger und Düngung. Grundlagen und Anleitung zur Düngung der Kulturpflanzen. VCH Verlagsgesellschaft: 1992
- [Funazukuri 1990] Funazukuri, Toshikata; Jeong, S. Cho; Noriaki, Wakao: Effect of adding Na_2CO_3 , HCL and/or CO during liquefaction of lignin sulphonate with water. *Fuel*, 1990, S. 1328-1329
- [Gerike 1952] Gerike, S.; Kurmies, B.: Die colorimetrische Phosphorsäurebestimmung mit Ammonium-Vanadat-Molybdat und ihre Anwendung in der Pflanzenanalyse. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 1952(104), S. 235-247.
- [Gilfillan 2009] Gilfillan, Stuart M.V.; Lollar, Barbara S.; Holland, Grag u.a.: Solubility trapping information water as dominant CO_2 sink in natural gas fields. *Nature* 2009(458), S. 614-618
- [Gleich 2008] Gleich, Arnim von; Gößling-Reisemann, Stefan: Industrial Ecology. Erfolgreiche Wege zu nachhaltigen Industriellen Systemen. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2008
- [Gmehling 1992] Gmehling, Jürgen; Kolbe, Bärbel: Thermodynamik. VCH, Weinheim, 1992
- [Green 2002] Green, Martin A.; Emery, Keith; King, David L.: Solar cell efficiency tables (Version 19). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, (2002), S. 55-61
- [Groß 2008] Groß, Michael: Dramatische Änderung unserer Ozeane. *Chemie in unserer Zeit*, 2009(43), S. 6-9
- [Gupta 2007] Gupta, Rajender: Advanced Coal Characterization. *Energy & Fuels*, 2007 (21), S. 451-460
- [Hartgers 1995] Hartgers, Walter A.; Sinninghe Damste, Jaap S., de Leeuw, Jan W.: Curie-point pyrolysis of sodium salts of functionalized fatty acids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1995 (34), 191-217
- [Heinloth 2003] Heinloth, Klaus: Die Energiefrage. Bedarf und Potentiale, Nutzung, Risiken und Kosten. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden: 2003
- [Hölderich 1984] Hölderich, Wolfgang; Gallei, Ewald: Industrielle Anwendung zeolithischer Katalysatoren bei petrochemischen Prozessen. *Chemie Ingenieur Technik*, 1984(56), S. 908-915

- [Hopp 1980] Hopp, Vollrath 1980: Der Kohlenstoff – Seine Verbindungen als Rohstoffquelle und Energieumwandler. Frankfurt, Dechema
- [Jander 1989] Jander, Gerhart; Blasius, Ewald, 1989: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. 13. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart
- [Kaltschmitt 2001] Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.: Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren. Springer Verlag, Berlin, 2001
- [Karr 1978] Karr, Clarence Jr.: Analytical methods for coal and coal products. Volume I, Academic Press. New York, 1978
- [Ke-Shun 1994] Ke-Shun, Liu: Preparation of fatty acid methyl esters for gas-chromatographic Analysis of lipids in biological materials. Journal of the American Oil Chemists Society, 1994(71), S. 1179-1189
- [Kiel 2008] Kiel, Jaap H. A.; Verhoeff, F.; Gerhauser, H. u. a.: Torrefraction-based BO₂-technology for biomass upgrading into commodity fuel. Strom und Wärme aus biogenen Festbrennstoffen. VDI-Berichte Nr. 2044, S. 43-51
- [Kintisch 2007] Kintisch, Eli: Should Oceanographers Pump Iron. Science, 2007, 318, S. 1368-1370
- [Kley 2003] Kley, G.; Köcher, P.; Brenneis, R.: Möglichkeiten zur Gewinnung von Phosphor-Düngemitteln aus Klärschlamm-, Tiermehl- und ähnlichen Aschen durch thermochemische Behandlung. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen. Berlin 06. – 07. Februar 2003
- [Kleemann 1988] Kleemann, Manfred; Meliß, Michael: Regenerative Energiequellen. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1988
- [Koalitionsvertrag 2009] Koalitionsvertrag beschlossen und unterzeichnet am 26.10.2009
<http://www.cdu.de/doc/pdf/c091026-koalitionsvertrag-cducsu-fdp.pdf>
- [Koehler 2002] Köhler, W., Schachtel, G., Voleske, P., 2002: Biostatistik – Eine Einführung für Biologen und Agrarwissenschaftler. 3. Auflage. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [Kroeger 1933] Kroeger, Carl, Fingas Ernst: Die Einwirkung von Wasserdampf auf Alkalicarbonat. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1933 (212), 257-268
- [Kök 2000] Kök, Mustafa Versan; Pamir, M. Reha: Comparative pyrolysis and combustion kinetics of oil shales. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2000(55), S. 185-194
- [Kunz 1992] Kunz, Peter: Behandlung von Abwasser. Vogel Verlag, Würzburg, 1992
- [Kutubuddin 1982] Kutubuddin, Mohamed: Niedertemperaturkonvertierung von Biomasse zu Öl und Kohle. Dissertation Universität Tübingen, 1982
- [Larcher 1994] Larcher, Walter: Ökophysiologie der Pflanzen: Leben, Leistung und Stressbewältigung der Pflanzen in ihrer Umwelt. Ulmer, Stuttgart, 1994
- [Legé 1938] Legé, Edouard G. M. R.: Method for transforming fatty and oleaginous vegetable and animal matter into products similar to mineral oils. Patentschrift 485.123. Paris, 1938
- [Lehmann 2007] Lehmann, Johannes. A handful of carbon. Nature, 2007 (447), S. 143-144
- [Leppin 2007] Leppin, Thomas: Mobilisierungspotential unterschiedlicher Pflanzen für stabile Phosphatformen im Boden. Dissertation Universität Gießen, 2007, <http://geb.uni-giessen.de/geb/volltexte/2008/5430/>
- [Lieth 1975] Lieth, Helmut; Whittaker, Robert: Primary productivity of the biosphere. Springer Verlag, New York, 1975
- [LOEWE 2008] Projekt „Thermokatalytischer Schlaufenreaktor“ gefördert aus der Landes-Offensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz (LOEWE) unter dem Aktenzeichen 146/08-08
- [Lotecotec 2009] Homepage des Projektes LOTEOTEC (Low Temperature Conversion Technologies). www.lotecotec.de

- [Lu 2001] Lu, L.; Sahajawalla, V.; Kong, C.: Quantitative X-Ray diffraction analysis and its application to various coals. *Carbon*, 2001(39), S. 1821-1833
- [Mäki-Arvela 2008] Mäki-Arvela, P.; Kuusisto, J.; Mateos Sevilla, E. u. a.: Catalytic hydrogenation of linoleic acid to stearic acid over different Pd- and Ru-supported catalysts. *Applied Catalysis*. 2008(345), S. 201-212
- [Maurer 1994] Maurer, Arno: Gewinnung von Aktivkohle und Rohöl aus Abfällen via Niedertemperaturkonvertierung. Dissertation Universität Tübingen, 1994
- [Mayoral 2001] Mayoral, M.C.; Izquierdo, M. T.; Andres J. M. u.a.: Different approaches to proximate analysis by thermogravimetry analysis. *Thermochimica Acta*, 2001(370), S.91-97
- [Merten 1972] Merten, Fritz: Der Chemielaborant. Teil 3: Organische Chemie. Gebrüder Jänecke Verlag, Hannover, 1972
- [Meunier 1962] Meunier, Jacques: Vergasung fester Brennstoffe und oxidative Umwandlung von Kohlenwasserstoffen. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1962
- [Müller-Jung 2008] Müller-Jung: Der Frühling der grünen Sonnenkollektoren. Sind Einzelleralgen in Lichtreaktoren die besseren Quellen für Biosprit? Nachdem Energiepflanzen ins Zweilicht geraten sind, sehen Biotechniker ihre Zeit gekommen. *Frankfurter Allgemeine Zeitung*, Aus Natur & Wissenschaft, 28.05.2008, S. 122
- [Murphy 1962] Murphy, J.; Riley, J. P.: A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 1962(27), S. 31-36
- [Németh 1982] Németh, K: Electro-Ultra-Filtration of aqueous soil suspensions with simultaneously varying temperature and voltage. *Plant and Soil* 1982(64), S. 7-23
- [Nist 2008] <http://webbook.nist.gov/chemistry/> ; NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69
- [Oberdörfer 1990] Oberdörfer, M: Niedertemperaturkonvertierung von Ölsaaten. Dissertation Universität Tübingen, 1990
- [Oechsner 2007] Oechsner, Hans; Schumacher, Britt: Aufbereitung von Nachwachsenden Rohstoffen zur Optimierung der Biogasausbeute. 4. VDI Fachtagung Biogas, Berlin, 14. – 15. Juni 2007
- [Osteroth 1984] Osteroth, Dieter: Seifen. *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*. Band 21, 1984, S. 209-226
- [Otero 2002] Otero, M.; Calvo, L.F.; Estrada, B.; Garcia, A. I. u. a.: Thermogravimetry as a technique for establishing the stabilization progress of sludge from wastewater treatment plants. *Thermochimica Acta*, 2002, S. 121-132
- [Otero 2007] Otero, M.; Gomez, X.; Garcia, A. I. u. a.: Effects of sewage sludge blending on the coal combustion: A thermo gravimetric assessment. *Chemosphere*, 2007(69), S. 1740-1750
- [Ozawa 1999] Ozawa, Takeo: Thermal Analysis – Review and Prospect. *Thermochimica Acta* 2000(355), S. 35-42
- [Pershing 1979] Pershing, D. W.; Wendt, J. O. L.: Relative contributions of volatile nitrogen and char nitrogen to NO_x emission from pulverized coal flames. *Industrial and Engineering Chemistry Process Des. Dev.* 1979(18), S. 60-67
- [Pires 2003] Pires, O.C, Pereira, M.A., Alves, M.M., Mota, M: Extraction and analysis of long chain fatty acids adsorbed onto active and inactivated anaerobic sludge. *Anaerobic Digestion* 2003
- [Raussen 2008] Raussen, Thomas; Lootsma, Auke: Am Ende anfangen – Die Aufbereitung von Gärresten stellt für größere Vergärungsanlagen einen maßgeblichen Verfahrensschritt dar. *Müllmagazin*, 2008, S. 15-18
- [Rebhan 2002] Rebhan Eckhard: Energiehandbuch: Gewinnung, Wandlung und Nutzung von Energie. Berlin Heidelberg. Springer Verlag, 2002

- [Römer 2001] Römer, Wilhelm; Samie, Ihab F.: Einfluss eisenhaltiger Klärschlämme auf Kenngrößen der P-Verfügbarkeit. *Journal Plant Nutrition and Soil Sciences*, 2001(164), S. 321-328
- [Römer 2002] Römer, Wilhelm; Samie, Ihab: Phosphordüngerwirkung eisenhaltiger Klärschlämme. *Journal Plant Nutrition and Soil Sciences*, 2002(165), S. 83-91
- [Römer 2003] Römer, Wilhelm; Samie, Ihab F.; Neubert, Matthias u.a.: P-Düngewirkung von Klärschlämmen mit unterschiedlichen Eisengehalten. *KA - Abwasser Abfall*. 2003(50), S. 476-482
- [Römer 2003a] Römer W.: Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor bei verschiedenen Düngematerialien - insbesondere bei Klärschlämmen. Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen. Berlin 06. – 07. Februar 2003
- [Rosopulo 1976] Rosopulo, A.; Hahn, M.; Stärk, H. u. a.: Vergleich verschiedener Veraschungsmethoden für die nasschemische Bestimmung von Mengen- und Spurenelementen in Kulturpflanzen. *Landwirtschaftliche Forschung* 1976 (29), S. 199-209
- [Ruhrkohlen-Handbuch 1969] Ruhrkohlenhandbuch. Verlag Glückauf GmbH, Essen, 1969
- [Rupp 1986] Rupp, L.: Mechanismus des thermischen Abbaus von Fetten und Fettsäuren. Dissertation, Universität Tübingen, 1986
- [Sänger 1999] Sänger, M.; Werther, J.; Hiller, G.: Untersuchung verschiedener Primärmaßnahmen zur Emissionsminderung bei der Verbrennung teiltrockneter Klärschlämme in der stationären Wirbelschicht. 19. Deutscher Flammentag. VDI-Berichte 1492. S. 387-392
- [Schaum 2007] Schaum, Christian: Verfahren für eine zukünftige Klärschlammbehandlung. Klärschlammkonditionierung und Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche. Schriftenreihe WAR 185, Darmstadt, 2007
- [Schlich 2009] Schlich, Elmar: Persönliche Mitteilung. 6. Mai 2009 um 11.30 in Gießen, Stephanstraße 24
- [Schmidt-Bleek 1993] Schmidt-Bleek, Friedrich: Wieviel Umwelt braucht der Mensch? MIPS - Das Maß für ökologisches Wirtschaften. Birkhäuser Verlag GmbH, Berlin, 1993
- [Schrader 2009] Schrader, Christoffer: Strom aus der Wüste. Solare Kraftwerke in der Sahara könnten Europas Energieproblem lösen und Nordafrikas Armut bekämpfen. *Süddeutsche Zeitung*. 18.03.2009
- [Schrieber 2007] Schrieber, Reinhard; Gareis, Herbert: *Gelatine Handbook: Theory and industrial practice*. Weinheim, Wiley-VCH-Verl., 2007
- [Schuchardt 2005] Schuchardt, Frank; Wulfert, Klaus; Darnoko: Neues Verfahren zur kombinierten Behandlung von Abfällen (EFB) und Abwasser (POME) aus Palmölmühlen - technische, ökonomische und ökologische Aspekte. *Landbauforschung Völkenrode*. 2005(55), S.47-60
- [Schüller 1969] Schüller, H.: Die CAL-Methode, eine neue Methode zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphates in Böden. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*. 1969(123), S. 48-63
- [Schuhknecht 1999] Schuhknecht, M.; Romey, I.; Rhode, H.: Analyse eines Kombi-Prozesses mit Druckkohlenstaubfeuerung unter feuerungstechnischen Gesichtspunkten. 19. Deutscher Flammentag. VDI-Berichte 1492. S. 197-198
- [Schwetlick 1984] Schwetlick, Klaus; Becker, Heinz G. O.; Berger, Werner u.a.: *Organikum. Organisch chemisches Grundpraktikum*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1984
- [Serageldin 1984] Serageldin, M. A.; Wei-Ping, Pan: Coal Analysis using thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, 1984(76), S. 145-160
- [Sharma 2009] Sarma, D.K.; Pandey, A.K., Lata: Use of *Jatropha curcas* hull biomass for bioactive compost production. *Biomass and Bioenergy*, 2009(33), 159-162
- [Skark 2007] Skark, Christian: organische Spurenstoffe in Klärschlämmen, Bioabfällen und Wirtschaftsdüngern. *KA-Abwasser Abfall*, 2007(54), S. 1041-1049

- [Skjemstad 1996] Skjemstad, Jan O.; Clarke, P; Taylor, J.A. u.a.: The chemistry and nature of protected carbon in soil. *Australian Journal of Soil Research*, 1996 (34), S. 251-271.
- [Skjemstad 2002] Skjemstad, Jan O.; Reicosky, Donald C.; Wilts Alan R. u. a.: Charcoal Carbon in U.S. Agricultural Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 2002 (66), S. 1249-1255.
- [Skrypski-Mäntele 1992] Skrypski-Mäntele, Stefan: Untersuchung über die Eigenschaften der Konvertierungskohle der Niedertemperaturkonvertierung. Dissertation, 1992, Eberhard-Karls-Universität Tübingen
- [Song 1996] Song, Chunshan; Schobert, Harold H.: Non-fuel uses of coals and synthesis of chemicals and materials. *Fuel* 1996(75), S. 724-736
- [Stadlbauer 2003] Stadlbauer, E.A. u.a.: Thermokatalytische Niedertemperaturkonvertierung (NTK) von tierischer und mikrobieller Biomasse unter Gewinnung von Wertstoffen und Energieträgern im Pilotmaßstab. Zwischenbericht DBU, Förderkennzeichen 18153. Gießen, November 2003
- [Stadlbauer 2003a] Stadlbauer, E.A.; Bojanowski, Sebastian; Frank, Andreas: Untersuchungen zur thermokatalytischen Umwandlung von Klärschlamm und Tiermehl. *KA-Abwasser, Abfall*, 2003(50), S. 1558-1562
- [Stadlbauer 2005]] Stadlbauer, E.A.: Thermokatalytische Niedertemperaturkonvertierung (NTK) von tierischer und mikrobieller Biomasse unter Gewinnung von Wertstoffen und Energieträgern im Pilotmaßstab. Abschlussbericht DBU Projekt Az. 18153, Gießen, Juli 2005
- [Stadlbauer 2006] Stadlbauer, E.A.; Altensen, R.; Bojanowski, S. u.a.: Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Tierfett durch thermokatalytisches Spalten. *Erdöl, Erdgas, Kohle*, 2006(122), S. 64-69
- [Stadlbauer 2006a] Stadlbauer, E.A: Niedertemperaturkonvertierung (NTK): Verfahren und Ökoeffizienzanalyse. Vortrag am Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU), Augsburg, 11.07.2006
- [Stadlbauer 2008] Stadlbauer, E. A.; Weber, B.; Bojanowski, S. u. a.: Decarboxylation of oils, fats, lipids and fatty acids in biomass to liquid fuel (BTL) schemes. 6th. Euro Fed Lipid Congress, Athen, 7-10 September 2008.
- [Steel 2001] Steel, Karen M.; Besida, John; O'Donnel, Thomas A.: Production of ultra clean coal. Part I- Dissolution behaviour of mineral matter in black coal toward hydrochloric and hydrofluoric acids. *Fuel Processing Technology*, 2001(70), S. 171-192
- [Steffens 1987] Steffens, Diedrich: Einfluß langjähriger Düngung mit verschiedenen Phosphatdüngerformen auf die Phosphatverfügbarkeit in der Rhizosphäre von Raps. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 1987(150), S. 75-80
- [Steffens 2004] Steffens, Diedrich: *Agrikulturchemisches Praktikum*. Verlag Grauer, Beuern, Stuttgart, 2004
- [Stephan 1990] Stephan, Karl; Mayinger, Franz: *Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen*. Band 2. Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen. Springer-Verlag, Berlin, 1990
- [Stephens 2010] Stephens, Evan; Ross, Ian L., King, Zachary u.a.: An economic and technical evaluation of microalgal biofuels. *Nature Biotechnology*, 2010(28), S. 126-128
- [Strasburger 1983] Strasburger, E.: *Lehrbuch der Botanik für Hochschulen*. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1983
- [Strenzoik 1999] Strenzoik, R.; Hansen, U.; Wickboldt, P.: Verbrennung von Pyrolyseöl in einer Gasturbine. 19. Deutscher Flammentag, VDI-Berichte 1492 S. 417-421
- [Sulcek 1989] Sulcek, Zedenk; Pavel, Povondra: *Methods of decomposition in inorganic salts*. ORC Press Inc., BocaRaton, 1989
- [Tang 1993] Tang, L., 1993: Untersuchungen zur Verwertung von Teesamenölkuchen. Dissertation. Universität Tübingen.

- [TA Si 1993] Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen. TA Siedlungsabfall. Bundesanzeiger S.4967, 14.05.1993
- [Thilo 1965] Thilo, E.: Zur Strukturchemie der kondensierten anorganischen Phosphate. Angewandte Chemie, 1965(77), S. 1056-1066
- [Torres-Dorante 2004] Torres-Dorante, Luis O.; Claassen, Norbert; Steingrobe, Bernd u.a.: Polyphosphate determination in calcium acetate-lactate (CAL) extracts by an indirect colorimetric method. Journal Plant Nutrition Soil Science, 2004 (167), S. 701-703
- [Torres-Dorante 2005] Torres-Dorante, Luis O.; Claassen, Norbert; Steingrobe, Bernd u.a.: Hydrolysis rates of inorganic polyphosphates in aqueous solution as well as in soils and effects on P availability. Journal Plant Nutrition Soil Science, 2005 (168), S. 352-358
- [Torres-Dorante 2006] Torres-Dorante, Luis O.; Claassen, Norbert; Steingrobe, Bernd u.a.: Fertilizer-use efficiency of different inorganic polyphosphate sources: Effects on soil P availability and plant P acquisition during early growth of corn. Plant Nutrition Soil Science, 2006 (169), S. 509-515
- [Valor 2002] Valor, A.; Reguera, E.; Torres-García, E. u. a. 2002: Thermal decomposition of the calcium salts of several carboxylic acids. Thermochimica Acta, 389, S. 133-139
- [VDLUFA 1991] Bestimmung von Phosphor und Kalium im Calcium-Acetat-Lactat (CAL) –Auszug. VDLUFA-Methodenbuch I, A 6.2.1.1, VDLUFA-Verlag, Darmstadt, 1991
- [VDLUFA 1995] Bestimmung des wasserlöslichen Phosphats. VDLUFA-Methodenbuch II, 4.1.7, VDLUFA-Verlag, Darmstadt, 1995
- [VDLUFA 1995a] Bestimmung des citronensäurelöslichen Phosphats. VDLUFA-Methodenbuch II, 4.1.3, VDLUFA-Verlag, Darmstadt, 1995
- [VDLUFA 1995b] Bestimmung des Ameisensäurelöslichen Phosphats. VDLUFA-Methodenbuch II, 4.1.2 VDLUFA-Verlag, Darmstadt, 1995
- [Vogt 2002] Vogt, Regine; Knappe, Florian; Giegrich, Jürgen u.a.: Ökobilanz Bioabfallverwertung. Untersuchungen zur Umweltverträglichkeit von Systemen zur Verwertung von biologisch-organischen Abfällen. Berlin, Erich Schmidt Verlag, 2002
- [Vohler 1977] Vohler, Otto: Kohlenstoff. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. Band 14, (1977), S. 595-620
- [Wagner 2005] Wagner, M.: Rohphosphat - Verfügbarkeit und Verbrauch. Gewässerschutz, Wasser, Abwasser (GWA) Band 198 zur 38. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft 9. – 11. März 2005 in Aachen
- [Walton 1982] Walton, G.N.: Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. U Supplement Volume A4 Irradiated Fuel Reprocessing. Springer-Verlag, Berlin, 1982
- [Warne 1995] Warne, S. St. J.: Thermal analysis and coal assessment: an overview with new developments. Thermochimica Acta, 1996(172), S.1-9
- [Wardle 2008] Wardle, David A.; Nilsson, Marie Charlotte; Zackrisson, Olle 2008: Fire-Derived Charcoal Causes Loss of Forest Humus. Science. 320, S. 629
- [Weber 2008] Weber, R: Brennstoffanalyse. http://www.ievb.tu-clausthal.de/fileadmin/Downloads/Fachpraktika/Skripte/Skript_IEVB_FP_BA_SS_2008.pdf 13.07.09
- [Weissermehl 1998] Weissermehl, Klaus; Arpe, Hans-Jürgen, 1998: Industrielle Organische Chemie. Wiley-VCH, Weinheim
- [Werner 1967] Werner, Wilfried: Die Rhenania-Dünger. Verlag M.& H. Schaper, Hannover, 1967
- [Zemke 2010] Zemke, Peter E.; Wood, Byard D.; Dye, Daniel J.: Considerations for the maximum production rates of triacylglycerol from microalgae. Biomass and Bioenergy, 2010(34), S. 145-151

- [Zeng 2008] Zeng, Ning: Carbon sequestration via wood burial. Carbon Balance and Management. 2008, 3, S. 1-12
- [Zelkowski 1986] Zelkowski, J.: Kohleverbrennung. Brennstoff, Physik und Theorie, Technik. VGB Technischen Vereinigung der Grosskraftwerkbetreiber. 1986
- [Zweibel 2008] Zweibel, Ken; Mason, James; Fthenakis, Vasilis: Amerikas Weg ins solare Zeitalter. Spektrum der Wissenschaft, (3) 2008, S. 60-70

Anhang

Tabellenverzeichnis

Tab. A-1	Ein- und Auswaagen der Umsetzungen im liegendem Rohrofen	A-9
Tab. A-2	Prozentuale Ausbeuten der Umsetzungen im liegendem Rohrofen	A-10
Tab. A-3	Massenausbeute der NTK-Kohle nach beiden Bestimmungsmethoden	A-11
Tab. A-4	Konzentration des Kohlenstoffes in den Reaktionsprodukten mit Angabe des Standardfehlers	A-11
Tab. A-5	Konzentration des Wasserstoffs in den Reaktionsprodukten mit Angabe des Standardfehlers	A-12
Tab. A-6	Konzentration des Stickstoffs in den Reaktionsprodukten mit Angabe des Standardfehlers	A-12
Tab. A-7	Konzentration des Schwefels in den Reaktionsprodukten mit Angabe des Standardfehlers	A-13
Tab. A-8	Konzentration der Elemente P, Ca, K, Mg und Na in den Substraten in mg/g bezogen auf die Trockenmasse	A-13
Tab. A-9	Konzentration der Elemente Cu, Fe, Mn und Zn in den Substraten in mg/g bezogen auf die Trockenmasse	A-14
Tab. A-10	Konzentration der Elemente P, Ca, K, Mg und Na in den NTK-Kohlen der Varianten ohne Sodazugabe in mg/g bezogen auf die Trockenmasse	A-14
Tab. A-11	Konzentration der Elemente Cu, Fe, Mn und Zn in den NTK-Kohlen der Varianten ohne Sodazugabe in mg/g bezogen auf die Trockenmasse	A-14

Tab. A-12	Prozentuale Wiederfindungsrate der Elemente P, Ca, K, Mg und Na in den NTK-Kohlen der Varianten ohne Sodazugabe ...	A-15
Tab. A-13	Prozentuale Wiederfindungsrate der Elemente Cu, Fe, Mn und Zn in den NTK-Kohlen der Varianten ohne Sodazugabe	A-15
Tab. A-14	Säurezahl und Viskosität bei 40°C des Konvertierungsöls aus den Laborumsetzungen	A-16
Tab. A-15	Heizwert (<i>Hu</i>) der Produkte bestimmt mit dem Kalorimeter (NTK-Kohle, Konvertierungsöl) und berechnet im Falle von RW und Kohle	A-17
Tab. A-16	Überschlägige Berechnung des Energieumsatzes der NTK im Laborversuch V160	A-18
Tab. A-17	Berechnung des fiktiven Aschegehaltes (Soda erfährt keine Stoffumwandlung)	A-19
Tab. A-18	Eigenschaften des Reaktionswassers	A-19
Tab. A-19	Prozentuale Löslichkeit des Gesamt-Phosphors in NTK-Kohle	A-19
Tab. A-20	Prozentuale Löslichkeit des <i>ortho</i> -Phosphates in NTK-Kohle, Phosphatdüngern und Substraten	A-20
Tab. A-21	Prozentualer Carbonatgehalt in den NTK-Kohlen	A-20
Tab. A-22	EUf- und CAL-P der Bodenuntersuchung	A-21
Tab. A-23	Frischmasseertrag von Weidelgras der Gefäßvarianten	A-21
Tab. A-24	Trockenmasseertrag von Weidelgras der Gefäßvarianten	A-22
Tab. A-25	Phosphorkonzentration im Weidelgrasspross	A-23
Tab. A-26	Natriumkonzentration im Weidelgrasspross	A-23
Tab. A-27	Kaliumkonzentration im Weidelgrasspross	A-24
Tab. A-28	Auswertung des Chromatogramms nach Abb. 45	A-25
Tab. A-29	Auswertung des Chromatogramms nach Abb. 46	A-26

Tab. A-30	Auswertung des Chromatogramms (Abb. A-7) polarer Komponenten (Methylketone)	A-29
Tab. A-31	Mittelwert aus der Auswertung der Chromatogramme nach (Abb. A-7)	A-29
Tab. A-32	Auswertung des Chromatogramms (Abb. A-8)	A-31
Tab. A-33	Mittelwert aus der Auswertung der Chromatogramme nach (Abb. A-8)	A-31
Tab. A-34	Auswertung des Chromatogramms (Abb. 48) polarer Komponenten (Nitrile)	A-32
Tab. A-35	Mittelwert aus der Auswertung der Chromatogramme nach (Abb. 48)	A-32
Tab. A-36	Mittelwert aus der Auswertung der Chromatogramme nach (Abb. 49)	A-33
Tab. A-37	Mittelwert aus der Auswertung der Chromatogramme nach (Abb. 49)	A-33
Tab. A-38	Adiabate Verbrennungstemperatur von Substraten und NTK- Kohlen (Ausgangsprodukte liegen bei Bezugstemperatur 25 °C und Stickstoff verbrennt vollständig zu NO). Berechnung nach Stephan [Stephan 1990]	A-39
Tab. A-39	Unabhängige Analyse des mit Säure und Lauge gewaschenen Konvertierungsöls aus Tierfett mit Klassifizierung nach den Normen DIN EN 590 (Dieselkraftstoff), DIN EN 14214 (Biodiesel) und DIN 5603-1 (Heizöl)	A-40
Tab. A-40	Vergleich der Immediatanalyse der Konvertierungskohlen nach DIN Norm und über thermogravimetrische Bestimmung	A-40

Abbildungsverzeichnis

Abb. A-1	Temperaturprofil des verwendeten Rohrofens	A-6
Abb. A-2	Typische Aufheizkurve des Rohrofens anhand des Versuches V183	A-6
Abb. A-3	Detailansicht des thermokatalytischen Schlaufenreaktors	A-7
Abb. A-4	Detailansicht des liegenden Rohrreaktors nach Bridle [Bridle 1986]	A-8
Abb. A-5	Wiederfindung des Energieinhaltes in Kohle und Konvertierungsöl mit Angabe von ΔH_{NTK} über dem Balken	A-18
Abb. A-6	Chromatogramm von Konvertierungsöl aus TM (Pilotanlage) in Originalzustand und unter Abtrennung polarer Phasen	A-27
Abb. A-7	Trennung der Fettsäuren von Öl aus Tierfett ohne Abtrennung der polaren Phasen	A-28
Abb. A-8	Trennung der Fettsäuren von Öl aus Tierfett. Im Vergleich die Umveresterung mit Methanol (roter Graph) und Ethanol (blauer Graph)	A-30
Abb. A-9	GC-MS Spektren von Alkanen und Alkenen von Öl aus Tierfett Fa. GZM	A-34
Abb. A-10	Massenspektrum einer polaren Komponente im Konvertierungsöl aus Tiermehl. Vermutlich Stearonitril	A-35
Abb. A-11	Massenspektrum einer polaren Komponente im Konvertierungsöl aus Tierfett. Vermutlich ein Methylketon ($C_{19}H_{38}O$)	A-35
Abb. A-12	Zugehörige Auswertung des Massenspektrums mithilfe der Bibliothek NIST MS Search 2.0	A-36

Abb. A-13	Zugehörige Auswertung des Massenspektrums mithilfe der Bibliothek NIST MS Search 2.0	A-37
Abb. A-14	Typisches Ionen chromatogramm aus der Bestimmung der wasserdampfvlüchtigen Fettsäuren im RW	A-38
Abb. A-15	Stichprobenartige Überprüfung des Mahlgutes der NTK- Kohlen mit einem Multizizer 3 der Fa. Beckman und Coulter	A-38
Abb. A-16	Ionen chromatogramm des wässrigen Extraktes aus RPK. Dabei liegt kein Phosphit PO_3^- vor. Neben ortho-Phosphat PO_4^- werden Sulfat SO_4^- und Chlorid Cl^- gefunden	A-39
Abb. A-17	Löslichkeit von MAP im Vergleich zu NTK-Kohle aus Klärschlamm	A-40

A-6

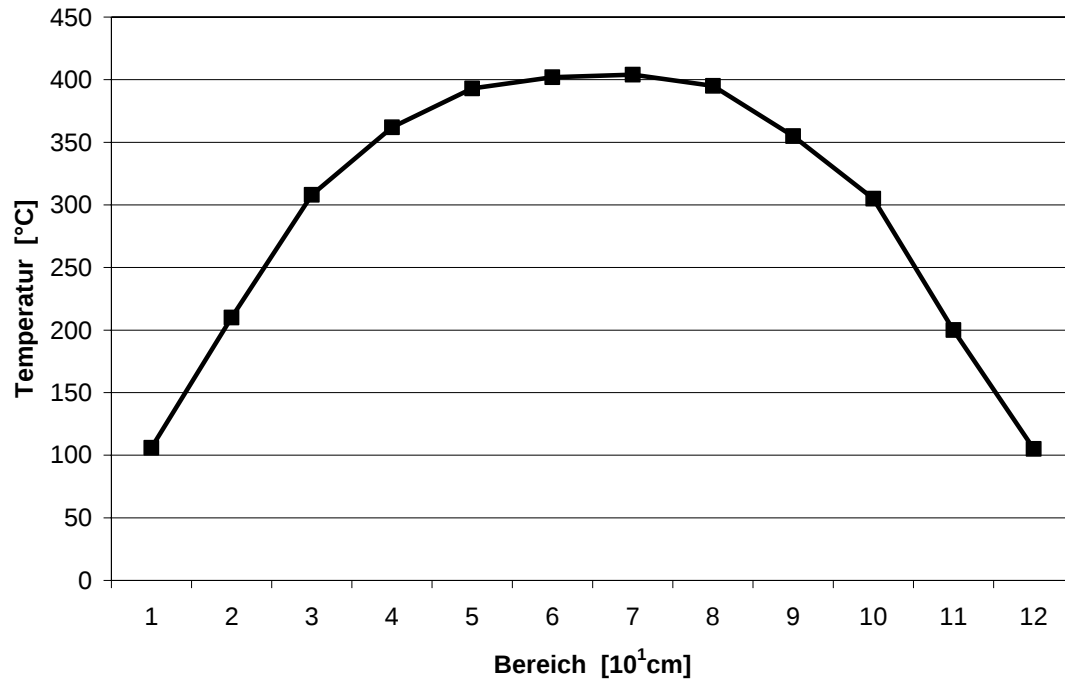


Abb. A-1: Temperaturprofil des verwendeten Rohrofens

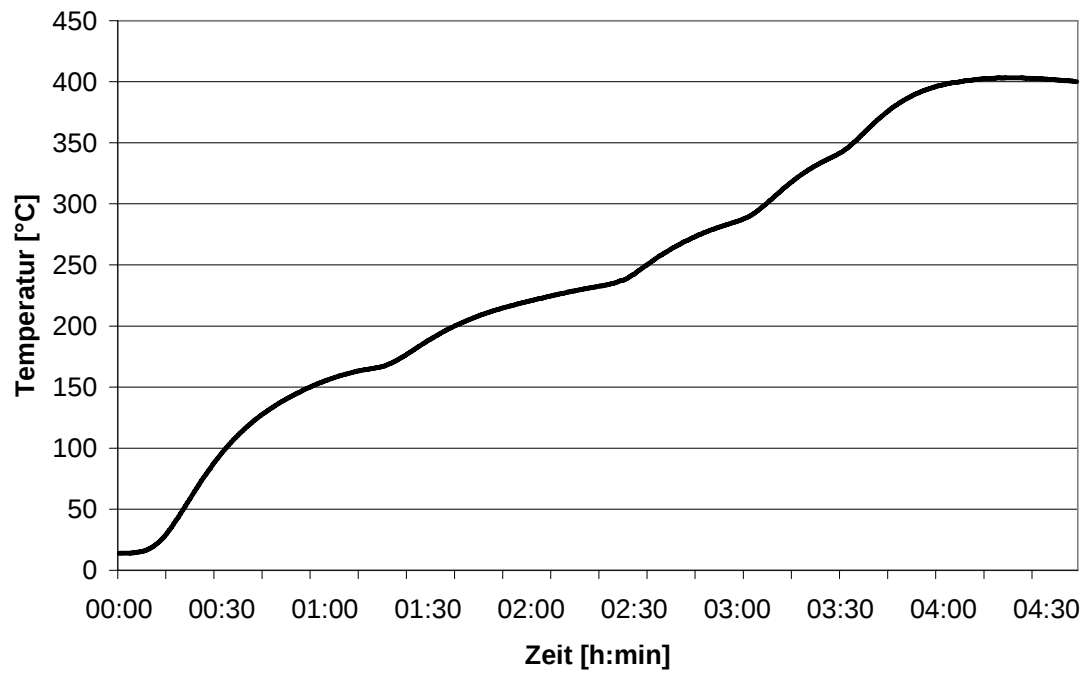


Abb. A-2: Typische Aufheizkurve des Rohrofens anhand des Versuches V183

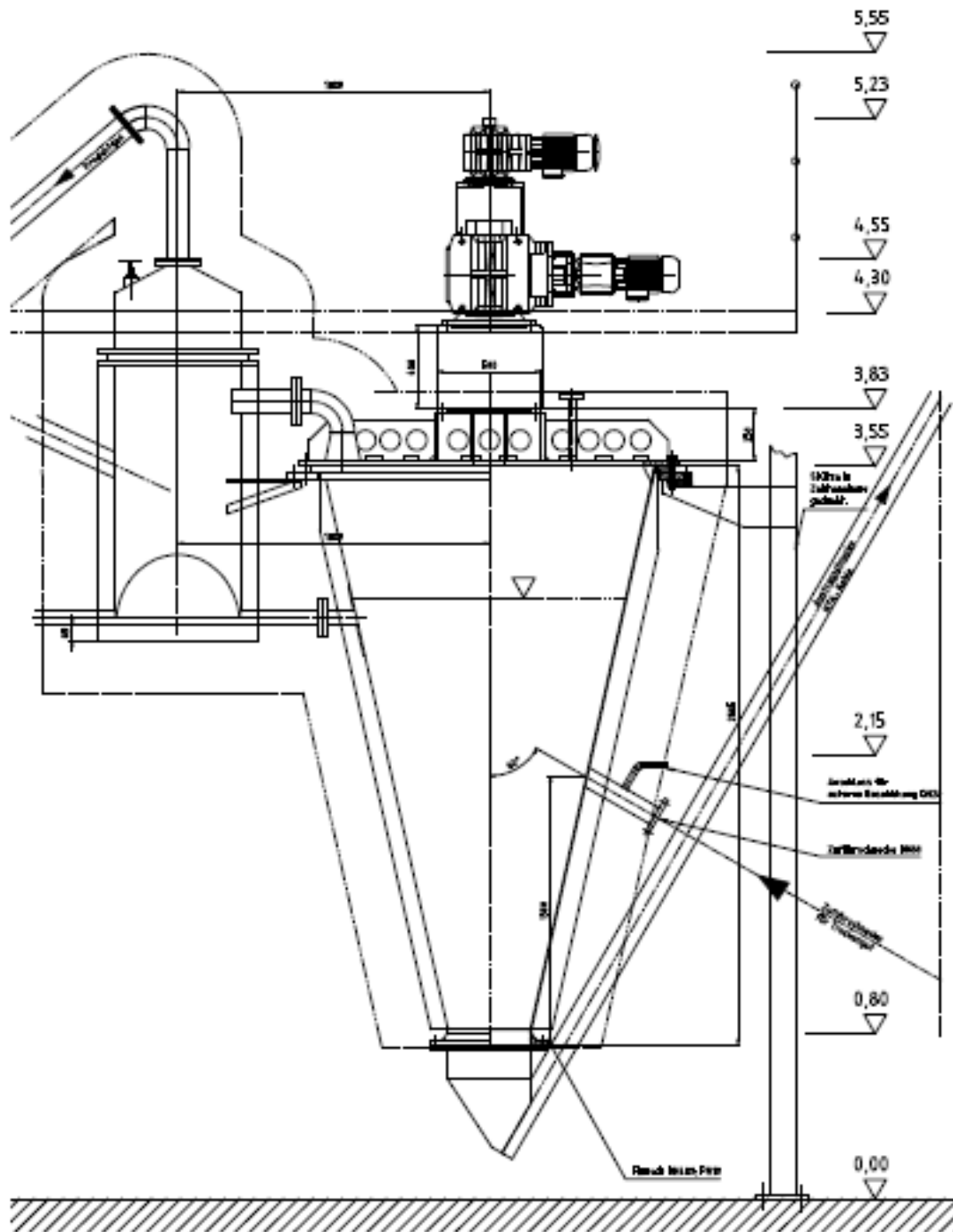


Abb. A-3: Detailansicht des thermokatalytischen Schlaufenreaktors

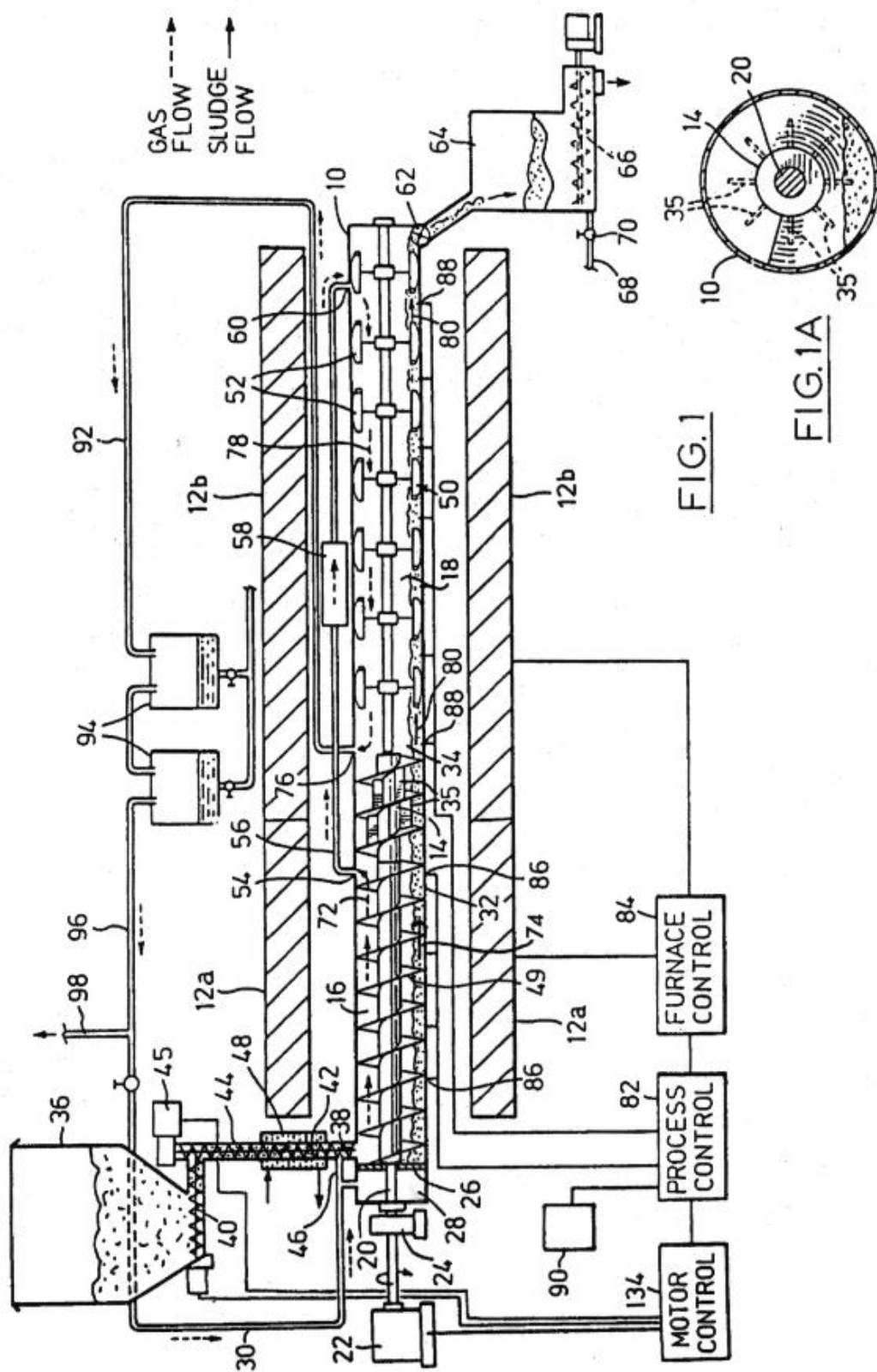


Abb. A-4: Detailsansicht des liegenden Rohrreaktors nach Bridle [Bridle 1986]

Tab. A-1: Ein- und Auswaagen der Umsetzungen im liegendem Rohrofen

Substrat	Einwaage [g]		Auswaage [g]			
	Substrat	Zuschlag	Kohle	Öl	RW	Salz
RPK	362,27		118,77	100,61	87,84	-
	400,09		127,20	99,75	116,30	1,86
	400,51		136,69	106,93	86,65	6,20
RPK + Soda	400,20	35,24	146,96	70,35	84,08	14,13
	400,26	35,00	166,10	73,98	103,00	8,84
KS	386,32		243,80	35,53	78,96	4,73
	401,80		245,54	34,90	93,70	13,35
KS + Soda	400,23	35,02	274,17	31,01	90,83	9,26
	400,82	35,00	283,88	31,32	82,88	9,26
TR	400,36		137,93	42,22	124,10	-
	400,30		137,60	42,46	130,90	-
TR + Soda	400,36	35,12	166,64	42,80	110,69	-
	400,27	35,06	168,73	42,01	115,30	-
FKM	399,94		205,36	93,44	50,16	30,39
	401,61		208,62	90,42	49,14	25,27
FKM + Soda	400,06	35,02	239,81	72,41	42,48	41,77
	400,13	35,05	251,86	70,36	40,96	40,07
SCH	400,24		139,30	74,59	120,20	0,64
	390,64		135,99	64,82	123,74	6,30
SCH + Soda	400,51	30,24	163,89	59,60	112,85	10,91
	400,17	35,10	167,74	60,35	111,35	12,88
SCH + HA	400,06	54,76	190,20	66,12	117,44	8,53
	400,38	54,12	189,47	68,34	120,37	7,19
TM	300,55		138,62	76,44	40,39	25,76
	299,03		136,62	77,60	39,52	21,87
TM + Soda	300,97	26,24	155,26	56,80	34,90	29,62
	299,75	26,17	160,02	64,78	33,68	31,24
TM + HA	300,03	65,47	214,09	59,88	41,23	25,08
	301,14	65,37	209,68	63,93	41,20	26,08

Tab. A-2: Prozentuale Ausbeuten der Umsetzungen im liegendem Rohrofen

Substrat	Y [gew.-%]			
	Kohle	Öl	RW	Salz
RPK	32,78	27,77	24,25	-
	31,79	24,93	29,07	0,46
	34,13	26,70	21,63	1,55
RPK + Soda	-	17,58	21,01	3,53
	-	18,48	25,73	2,21
KS	63,11	9,20	20,44	1,22
	61,11	8,69	23,32	3,32
KS + Soda	-	7,75	22,69	2,31
	-	7,81	20,68	2,31
TR	34,45	10,55	31,00	-
	34,37	10,61	32,70	-
TR + Soda	-	10,69	27,65	-
	-	10,50	28,81	-
FKM	51,35	23,36	12,54	7,60
	51,95	22,51	12,24	6,29
FKM + Soda	-	18,10	10,62	10,44
	-	17,58	10,24	10,01
SCH	34,80	18,64	30,03	0,16
	34,81	16,59	31,68	1,61
SCH + Soda	-	14,88	28,18	2,72
	-	15,08	27,82	3,22
SCH + HA	-	16,53	29,36	2,13
	-	17,07	30,06	1,80
TM	46,12	25,43	13,44	8,57
	45,69	25,95	13,21	7,31
TM + Soda	-	18,87	11,60	9,84
	-	21,61	11,24	10,42
TM + HA	-	19,96	13,74	8,36
	-	21,23	13,68	8,66

Tab. A-3: Massenausbeute der NTK-Kohle nach beiden Bestimmungsmethoden

Substrat	Y_{Kohle} berechnet [%]	Y_{Kohle} Wägung [%]
RPK	35,4	33,0
KS	68,7	62,1
FKM	54,5	51,7
SCH	40,3	34,8
TR	37,7	34,5
TM	47,8	45,9

Tab. A-4: Konzentration des Kohlenstoffes in den Reaktionsprodukten mit Angabe des Standardfehlers

Substrat	Kohle [%]	Öl [%]	RW [%]
RPK	65,8 ± 0,18	70,7 ± 1,32	8,2 ± 0,78
RPK + Soda	57,6 ± 0,94	76,2 ± 0,58	8,0 ± 0,63
KS	20,3 ± 0,04	71,2 ± 1,83	7,2 ± 0,64
KS + Soda	19,4 ± 0,19	76,8 ± 2,59	5,4 ± 0,07
TR	78,4 ± 1,75	77,4 ± 0,10	11,3 ± 0,00
TR + Soda	68,2 ± 1,76	80,6 ± 0,53	6,7 ± 0,28
FKM	25,2 ± 0,85	71,1 ± 0,27	9,7 ± 0,00
FKM + Soda	25,0 ± 0,65	73,6 ± 0,20	10,9 ± 1,35
SCH	63,7 ± 0,30	69,0 ± 0,12	13,4 ± 0,57
SCH + Soda	54,4 ± 1,78	73,5 ± 0,71	11,3 ± 0,33
SCH + HA	45,1 ± 0,74	73,0 ± 0,10	11,6 ± 0,11
TM	32,9 ± 0,34	69,1 ± 0,10	12,8 ± 0,41
TM + Soda	31,9 ± 0,37	74,7 ± 0,13	9,5 ± 0,96
TM + HA	26,9 ± 0,49	73,9 ± 0,11	-

Tab. A-5: Konzentration des Wasserstoffs in den Reaktionsprodukten mit Angabe des Standardfehlers

Substrat	Kohle [%]	Öl [%]	RW [%]
RPK	$4,1 \pm 0,10$	$11,9 \pm 0,43$	$11,8 \pm 0,28$
RPK + Soda	$4,1 \pm 0,02$	$14,3 \pm 1,04$	$12,5 \pm 0,41$
KS	$0,8 \pm 0,07$	$13,5 \pm 0,42$	$13,0 \pm 0,25$
KS + Soda	$0,7 \pm 0,02$	$12,2 \pm 0,42$	$12,8 \pm 0,35$
TR	$3,9 \pm 0,05$	$13,4 \pm 0,09$	$12,4 \pm 0,13$
TR + Soda	$4,0 \pm 0,15$	$13,8 \pm 0,58$	$12,5 \pm 0,49$
FKM	$2,0 \pm 0,07$	$13,3 \pm 0,20$	$12,6 \pm 0,52$
FKM + Soda	$1,9 \pm 0,37$	$14,0 \pm 0,77$	$12,3 \pm 0,00$
SCH	$3,6 \pm 0,09$	$11,3 \pm 0,73$	$12,8 \pm 0,27$
SCH + Soda	$3,9 \pm 0,07$	$12,2 \pm 0,27$	$13,5 \pm 0,19$
SCH + HA	$2,8 \pm 0,25$	$12,5 \pm 0,49$	$13,1 \pm 0,13$
TM	$2,3 \pm 0,02$	$11,5 \pm 0,01$	$10,7 \pm 0,14$
TM + Soda	$2,7 \pm 0,06$	$11,6 \pm 0,06$	$10,6 \pm 0,00$
TM + HA	$2,0 \pm 0,06$	$11,6 \pm 0,10$	-

Tab. A-6: Konzentration des Stickstoffs in den Reaktionsprodukten mit Angabe des Standardfehlers

Substrat	Kohle [%]	Öl [%]	RW [%]
RPK	$6,9 \pm 0,09$	$5,9 \pm 0,25$	$3,3 \pm 0,20$
RPK + Soda	$5,5 \pm 0,34$	$6,3 \pm 0,05$	$3,9 \pm 0,28$
KS	$2,7 \pm 0,04$	$6,6 \pm 0,12$	$3,9 \pm 0,35$
KS + Soda	$2,0 \pm 0,13$	$7,2 \pm 0,05$	$4,2 \pm 0,10$
TR	$1,7 \pm 0,20$	$1,2 \pm 0,01$	$0,4 \pm 0,09$
TR + Soda	$1,4 \pm 0,05$	$1,4 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,29$
FKM	$4,5 \pm 0,15$	$9,7 \pm 0,03$	$7,3 \pm 0,26$
FKM + Soda	$3,3 \pm 0,04$	$9,7 \pm 0,08$	$8,4 \pm 0,04$
SCH	$7,5 \pm 0,04$	$7,3 \pm 0,04$	$3,1 \pm 0,03$
SCH + Soda	$5,1 \pm 0,61$	$7,9 \pm 0,17$	$4,0 \pm 0,04$
SCH + HA	$4,7 \pm 0,06$	$7,9 \pm 0,04$	$3,4 \pm 0,01$
TM	$5,8 \pm 0,08$	$9,3 \pm 0,12$	$9,0 \pm 0,35$
TM + Soda	$4,1 \pm 0,09$	$9,8 \pm 0,41$	$8,3 \pm 0,41$
TM + HA	$3,9 \pm 0,04$	$9,6 \pm 0,15$	-

Tab. A-7: Konzentration des Schwefels in den Reaktionsprodukten mit Angabe des Standardfehlers

Substrat	Kohle [%]	Öl [%]	RW [%]
RPK	0,3 ± 0,15	0,2 ± 0,06	0,1 ± 0,10
RPK + Soda	0,2 ± 0,04	0,3 ± 0,15	0,0 ± 0,02
KS	0,5 ± 0,06	0,7 ± 0,12	0,0 ± 0,05
KS + Soda	0,6 ± 0,01	0,5 ± 0,07	0,0 ± 0,00
TR	0,0 ± 0,00	0,0 ± 0,01	0,0 ± 0,00
TR + Soda	0,0 ± 0,01	0,1 ± 0,08	0,0 ± 0,00
FKM	0,0 ± 0,02	0,2 ± 0,05	0,0 ± 0,00
FKM + Soda	0,1 ± 0,01	0,2 ± 0,06	0,0 ± 0,00
SCH	1,5 ± 0,02	0,2 ± 0,06	0,0 ± 0,00
SCH + Soda	1,3 ± 0,06	0,2 ± 0,12	0,0 ± 0,00
SCH + HA	1,2 ± 0,10	0,3 ± 0,02	0,0 ± 0,00
TM	0,2 ± 0,01	0,1 ± 0,03	0,1 ± 0,09
TM + Soda	0,1 ± 0,04	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,14
TM + HA	0,3 ± 0,01	0,1 ± 0,01	-

Tab. A-8: Konzentration der Elemente P, Ca, K, Mg und Na in den Substraten in mg/g bezogen auf die Trockenmasse

	P	Ca	K	Mg	Na
Rapspresskuchen	10,1	8,0	11,25	4,06	< n.n.
Klärschlamm	17,9	43,3	4,09	6,65	0,94
Fleischknochenmehl	56,4	100,1	3,76	2,37	5,52
Schlempe	7,6	0,9	14,65	2,38	5,63
Trester	1,4	1,3	8,52	0,65	0,07
Tiermehl	40,7	-	-	-	-
Holzasche	9,6	250,6	84,10	19,01	3,65

Tab. A-9: Konzentration der Elemente Cu, Fe, Mn und Zn in den Substraten in mg/g bezogen auf die Trockenmasse

	Fe	Cu	Mn	Zn
Rapspresskuchen	0,11	0,005	0,058	0,050
Klärschlamm	19,36	0,428	0,335	1,220
Fleischknochenmehl	0,22	0,012	0,021	0,113
Schlempe	0,15	0,010	0,061	0,053
Trester	0,08	0,008	0,011	0,005
Tiermehl	-	-	-	-
Holzasche	2,27	36,40	25,513	0,270

Tab. A-10: Konzentration der Elemente P, Ca, K, Mg und Na in den NTK-Kohlen der Varianten ohne Sodazugabe in mg/g bezogen auf die Trockenmasse

	P	Ca	K	Mg	Na
RPK	28,9 ± 0,06	20,8 ± 0,14	30,7 ± 0,53	10,1 ± 1,03	< n.n.
KS	27,1 ± 0,33	53,6 ± 2,53	7,0 ± 0,06	9,2 ± 0,18	1,6 ± 0,35
FKM	111,9 ± 1,77	183,1 ± 4,54	8,2 ± 0,13	4,3 ± 0,01	9,3 ± 0,16
SCH	21,1 ± 0,11	1,9 ± 0,08	41,7 ± 0,69	6,7 ± 0,62	15,6 ± 0,13
TR	4,1 ± 0,06	3,5 ± 0,06	24,9 ± 0,76	1,9 ± 0,02	0,2 ± 0,02
TM	83,4 ± 1,26	-	-	-	-

Tab. A-11: Konzentration der Elemente Cu, Fe, Mn und Zn in den NTK-Kohlen der Varianten ohne Sodazugabe in mg/g bezogen auf die Trockenmasse

	Fe	Cu	Mn	Zn
RPK	0,31 ± 0,006	0,014 ± 0,0004	0,171 ± 0,0004	0,135 ± 0,0034
KS	25,44 ± 0,445	0,595 ± 0,0214	0,478 ± 0,0132	2,032 ± 0,0232
FKM	0,30 ± 0,061	0,022 ± 0,0007	0,045 ± 0,0010	0,199 ± 0,0128
SCH	0,30 ± 0,009	0,025 ± 0,0002	0,174 ± 0,0011	0,173 ± 0,0039
TR	0,20 ± 0,010	0,020 ± 0,0005	0,021 ± 0,0002	0,017 ± 0,0006
TM	-	-	-	-

Tab. A-12: Prozentuale Wiederfindungsrate der Elemente P, Ca, K, Mg und Na in den NTK-Kohlen der Varianten ohne Sodazugabe

	P	Ca	K	Mg	Na
RPK	93,8 ± 3,51	86,3 ± 3,65	89,7 ± 1,62	82,7 ± 11,32	-
KS	94,0 ± 2,65	77,0 ± 4,86	102,0 ± 2,97	86,3 ± 3,02	109,6 ± 25,17
FKM	102,4 ± 2,21	94,5 ± 1,79	112,5 ± 1,08	94,2 ± 0,80	87,5 ± 0,95
SCH	100,7 ± 3,95	79,0 ± 3,08	99,0 ± 1,64	98,0 ± 9,04	96,6 ± 0,79
TR	104,1 ± 7,07	92,5 ± 1,61	100,5 ± 3,19	101,3 ± 1,05	84,8 ± 8,86
TM	95,4 ± 3,24	-	-	-	-

Tab. A-13: Prozentuale Wiederfindungsrate der Elemente Cu, Fe, Mn und Zn in den NTK-Kohlen der Varianten ohne Sodazugabe

	Fe	Cu	Mn	Zn
RPK	96,8 ± 1,56	88,4 ± 0,83	96,4 ± 3,63	88,5 ± 0,94
KS	81,6 ± 0,12	86,4 ± 4,50	88,7 ± 3,88	103,4 ± 2,85
FKM	70,6 ± 13,92	94,0 ± 3,61	109,4 ± 2,95	90,5 ± 5,32
SCH	71,2 ± 2,09	82,2 ± 0,73	98,7 ± 0,60	112,8 ± 2,52
TR	92,0 ± 4,73	82,8 ± 1,93	68,2 ± 0,48	117,5 ± 4,42
TM	-	-	-	-

Tab. A-14: Säurezahl und Viskosität bei 40°C des Konvertierungsöls aus den Laborumsetzungen

Substrat	SZ [mg KOH/g]	ν [mm ² /s]
RPK	57,7 ± 3,66	35,2 ± 4,78
RPK + Soda	20,4 ± 2,65	11,6
KS	36,8 ± 3,04	40,3 ± 4,04
KS + Soda	15,7 ± 3,01	23,8 ± 2,23
TR	60,4 ± 0,32	25,0 ± 2,86
TR + Soda	19,1 ± 1,73	15,3 ± 0,21
FKM	33,6 ± 0,58	23,6 ± 0,85
FKM + Soda	9,7 ± 1,52	17,2 ± 0,71
SCH	47,9 ± 0,31	34,3 ± 0,82
SCH + Soda	13,0 ± 0,66	25,6 ± 3,45
SCH + HA	19,2 ± 0,85	23,8 ± 1,14
TM	45,6 ± 0,95	29,5 ± 1,85
TM + Soda	13,3 ± 1,12	14,5 ± 1,14
TM + HA	14,8 ± 1,83	12,3 ± 0,48

Tab. A-15: Heizwert (H_u) der Produkte bestimmt mit dem Kalorimeter (NTK-Kohle, Konvertierungsöl) und berechnet im Falle von RW und Kohle

Substrat	Kohle (Kalorimeter) [MJ/kg]	Kohle (berechnet) [MJ/kg]	Öl [MJ/kg]
RPK	$26,3 \pm 0,79$	$26,2 \pm 0,18$	$32,2 \pm 0,79$
RPK + Soda	$22,9 \pm 0,39$	$23,0 \pm 0,34$	$34,0 \pm 0,39$
KS	$7,4 \pm 0,07$	$7,0 \pm 0,12$	$32,8 \pm 0,07$
KS + Soda	$6,6 \pm 0,03$	$6,4 \pm 0,07$	$34,6 \pm 0,03$
TR	$28,9 \pm 0,02$	$30,1 \pm 0,88$	$35,6 \pm 0,02$
TR + Soda	$26,1 \pm 0,54$	$26,2 \pm 0,69$	$36,4 \pm 0,54$
FKM	$10,2 \pm 0,16$	$10,0 \pm 0,58$	$32,2 \pm 0,16$
FKM + Soda	$9,1 \pm 0,40$	$9,8 \pm 0,79$	$34,2 \pm 0,40$
SCH	$24,7 \pm 0,31$	$25,2 \pm 0,07$	$31,5 \pm 0,31$
SCH + Soda	$21,1 \pm 0,03$	$22,0 \pm 0,92$	$33,3 \pm 0,03$
SCH + HA	$17,4 \pm 0,46$	$17,5 \pm 0,02$	$33,1 \pm 0,46$
TM	$13,2 \pm 0,01$	$13,1 \pm 0,26$	$32,2 \pm 2,00$
TM + Soda	$12,7 \pm 0,12$	$13,0 \pm 0,17$	$35,1 \pm 4,32$
TM + HA	$10,1 \pm 0,44$	$10,3 \pm 0,27$	$34,7 \pm 9,08$
Prosper	31,6	31,8	-
Cerrejon	27,6	28,0	-
Holzkohle	30,9	30,6	-
Brikett	21,3	21,4	-
Braunkohlenkoks	29,9	29,9	-
Petrolkoks	34,6	34,8	-
Aktivkohle	31,3	32,2	-

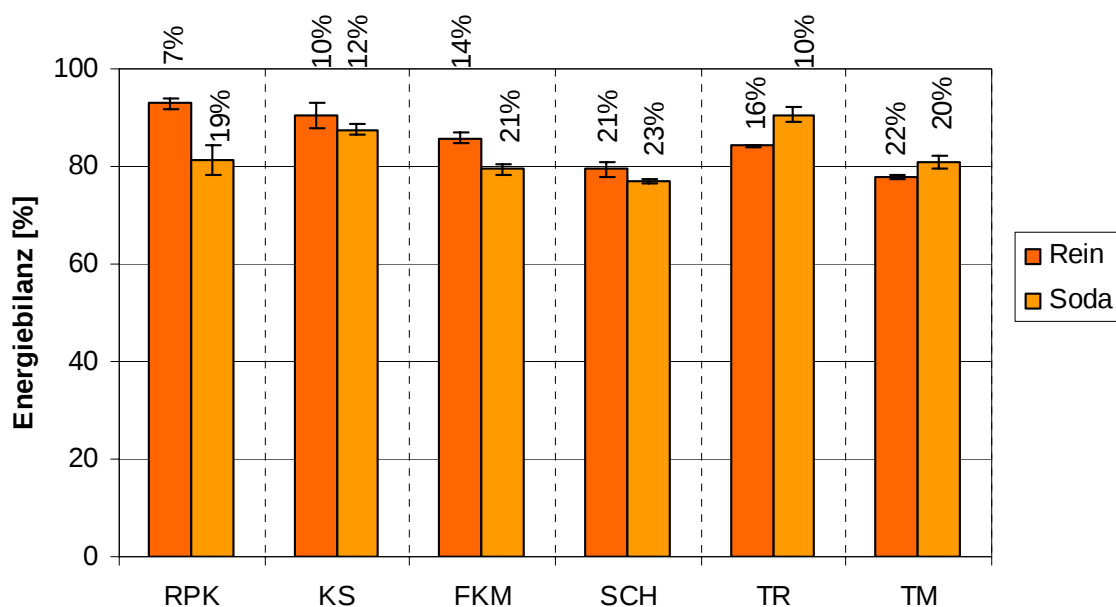


Abb. A-5: Wiederfindung des Energieinhaltes in Kohle und Konvertierungsöl mit Angabe von ΔH_{NTK} über dem Balken

Tab. A-16: Überschlägige Berechnung des Energieumsatzes der NTK im Laborversuch V160

H_o von Reaktionswasser eingedampft: $Ho_{RW, wf} = 18,9 \text{ MJ/kg}$

Trockenrückstand von Reaktionswasser: $TR_{RW} = 10\%$

$$Ho_{RW} \approx (1 - 0,9) \cdot Ho_{RW, wf} = 1,9 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$$

$$Hu_{\text{Substrat}} = y_{\text{Kohle}} \cdot Hu_{\text{Kohle}} + y_{\text{öl}} \cdot Hu_{\text{öl}} + y_{\text{RW}} \cdot Hu_{\text{RW}} + \Delta H_{NTK}$$

$$20,62 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} = 0,329 \cdot 27,2 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} + 0,265 \cdot 34,8 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} + 0,25 \cdot 1,9 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} + \Delta H_{NTK}$$

$$\frac{\Delta H_{NTK}}{Hu_{\text{Substrat}}} = 9,6 \%$$

Tab. A-17: Berechnung des fiktivem Aschegehaltes (Soda erfährt keine Stoffumwandlung)

$$A_{Fiktiv} = \frac{\left(\frac{400g \cdot Y_{Kohle} \cdot A}{100\% \cdot 100\%} + 35g \right)}{(Y_{Kohle} + 35g)} \cdot 100\%$$

Tab. A-18: Eigenschaften des Reaktionswassers

Substrat	N [mg/g]	NH ₄ -N [mg/g]	CH ₃ COOH [mg/g]
RPK	32,4 ± 2,07	18,7 ± 1,34	9,3 ± 0,96
RPK + Soda	38,5 ± 2,79	22,6	4,9
KS	38,8 ± 3,54	25,0	6,0 ± 0,90
KS + Soda	42,0 ± 1,00	-	2,2 ± 0,01
TR	4,5 ± 0,91	2,0	25,0 ± 0,84
TR + Soda	6,7 ± 2,85	-	9,0 ± 0,58
FKM	70,3 ± 3,10	-	1,7 ± 0,06
FKM + Soda	84,4 ± 0,36	-	0,5 ± 0,00
SCH	30,7 ± 0,33	15,1 ± 0,13	11,3 ± 0,12
SCH + Soda	39,9 ± 0,37	26,8 ± 0,17	3,7 ± 0,95
SCH + HA	34,4 ± 0,09	-	7,5
TM	89,8 ± 3,55	56,5	4,1
TM + Soda	82,5 ± 4,12	70,0 ± 0,00	0,5 ± 0,29
TM + HA	-	-	1,4 ± 0,17

Tab. A-19: Prozentuale Löslichkeit des Gesamt-Phosphors in NTK-Kohle

Substrat	Löslichkeit Wasser [%]	Löslichkeit Ameisensäure [%]	Löslichkeit Zitronensäure [%]
RPK	1,5 ± 0,24	14,0 ± 0,51	11,1 ± 0,56
RPK + Soda	18,1 ± 0,57	69,2 ± 3,46	64,5 ± 4,28
SCH	12,6 ± 0,31	28,4 ± 0,45	25,0 ± 1,53
SCH+Soda	49,1 ± 1,08	62,2 ± 0,68	58,4 ± 5,35
TM	0,1 ± 0,01	79,7 ± 1,13	62,6 ± 2,60
TM+Soda	6,3 ± 0,02	94,7 ± 1,18	73,0 ± 5,12
TM+HA	0,1 ± 0,00	92,0 ± 1,53	74,3 ± 0,53

Tab. A-20: Prozentuale Löslichkeit des *ortho*-Phosphates in NTK-Kohle, Phosphatdüngern und Substraten

Substrat	Löslichkeit Wasser [%]	Löslichkeit Ameisensäure [%]	Löslichkeit Zitronensäure [%]
RPK	0,6 ± 0,03	6,5 ± 0,72	5,3 ± 0,72
RPK + Soda	18,7 ± 2,18	76,5 ± 2,18	70,3 ± 2,20
KS	1,4 ± 0,02	53,3 ± 0,51	38,1 ± 5,50
KS + Soda	5,8 ± 0,57	68,2 ± 4,62	54,9 ± 4,50
FKM	0,5 ± 0,01	92,3 ± 0,41	82,7 ± 2,68
FKM + Soda	9,6 ± 1,39	100,4 ± 3,54	87,6 ± 2,22
SCH	3,1 ± 0,08	5,4 ± 0,33	4,7 ± 0,33
SCH + Soda	42,3 ± 2,15	68,7 ± 12,93	65,1 ± 13,1
SCH + HA	3,7 ± 0,20	58,6 ± 1,20	48,1 ± 1,69
TM	0,1 ± 0,00	80,0 ± 2,07	63,3 ± 1,88
TM + Soda	9,6 ± 0,56	96,3 ± 1,33	77,5 ± 5,96
TM + HA	0 ± 0,12	99,1 ± 1,42	81,7 ± 2,69
KS (Pilot)	0,4	18,6	61,1
Fleischknochenmehl	1,6	67,1	47,5
Klärschlamm	1,7	32,7	50,5
HA	0,4	95,7	70,3
TP	0,0	88,1	100,7
MAP	1,7	102,1	102,4

Tab. A-21: Prozentualer Carbonatgehalt in den NTK-Kohlen

Substrat	c (CaCO ₃) [%]	c (CaCO ₃), theor. [%]
RPK	0,4 ± 0,07	-
RPK + Soda	9,9 ± 1,91	21,4
KS	9,0 ± 0,06	-
KS + Soda	19,7 ± 2,01	20,8
FKM	3,6 ± 0,08	-
FKM + Soda	12,2 ± 1,06	17,0
TR	0,0 ± 0,00	-
TR + Soda	8,4 ± 2,12	19,6
SCH	0,1 ± 0,03	-
SCH + Soda	7,5 ± 0,31	19,8
SCH + HA	12,0 ± 0,29	-
KS (Pilot)	5,6	-

Tab. A-22: EUF- und CAL-P der Bodenuntersuchung.

Substrat	EUF-P (Fraktion1) [mg P/kg Boden]	EUF-P (Fraktion2) [mg P/kg Boden]	CAL-P [mg P/kg Boden]
Kontrolle	2,0 ± 0,34	1,0 ± 0,11	4,6 ± 0,47
RPK	4,3 ± 0,34	1,9 ± 0,27	11,3 ± 2,17
RPK + Soda	16,3 ± 1,22	7,5 ± 1,78	75,9 ± 16,58
KS	6,6 ± 0,69	4,2 ± 0,65	75,0 ± 8,81
KS + Soda	9,1 ± 0,74	5,4 ± 0,49	86,4 ± 0,98
FKM	3,9 ± 0,12	1,9 ± 0,05	67,4 ± 11,54
FKM + Soda	5,8 ± 1,26	2,6 ± 0,64	70,3 ± 10,69
SCH	5,1 ± 0,89	3,0 ± 0,49	13,5 ± 1,54
SCH + Soda	23,1 ± 2,63	12,1 ± 1,33	58,7 ± 3,79
SCH + HA	8,6 ± 0,56	5,7 ± 1,07	40,2 ± 4,61
KS (Pilot)	2,8 ± 0,2	2,0 ± 0,28	35,1 ± 7,26
Fleischknochenmehl	2,4 ± 0,32	1,6 ± 0,79	58,9 ± 7,90
MAP	18,3 ± 3,19	8,3 ± 1,88	84,3 ± 16,67
TP	9,0 ± 1,51	4,6 ± 1,20	85,2 ± 9,67
RP	12,4,0 ± 1,86	3,7 ± 0,730	36,8 ± 1,01

Tab. A-23: Frischmasseertrag von Weidelgras der Gefäßvarianten.

Substrat	1. Schnitt [g]	2. Schnitt [g]	3. Schnitt [g]	1. - 3. Schnitt [g]
Kontrolle	32,9 ± 1,49	15,2 ± 1,65	2,6 ± 0,63	50,7 ± 3,77
RPK	83,4 ± 2,76	54,7 ± 4,14	13,1 ± 2	151,2 ± 8,910
RPK + Soda	121,4 ± 9,15	136,3 ± 14,12	46,4 ± 5,01	304,1 ± 28,27
KS	119,9 ± 7,71	111,3 ± 5,49	44,6 ± 5,21	275,8 ± 18,41
KS + Soda	110,8 ± 4,00	105,1 ± 4,43	32,4 ± 8,060	248,3 ± 16,49
FKM	89,2 ± 5,07	98,9 ± 3,80	45,2,0 ± 9,87	233,3 ± 18,73
FKM + Soda	110,1 ± 5,78	96,7 ± 4,72	44,5 ± 6,86	251,3 ± 17,360
SCH	102,5 ± 2,55	97,5 ± 8,09	27,4 ± 4,81	227,4 ± 15,45
SCH + Soda	126,9 ± 10,17	121,3 ± 6,97	36,1 ± 3,38	284,3 ± 20,52
SCH + HA	117,3 ± 1,07	110,8 ± 4,21	25,1 ± 5,91	253,2 ± 11,2
KS (Pilot)	89,5 ± 8,36	70,7 ± 4,66	22,8 ± 8,05	183,0 ± 21,07
Fleischknochenmehl	82,4 ± 2,77	79,5 ± 8,74	25,9 ± 2,77	187,8 ± 14,29
MAP	127,9 ± 3,32	164,0 ± 5,72	64,4 ± 5,75	356,3 ± 14,79
TP	107,8 ± 7,29	140,8 ± 8,27	59,4 ± 6,56	308 ± 22,13
RP	66,0 ± 6,39	69,6 ± 11,38	28,9 ± 6,28	164,5 ± 24,06

Tab. A-24: Trockenmasseertrag von Weidelgras der Gefäßvarianten

Substrat	1. Schnitt [g]	2. Schnitt [g]	3. Schnitt [g]	1. - 3. Schnitt [g]
Kontrolle	5,5 ± 0,14	3,3 ± 0,29	0,5 ± 0,13	9,3 ± 0,56
RPK	12,6 ± 0,46	10,7 ± 0,75	2,6 ± 0,39	25,9 ± 1,60
RPK + Soda	17,4 ± 0,88	24,3 ± 3,47	8,9 ± 0,89	50,6 ± 5,24
KS	17,0 ± 0,86	20,8 ± 1,19	8,7 ± 0,84	46,5 ± 2,89
KS + Soda	15,5 ± 0,96	19,0 ± 1,10	6,6 ± 1,70	41,1 ± 3,76
FKM	13,6 ± 0,40	18,8 ± 0,56	9,0 ± 1,61	41,4 ± 2,57
FKM + Soda	16,0 ± 0,80	17,8 ± 1,02	8,6 ± 1,49	42,4 ± 3,30
SCH	15,1 ± 0,53	19,3 ± 1,44	5,3 ± 0,81	39,7 ± 2,78
SCH + Soda	17,4 ± 1,06	20,9 ± 1,33	6,8 ± 0,65	45,1 ± 3,04
SCH + HA	16,5 ± 0,43	20,5 ± 1,30	4,9 ± 1,02	41,9 ± 2,75
KS (Pilot)	13,5 ± 1,02	14,1 ± 1,22	4,4 ± 1,47	32,0 ± 3,71
Fleischknochenmehl	11,9 ± 0,40	14,6 ± 1,68	4,8 ± 0,54	31,3 ± 2,62
MAP	17,9 ± 0,49	29,6 ± 1,52	12,1 ± 0,72	59,6 ± 2,74
TP	16,1 ± 0,85	26,2 ± 1,16	11,8 ± 1,12	54,1 ± 3,14
RP	9,9 ± 0,83	13,2 ± 1,95	5,6 ± 1,18	28,7 ± 3,95

Tab. A-25: Phosphorkonzentration im Weidelgrasspross

Substrat	1. Schnitt [mg/g]	2. Schnitt [mg/g]	3. Schnitt [mg/g]
Kontrolle	1,0 ± 0,06	0,9 ± 0,07	1,1 ± 0,05
RPK	1,6 ± 0,08	1,2 ± 0,02	1,5 ± 0,11
RPK + Soda	4,0 ± 0,28	2,8 ± 0,21	2,9 ± 0,24
KS	2,4 ± 0,21	1,6 ± 0,10	2,0 ± 0,11
KS + Soda	3,1 ± 0,11	2,0 ± 0,10	2,1 ± 0,09
FKM	1,7 ± 0,08	2,0 ± 0,08	2,6 ± 0,41
FKM + Soda	2,0 ± 0,14	2,0 ± 0,24	2,6 ± 0,24
SCH	1,9 ± 0,07	1,4 ± 0,06	1,8 ± 0,16
SCH + Soda	4,7 ± 0,05	3,1 ± 0,25	3,3 ± 0,28
SCH + HA	2,9 ± 0,26	1,9 ± 0,14	2,3 ± 0,11
KS (Pilot)	1,6 ± 0,05	1,2 ± 0,06	1,8 ± 0,11
Fleischknochenmehl	1,8 ± 0,07	2,2 ± 0,08	3,1 ± 0,21
MAP	3,4 ± 0,06	2,8 ± 0,19	2,7 ± 0,19
TP	2,8 ± 0,05	2,3 ± 0,16	2,4 ± 0,12
RP	1,6 ± 0,08	2,0 ± 0,13	2,4 ± 0,08

Tab. A-26: Natriumkonzentration im Weidelgrasspross

Dünger	1. Schnitt [mg Na/g TM]	2. Schnitt [mg Na/g TM]	3. Schnitt [mg Na/g TM]
Kontrolle	0,2 ± 0,02	0,2 ± 0,33	0,3 ± 0,04
RPK	0,2 ± 0,03	0,2 ± 0,23	0,2 ± 0,04
RPK + Soda	1,7 ± 0,08	1,8 ± 2,03	2,0 ± 0,31
KS	0,2 ± 0,02	0,6 ± 0,16	0,2 ± 0,02
KS + Soda	1,6 ± 0,01	1,2 ± 1,80	1,8 ± 0,70
FKM	0,1 ± 0,01	0,2 ± 0,18	0,2 ± 0,03
FKM + Soda	0,3 ± 0,09	0,3 ± 0,30	0,3 ± 0,07
SCH	0,2 ± 0,04	0,2 ± 0,24	0,2 ± 0,05
SCH + Soda	2,5 ± 0,39	2,5 ± 2,55	2,6 ± 0,25
SCH + HA	0,3 ± 0,07	0,2 ± 0,35	0,3 ± 0,06

Tab. A-27: Kaliumkonzentration im Weidelgrasspross

Dünger	1. Schnitt [mg K/g TM]	2. Schnitt [mg K/g TM]	3. Schnitt [mg K/g TM]
Kontrolle	41,8 ± 4,77	19,6 ± 1,34	15,9 ± 1,57
RPK	46,1 ± 1,37	24,3 ± 0,92	21,6 ± 0,73
RPK + Soda	48,3 ± 1,08	28,2 ± 1,01	20,9 ± 3,67
KS	50,8 ± 4,82	27,3 ± 1,53	23,4 ± 1,72
KS + Soda	52,3 ± 2,61	27,2 ± 1,38	20,0 ± 1,48
FKM	50,3 ± 2,61	26,8 ± 0,81	22,5 ± 1,46
FKM + Soda	50,5 ± 1,94	27,9 ± 1,86	23,7 ± 1,37
SCH	53,9 ± 1,31	26,1 ± 0,80	22,4 ± 0,67
SCH + Soda	53,9 ± 1,84	30,4 ± 1,30	20,4 ± 1,48
SCH + HA	52,8 ± 1,47	29,8 ± 1,13	16,8 ± 3,45

Tab. A-28: Auswertung des Chromatogramms nach Abb. 45

Analyse von: d:\class-vp\jan08\ölgzm.002

Nr.	KW	Alkan	Alken	Ret. Time [min]	Fläche [-]	Massenan. [-]	Molmasse [g/mol]	Molanteil [mmol/g]	Ant. Alken [mmol/g]
1	Octen		1	2.983	425915	0.024	112.26	0.21	0.21
2	Octen		1	3.100	910855	0.051	112.26	0.45	0.45
3	Octan	1		3.300	815162	0.045	114.26	0.40	0.00
4	Nonen		1	4.950	544862	0.030	126.26	0.24	0.24
5	Nonan	1		5.167	715822	0.040	128.26	0.31	0.00
6	Decen		1	7.083	497143	0.028	140.28	0.20	0.20
7	Decan	1		7.283	585403	0.033	142.28	0.23	0.00
8	Undecen		1	8.900	603919	0.034	154.31	0.22	0.22
9	Undecan	1		9.050	663276	0.037	156.31	0.24	0.00
10	Undecen		1	9.150	194316	0.011	154.31	0.07	0.07
11	Dodecen		1	10.367	530153	0.029	168.34	0.18	0.18
12	Dodecan	1		10.483	587468	0.033	170.34	0.19	0.00
13	Tridecen		1	11.583	944547	0.052	182.37	0.29	0.29
14	Tridecan	1		11.683	718236	0.040	184.37	0.22	0.00
15	Tetradecen		1	12.633	1709829	0.095	196.39	0.48	0.48
16	Tetradecan	1		12.733	424910	0.024	198.39	0.12	0.00
17	Pentadecen		1	13.600	2465300	0.137	210.42	0.65	0.65
18	Pentadecan	1		19.683	783230	0.044	212.42	0.20	0.00
19	Hexadecen		1	14.467	1090821	0.061	224.45	0.27	0.27
20	Hexadecan	1		14.600	251545	0.014	226.45	0.06	0.00
21	Heptadecen		1	15.283	2248961	0.125	238.47	0.52	0.52
22	Heptadecan	1		15.367	282355	0.016	240.47	0.07	0.00
	Summe				17994028				3.78
Berechnung Iod-Zahl:				$IZ = c_{Alken} \cdot 12,69 \frac{g_{Iod}}{mmol \cdot 100 g} \cdot 2$					
				Iod-Zahl: 95.9					

Tab. A-29: Auswertung des Chromatogramms nach Abb. 46

Analyse von: d:\class-vp\jan08\ölseif.002

Nr.	KW	Alkan	Alken	Ret. Time [min]	Fläche [-]	Massenan. [-]	Molmasse [g/mol]	Molanteil [mmol/g]	Ant. Alken [mmol/g]
1	Octen		1	2.783	615523	0.044	112.26	0.39	0.39
2	Octen		1	3.000	934410	0.066	112.26	0.59	0.59
3	Octan	1		3.100	681996	0.048	114.26	0.42	0.00
4	Nonen		1	4.667	862943	0.061	126.26	0.48	0.48
5	Nonan	1		4.917	686000	0.049	128.26	0.38	0.00
6	Decen		1	6.900	696706	0.049	140.28	0.35	0.35
7	Decan	1		7.100	496215	0.035	142.28	0.25	0.00
8	Undecen		1	8.730	794315	0.056	154.31	0.37	0.37
9	Undecan	1		8.900	753392	0.053	156.31	0.34	0.00
10	Undecen		1	10.217	138978	0.010	154.31	0.06	0.06
11	Dodecen		1	10.217	517354	0.037	168.34	0.22	0.22
12	Dodecan	1		10.333	379741	0.027	170.34	0.16	0.00
13	Tridecen		1	11.433	824399	0.058	182.37	0.32	0.32
14	Tridecan	1		11.600	440226	0.031	184.37	0.17	0.00
15	Tetradecen		1	12.483	1062239	0.075	196.39	0.38	0.38
16	Tetradecan	1		12.600	179441	0.013	198.39	0.06	0.00
17	Pentadecen		1	13.450	1348613	0.096	210.42	0.45	0.45
18	Pentadecan	1		13.520	417163	0.030	212.42	0.14	0.00
19	Hexadecen		1	14.317	743179	0.053	224.45	0.23	0.23
20	Hexadecan	1		14.390		0.000	226.45	0.00	0.00
21	Heptadecen		1	15.150	1523800	0.108	238.47	0.45	0.45
22	Heptadecan	1		15.460		0.000	240.47	0.00	0.00
	Summe				1.4E+07				4.31

Berechnung Iod-Zahl:

$$IZ = c_{Alken} \cdot 12,69 \frac{gIod}{mmol \cdot 100g} \cdot 2$$

lod-Zahl:

109.4

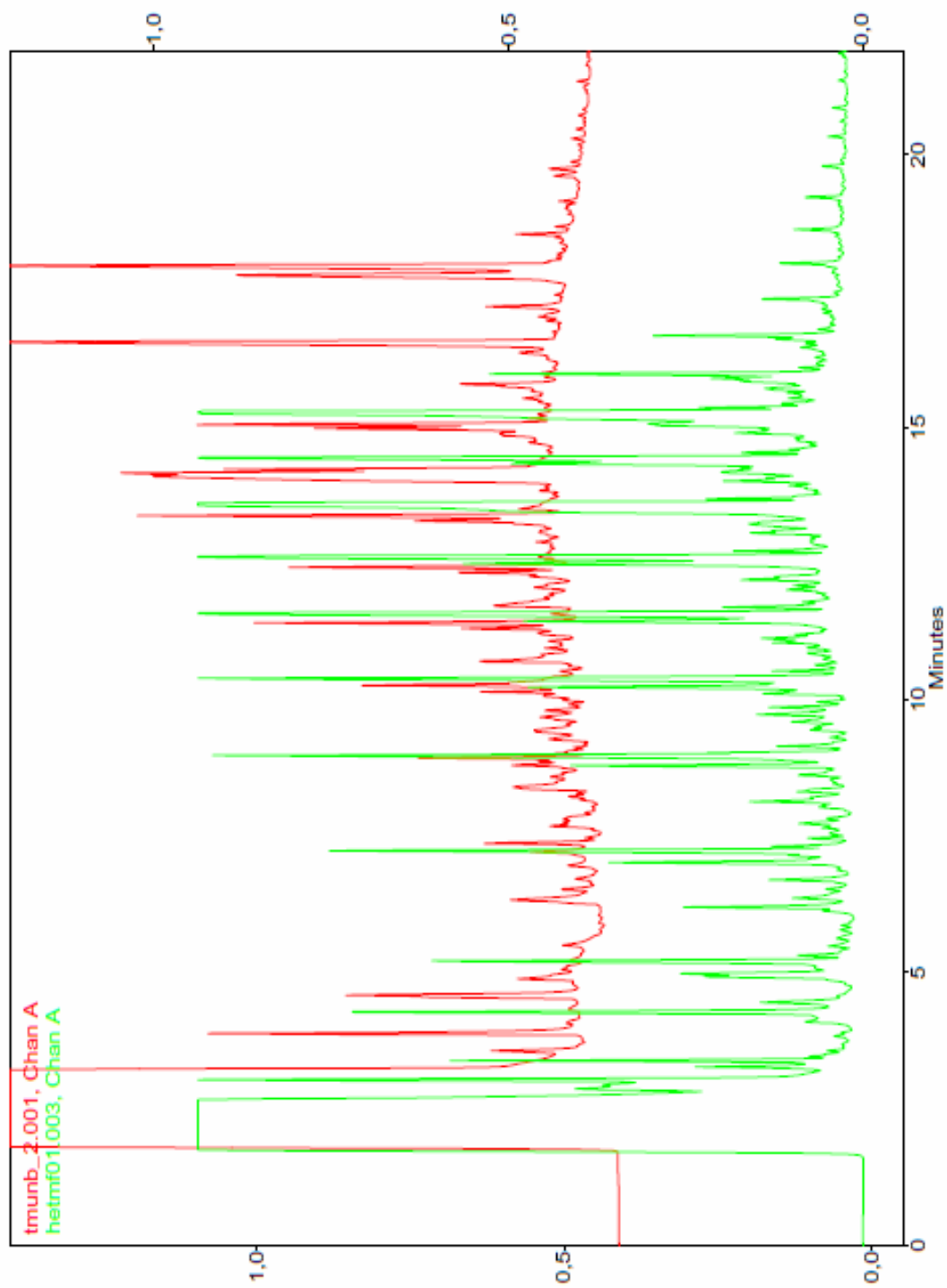


Abb. A-6: Chromatogramm von Konvertierungsöl aus TM (Pilotanlage) in Originalzustand (roter Graph) und unter Abtrennung polarer Phasen (grüner Graph)

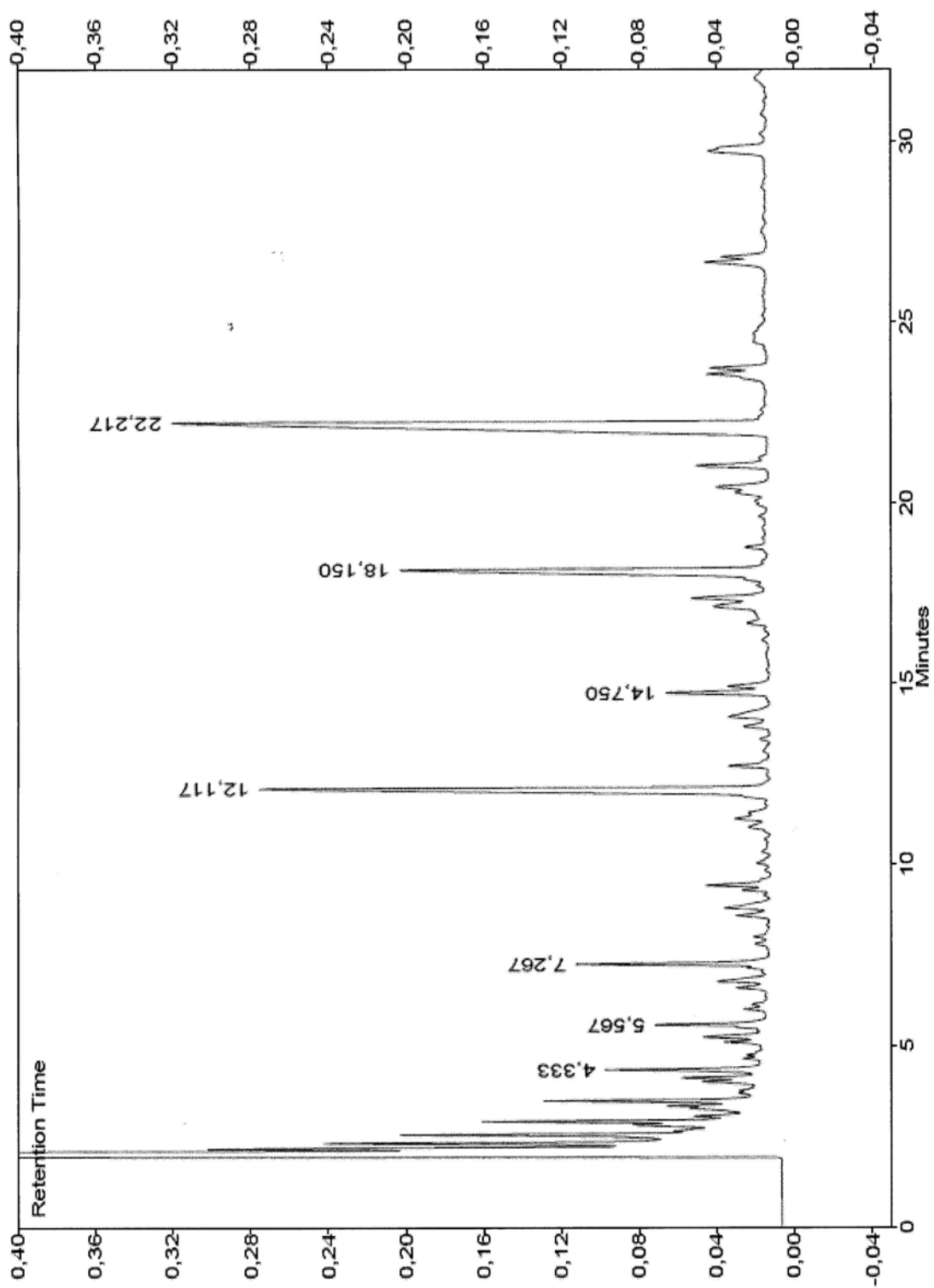


Abb. A-7: Trennung der Fettsäuren von Öl aus Tierfett ohne Abtrennung der polaren Phasen

Tab. A-30: Auswertung des Chromatogramms (Abb: A-7) polarer Komponenten (Methylketone)

Proben verestert unverseift Öl GZM Chromatogramm: fatf02.001	Einwaage [g]			
	Caprinsäure: Nonadecans: 0.0059 Öl-Probe: 0.3904			
	Ret. Time [min]	GC-Fläche	Konz. Komponente [mg/g]	Spektrum Komponente [%]
Tetradecanmethylketon	4.333	252128	0.99	5.5
	5.567	173234	0.68	3.8
	7.267	402312	1.58	8.8
Hexadecanmethylketon	12.117	1958488	7.71	43.0
	14.750	264647	1.04	5.8
Oktadecanmethylketon	18.150	1502410	5.91	33.0
Nonadekansäure	22.217	3840538	6.91	
Konz. ausgewerteter polarer Komponenten in [mg /g Probe] :			17.92	
Gesamtfläche		8393757		

Tab. A-31: Mittelwert aus der Auswertung der Chromatogramme nach (Abb. A-7)

Direkte Veresterung Öl GZM Trennung auf SPE-Säule Öl GZM Chromatogramm: fatf02.001	Mittelwert (n=3)	Mittelwert (n=4)
	Konz. polare Komponente [mg/g]	Spektrum Fettsäure [%]
undefiniert	1,08	5,9
undefiniert	0,83	4,4
Tetradecanmethylketon	1,82	9,8
Hexadecanmethylketon	7,48	42,8
Palmitinsäure	0,92	5,3
Oktadecanmethylketon	5,64	31,8
Nonadekansäure		
Konz. ausgewerteter polarer Komponenten in [mg /g Probe] :	17,77	

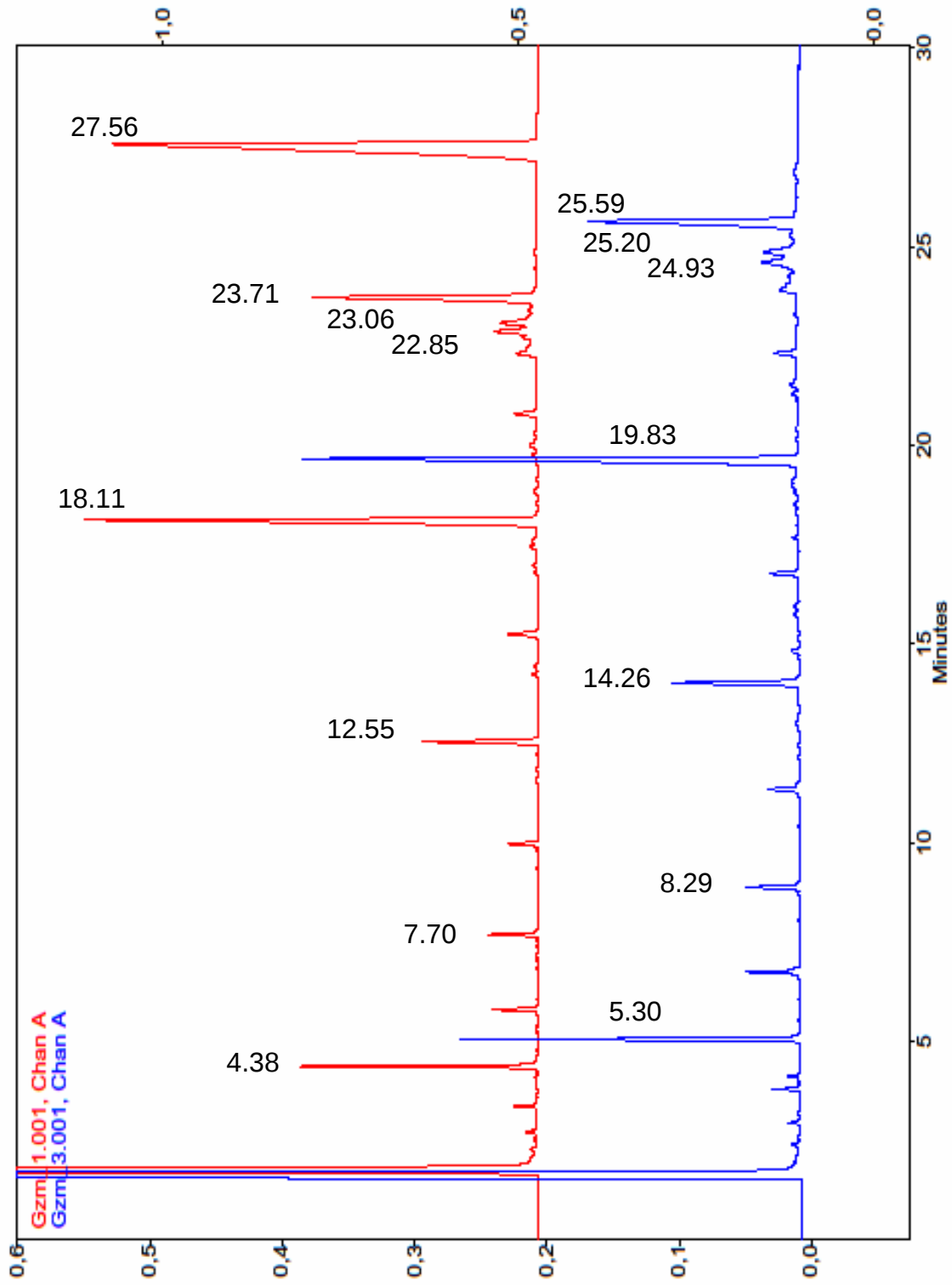


Abb. A-8: Trennung der Fettsäuren von Öl aus Tierfett. Im Vergleich die Umveresterung mit Methanol (roter Graph) und Ethanol (blauer Graph)

Tab. A-32 Auswertung des Chromatogramms (Abb. A-8)

Proben mit vorragerender Verseifung Öl TMF GZM	Einwaage [g]				
	Caprinsäure: 0,0034				
	Nonadecans: 0,0097 GZM_1.001				
	Öl-Probe: 5,0123				
	Ret. Time [min]	GC-Fläche	Konz. Methylester [mg/g]	Konz. Fettsäure [mg/g]	Spektrum Fettsäure [%]
Caprinsäure	4,383	597169	0,40	0,34	
Laurinsäure	7,700	130662	0,06	0,05	3,0
Myristinsäure	12,550	413470	0,19	0,17	9,5
Palmitinsäure	18,117	2275290	1,02	0,92	53,1
Linolsäure	22,850	124068	0,06	0,05	2,9
Ölsäure	23,067	150487	0,07	0,06	3,5
Linolensäure			0,00	0,00	0,0
Stearinsäure	23,717	1187969	0,53	0,49	28,0
Nonadekansäure	27,567	4311906	1,94	1,77	
Gesamtsäure in [mg Summe/g Probe] :				1,73	
Gesamtfläche					
Gesamtsäure in [mmol/mL] :				0,0067	
Säurezahl berechnet in [mg KOH/g Probe]:				0,38	

Tab. A-33: Mittelwert aus der Auswertung der Chromatogramme nach (Abb. A-8)

Verestert mit vorragerender Verseifung Öl TMF GZM aus Tierfett	Mittelwert (n=2)	Mittelwert (n=2)
	Konz. Fettsäure [mg/g]	Spektrum Fettsäure [%]
Caprinsäure	0,71	
Laurinsäure	0,03	1,4
Myristinsäure	0,16	8,5
Palmitinsäure	0,94	49,9
Linolsäure	0,06	3,1
Ölsäure	0,10	5,2
Linolensäure		
Stearinsäure	0,60	32,0
Nonadekansäure	1,54	
Gesamtsäurekonzentration in [mg Summe/g Probe]: (ohne interner Standard)	1,89	

Tab. A-34: Auswertung des Chromatogramms (Abb. 48) polarer Komponenten (Nitrile)

Proben verestert unverseift Öl TMF TM Chromatogramm: fatm03.002	Einwaage [g]			
	Caprinsäure: 0.005 Nonadecans: 0.2416 Öl-Probe:			
	Ret. Time [min]	GC-Fläche	Konz. Komponente [mg/g]	Spektrum Komponente [%]
Hexadecannitril	7.283	2635826	10.56	3.9
	12.600	23647960	94.73	34.7
	12.967	348387	1.40	0.5
	14.950	1411303	5.65	2.1
Palmitinsäure	17.683	15588371	62.45	22.8
	18.900	23529396	94.26	34.5
	19.217	498713	2.00	0.7
	21.300	312995	1.25	0.5
Oktadecannitril	24.417	260714	1.04	0.4
	22.330	5166063	1.46	
Stearinsäure				
Konz. ausgewerteter polarer Komponenten in [mg /g Probe] :			273.35	
Gesamtfläche		73399728		

Tab. A-35: Mittelwert aus der Auswertung der Chromatogramme nach (Abb. 48)

Direkte Veresterung Trennung polarer Komponenten auf SPE-Säule Öl TMF TM Chromatogramm: fatm03.002	Mittelwert (n=3)	Mittelwert (n=4)
	Konz. Komponente [mg/g]	Spektrum polare [%]
undefiniert	7,42	3,0
Hexadecannitril	80,33	36,2
Palmitinsäure	1,34	0,7
undefiniert	4,70	2,1
undefiniert	51,14	22,3
Oktadecannitril	72,89	34,5
Stearinsäure	1,49	0,9
undefiniert	0,42	0,1
undefiniert	0,83	0,3
Nonadecansäure		
Konz. ausgewerteter polarer Komponenten in [mg /g Probe] :	220,56	

Tab. A-36: Auswertung des Chromatogramms (Abb. 49)

Proben mit vorrangehender Verseifung	Einwaage [g]				
	Caprinsäure:	0,0103	ÖITMF TM		
	Nonadecans:	0,0085	tm_2.001		
	Öl-Probe:	3,9979			
	Ret. Time [min]	GC-Fläche	Konz. Methylester [mg/g]	Konz. Fettsäure [mg/g]	Spektrum Fettsäure [%]
Caprinsäure	4317,000	358927	0,52	0,48	
Laurinsäure			0,00	0,00	0,0
Myristinsäure	12,483	24681	0,09	0,09	4,7
Palmitinsäure	18,000	212508	0,79	0,75	41,0
Linolsäure	22,900	26482	0,10	0,09	5,1
Ölsäure	23,133	68706	0,25	0,24	13,3
Linolensäure			0,00	0,00	0,0
Stearinsäure	23,733	185139	0,69	0,65	35,9
Nonadekansäure	27,500	573948	2,13	2,03	
Gesamtsäure in [mg Summe/g Probe] :				1,82	
Gesamtfläche		1450391			
Gesamtsäure in [mmol/mL] :				0,0068	
Säurezahl berechnet in [mg KOH/g Probe]:				0,38	

Tab. A-37: Mittelwert aus der Auswertung der Chromatogramme nach (Abb. 49)

Verestert mit vorrangehender Verseifung Öl TMF aus Tiermehl	Mittelwert (n=4)	Mittelwert (n=4)
	Konz. Fettsäure [mg/g]	Spektrum Fettsäure [%]
Caprinsäure (interner Standard)	0,58	
Laurinsäure	0,00	0,0
Myristinsäure	0,11	5,4
Palmitinsäure	0,89	42,6
Linolsäure	0,15	7,3
Ölsäure	0,24	11,4
Linolensäure	0,00	0,0
Stearinsäure	0,70	33,4
Nonadekansäure (interner Standard)	2,03	
Gesamtsäurekonzentration in [mg Summe/g Probe]: (ohne interner Standard)	2,10	

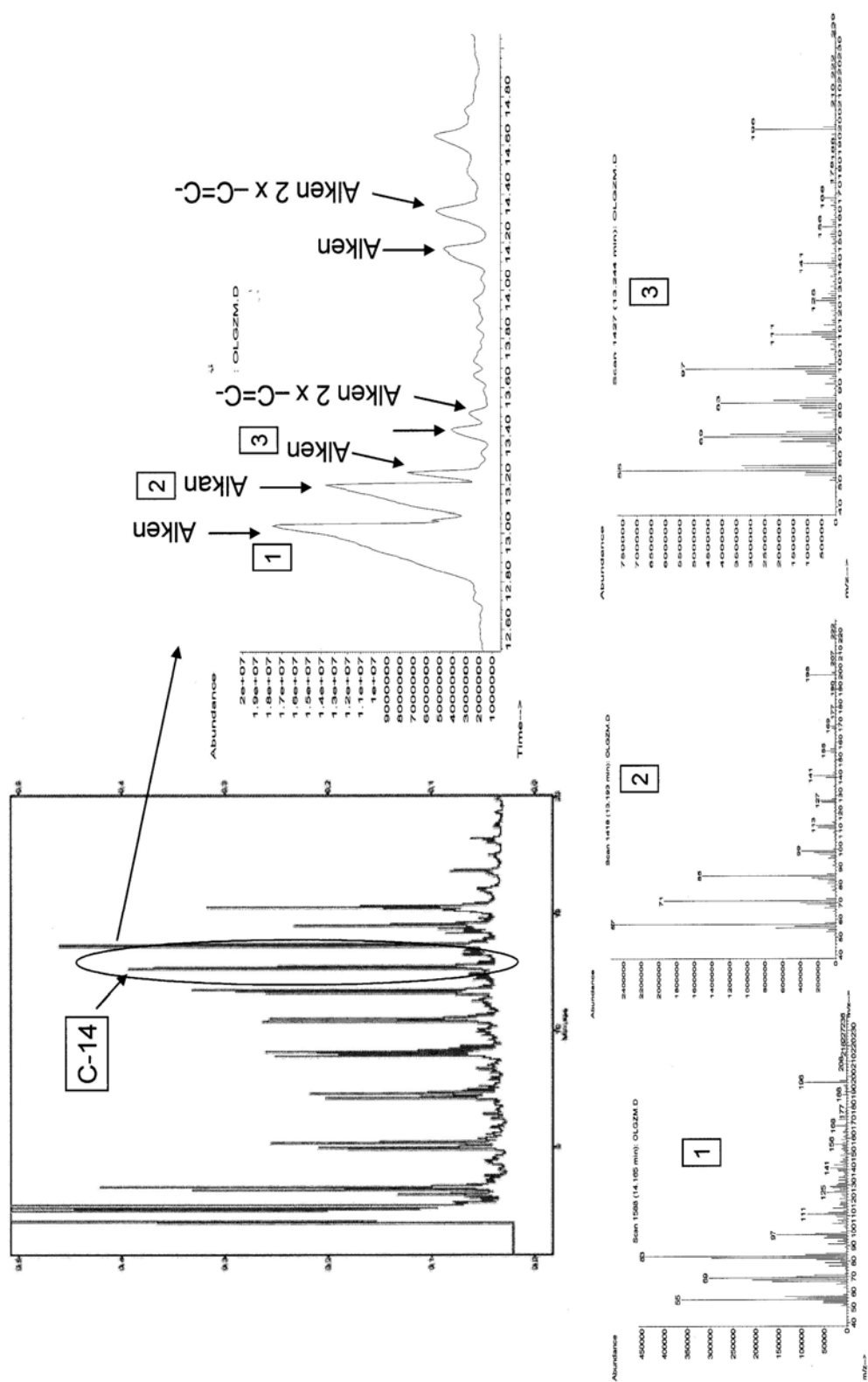
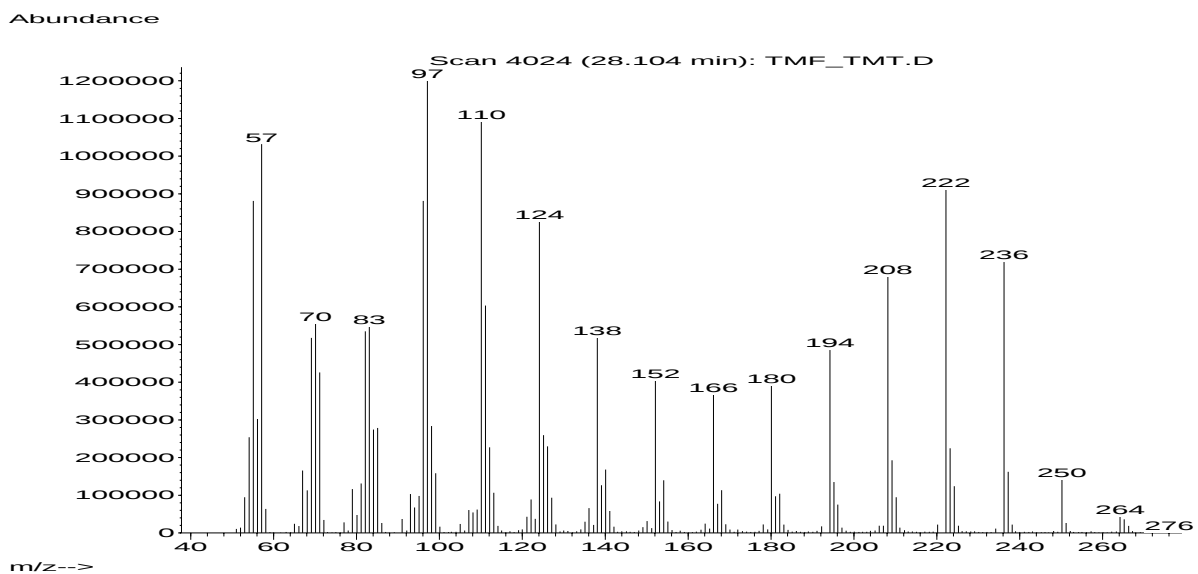
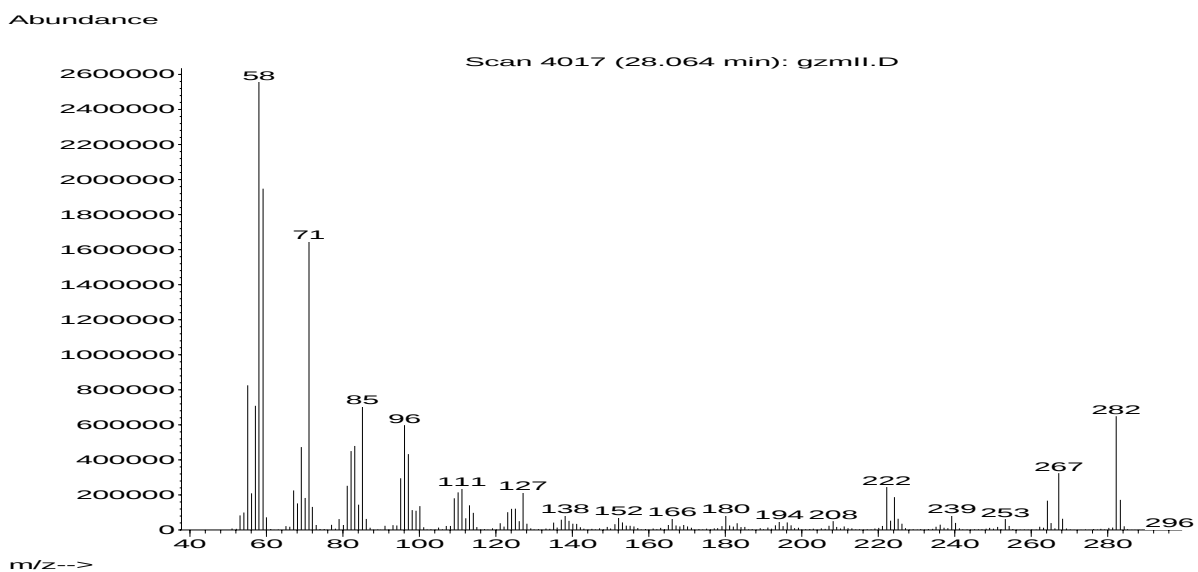


Abb. A-9: GC-MS Spektren von Alkanen und Alkenen von Öl aus Tierfett Fa. GZM



**Abb. A-10: Massenspektrum einer polaren Komponente im Konvertierungöl aus Tiermehl.
Vermutlich Stearocitril**



**Abb. A-11: Massenspektrum einer polaren Komponente im Konvertierungöl aus Tierfett.
Vermutlich ein Methylketon ($C_{19}H_{38}O$)**

Abb. A-12: Zugehörige Auswertung des Massenspektrums mithilfe der Bibliothek NIST MS Search 2.0

Abb. A-13: Zugehörige Auswertung des Massenspektrums mithilfe der Bibliothek NIST MS Search 2.0

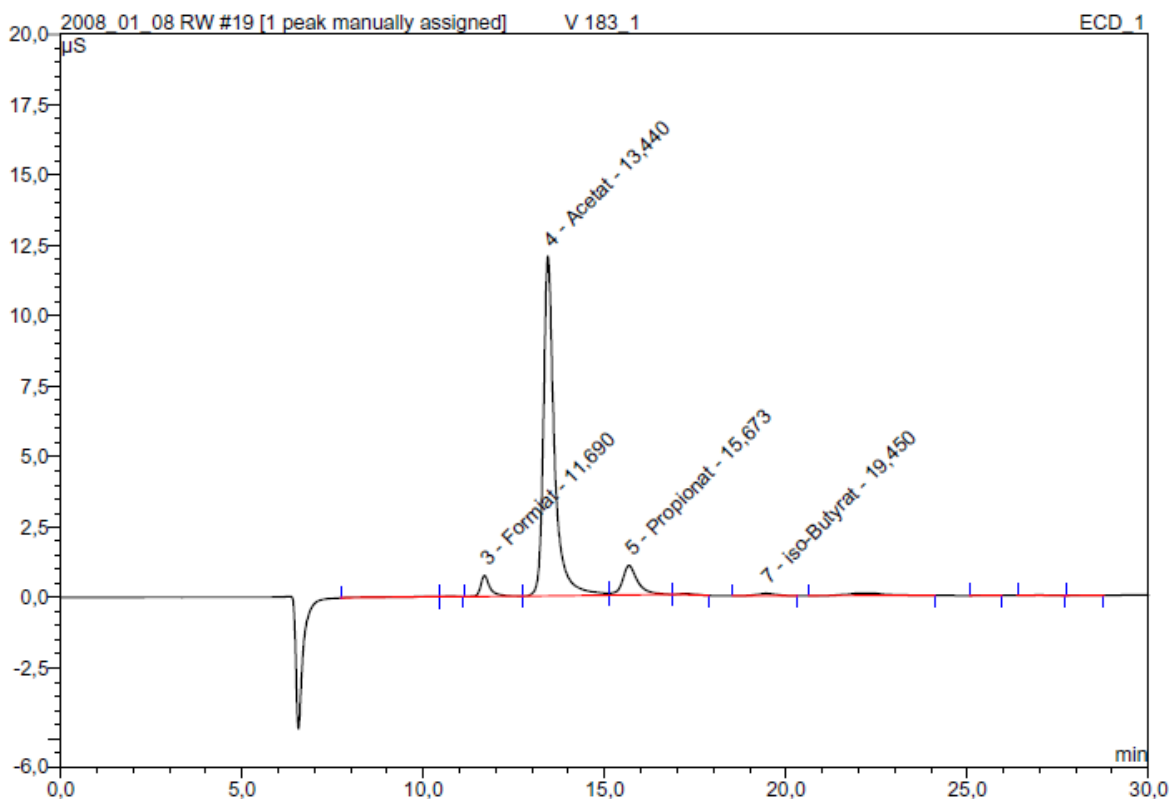


Abb. A-14: Typisches Ionenchromatogramm aus der Bestimmung der wasserdampfflüchtigen Fettsäuren im RW

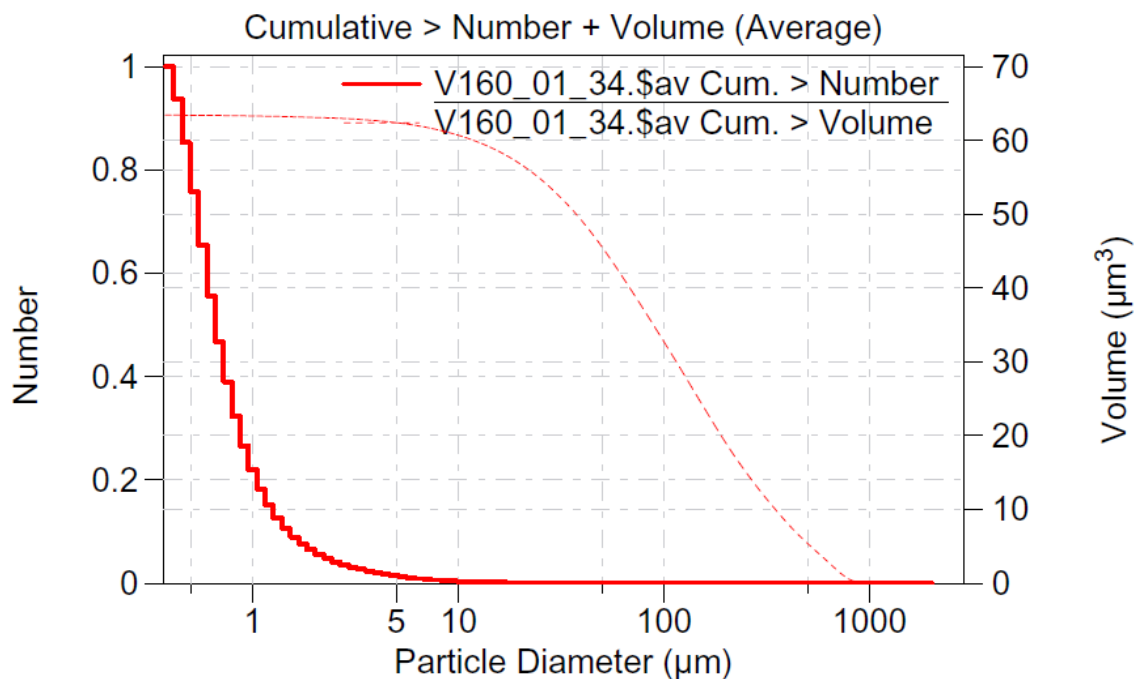


Abb. A-15: Stichprobenartige Überprüfung des Mahlgutes der NTK-Kohlen mit einem Multizizer 3 der Fa. Beckmann und Coulter

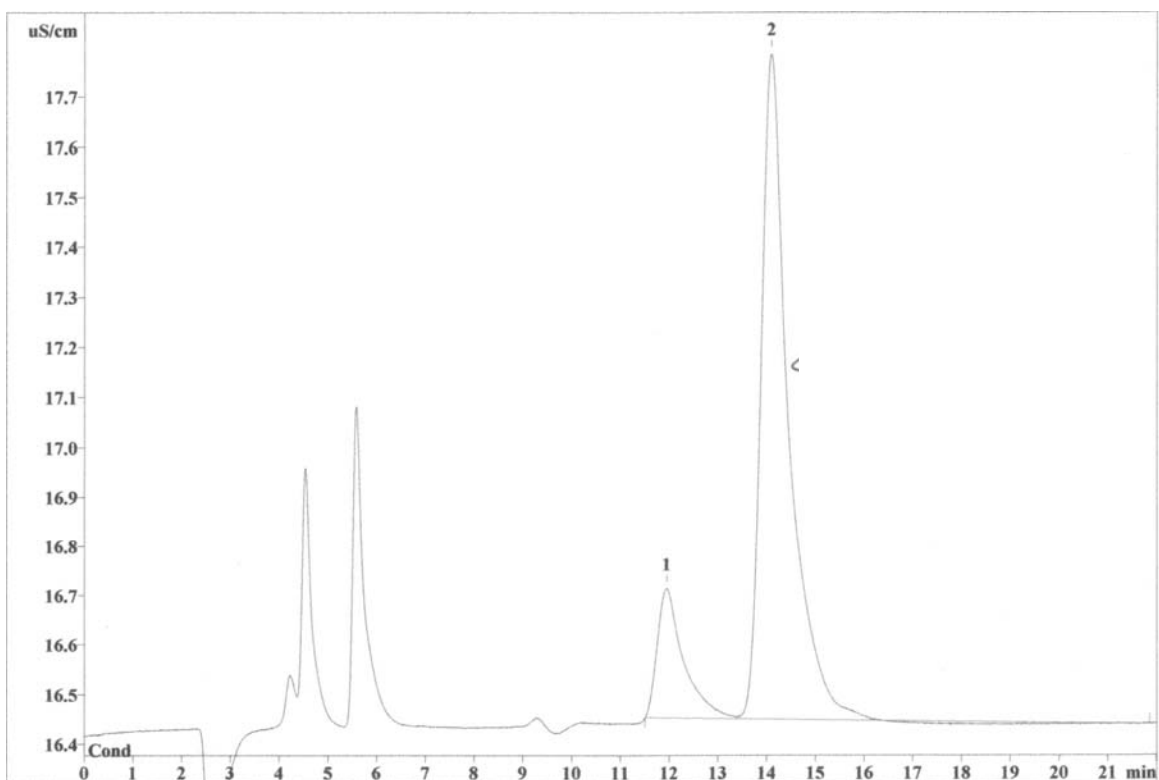


Abb. A-16: Ionenchromatogramm des wässrigen Extraktes aus RPK. Dabei liegt kein Phosphit PO_3^- vor. Neben *ortho*-Phosphat PO_4^- (1) werden Sulfat SO_4^- (2) und Chlorid Cl^- gefunden

Tab. A-38: Adiabate Verbrennungstemperatur von Substraten und NTK-Kohlen (Ausgangsprodukte liegen bei Bezugstemperatur 25 °C und Stickstoff verbrennt vollständig zu NO). Berechnung nach Stephan [Stephan 1990]

Substrat	t_{ad} [°C]	NTK-Kohle	t_{ab} [°C]
Rapspresskuchen	1862	RPK	2129
Klärschlamm	1275	KS	1926
Fleischknochenmehl	1785	FKM	1960
Schlempe	1896	SCH	2104
Trester	1744	TR	2160
TM	1961	TM	2127
$H_u = t_{ad} \cdot \sum_k x_{R,k} \cdot [c_p]_0^{t_{ad}}$			

Tab. A-39: Unabhängige Analyse des mit Säure und Lauge gewaschenen Konvertierungsöls aus Tierfett mit Klassifizierung nach den Normen DIN EN 590 (Dieselkraftstoff), DIN EN 14214 (Biodiesel) und DIN 5603-1 (Heizöl)

Parameter	Einheit	DIN EN 590	Pilotanlage
Dichte bei 15°C	kg/m ³	820-845	815
Viskosität bei 40°C	mm ² /s	2,0 - 4,5	1,78
Flammpunkt	°C	max. 55	< 30
Cetanzahl	-	min. 51	57
Wassergehalt	mg/kg	max. 200	400
Schwefelgehalt	mg/kg	50	50
		DIN EN 14214	
Na und K	mg/kg	max. 5	0,1
Ca und Mg	mg/kg	max. 5	0,5
Phosphor	mg/kg	max. 10	0,5
		DIN 51603-1	
Heizwert <i>Hu</i>	MJ/kg	42,6	41,6

Tab. A-40: Vergleich der Immediatanalyse der Konvertierungskohlen nach DIN Norm und über thermogravimetrische Bestimmung

	Feuchte [%]		Asche [%]		Flüchtige [%]	
	TG	DIN 51718	TG	DIN 51719	TG	DIN 51720
RPK	3,1	2,0	15,8	17,0	23,8	26,6
RPK+Soda	3,5	3,0	21,8	24,2	31,9	31,4
KS	1,9	1,0	67,3	68,2	27,3	21,8
KS+Soda	1,2	0,2	64,1	67,7	32,3	23,4
FKM	1,5	0,8	57,7	62,5	20,6	19,2
FKM+Soda	2,1	1,0	61,5	64,6	26,6	22,9
SCH	2,2	1,4	15,1	16,9	28,0	28,2
SCH+Soda	3,8	2,5	26,8	27,7	43,2	34,5
SCH+HA	2,3	1,9	38,4	36,9	33,1	29,0
TR	3,5	2,7	3,0	5,7	26,9	26,6
TR+Soda	3,4	2,5	17,5	13,8	37,0	27,1
TM	0,9	0,0	52,8	53,4	17,2	16,5
TM+Soda	1,2	0,8	51,8	55,1	26,2	25,5
TM+HA	0,3	0,0	54,8	57,7	29,4	21,7
Cerrejon	4,7	2,7	5,5	6,1	40,5	38,8
Prosper	1,2	1,0	6,2	7,3	27,8	29,8

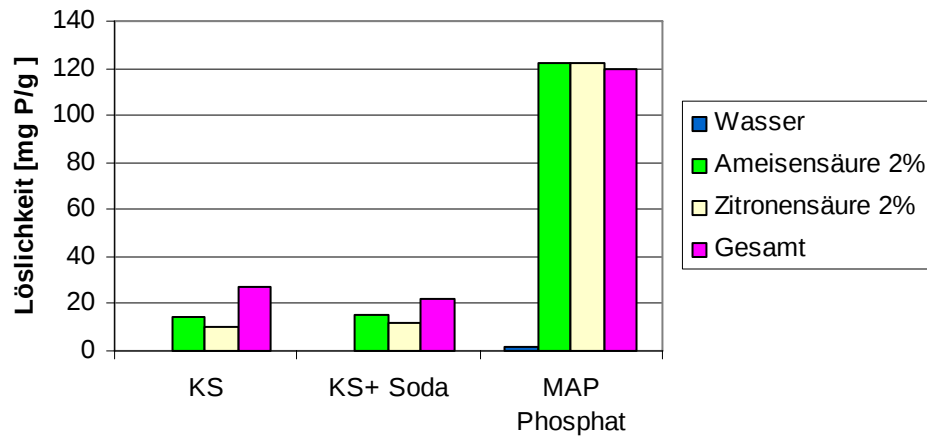


Abb. A-17: Löslichkeit von MAP im Vergleich zu NTK-Kohle aus Klärschlamm

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Elmar Schlich für die intensive fachliche Betreuung der Arbeit und die wertvollen Anregungen während der Erstellung. Herrn Prof. Dr. Diedrich Steffens als zweiten Betreuer danke ich für die vielen Gespräche im Zuge der Untersuchungen, die sich häufig spontan ergaben, da er auch in ungelegenen Momenten immer Zeit für mich hatte.

Besonderer Dank gilt den Personen Herrn Roland Pfanschilling von Institut für Pflanzenernährung, Lutz Wilmig, Corinna Alles, Helga Tripp und Edeltraut Rödiger von der Gefäßversuchsstation, sowie Sabrina Stengl und Mohammad Sajjad Hossain aus dem Labor für Entsorgungstechnik, die alle einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen der experimentellen Versuche beigetragen haben.

Herr Prof. Dr. Ernst A. Stadlbauer ist als Auslöser meiner Dissertation zu sehen. Ich danke ihm für die Anstellung und damit verbundene Durchführung mehrerer F+E Projekte.

Zu guter Letzt danke ich meiner Familie, die während meiner Abwesenheit auf einem entfernten Kontinent ganz besonderen Spannungen und Problemen ausgesetzt war. Als großer Rückhalt konnte sie aber immer wieder in mir die benötigte Energie zur Bewältigung meiner Arbeit freisetzen.

Agradecimientos

Dedico este lugar a todos los que me apoyaron en mi tesis. En especial es para mi tutor Prof. Dr. Elmar Schlich por el apoyo intenso sobre la temática y los impulsos valiosos a lo largo de la elaboración de la misma. Así mismo, al Prof. Dr. Diedrich Steffens como segundo tutor por todas las pláticas que teníamos y las cuales se desarrollaron muchas veces espontáneamente, y a su disposición a dedicarme su tiempo lo que permitió enriquecer el contenido de la tesis.

Un agradecimiento especial es para Roland Pfanschilling del “Institut for Plant Nutrition”, Lutz Wilmig, Corinna Alles, Helga Tripp y Edeltraut Roediger del invernadero de investigación, como Mohammad Sajjad Hossain y Sabrina Stengl del Laboratorio de Tratamiento de Residuos. Gracias por su enorme apoyo para obtener resultados exitosos en la parte experimental.

Al Prof. Dr. Ernst A. Stadlbauer un merecido agradecimiento por ser el promotor de mi tesis. Así como darme el empleo durante todo este tiempo y la oportunidad de participar en varios proyectos de investigación y desarrollo.

Por último agradezco a mi familia con cariño, que durante mi ausencia estaba expuesta a tensiones y problemas mayores en un continente lejano. Pero con su respaldo lograron liberar en mí la energía necesaria para solucionar los problemas acontecidos.

Erklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe.

Alle Textstellen, die wörtlich oder Sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht.

Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

ISBN 978-3-86955-332-0

