

# Bachelorarbeit

## "Wasserdampfaktivierung von hydrothermal hergestellter Kohle"

Zur Erlangung des akademischen Grades  
Bachelor of Engineering  
im Studiengang Umwelttechnik und Regenerative Energien  
an der Fakultät Physikalische Technik/Informatik  
der Westsächsischen Hochschule Zwickau

eingereicht von

**Emily Vorsatz**

geboren am 21.05.1999

7. Juli 2021

---

Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. Hans-Dieter Schnabel
Betreuer:	Prof. Dr.-Ing. Bernhard Gemende
Eingereicht am:	07. Juli 2021

---

## Autorenreferat

Striktere Regularien sowie die verbindliche Pflicht zur Phosphorrückgewinnung werden eine signifikante Veränderung in der Klärschlamm Entsorgung hervorrufen. Diese Entwicklung wird aufgrund der begrenzten Entsorgungsmöglichkeiten jedoch zu einem Engpass führen. Entgegengewirkt werden soll diesem durch die Erforschung alternativer Verwertungswege. Eine Möglichkeit, und der zentrale Gegenstand dieser Arbeit, stellt die Herstellung aktivierter Kohlen aus Klärschlamm und deren Anwendung als Adsorbens dar.

Eine von zwei klärschlamm-basierten Hydrokohlen, welche als Ausgangsmaterial dienten, wurde vor der Karbonisierung zum Zweck des Phosphorrecyclings mit Schwefelsäure versetzt. Sie wies eine homogenere Zusammensetzung sowie einen geringeren Asche- und höheren Kohlenstoffgehalt auf. Beide Kohlen wurden einer Wasserdampfaktivierung unterzogen, wodurch maximale spezifische Oberflächen von  $116 \text{ m}^2/\text{g}$  für die Kohle ohne und  $217 \text{ m}^2/\text{g}$  für die Kohle mit Schwefelsäureeinsatz erreicht wurden. Im Praxistest sollten die aktivierten Kohlen Methylenblau aus dem Wasser adsorbieren. Hierfür wurde ein Teil der aktivierten Kohlen mit deionisiertem Wasser bzw. Salzsäure gewaschen. Die höchste Adsorptionskapazität erzielte mit  $35 \text{ mg/g}$  die Kohle, welche nicht mit Schwefelsäure behandelt, jedoch mit Salzsäure gewaschen wurde.

## Abstract

Stricter regulations as well as the legally binding obligation to recover phosphorus will cause a significant change in the disposal of sewage sludge. This development will create a bottleneck due to limited disposal options and requires the research of alternative methods. The production of sludge-based activated carbon, which is the key subject of this work, represents a promising opportunity, as it can be used as an adsorbent.

One of the two feedstocks (both were sewage sludge-based hydrochars) was mixed up with sulfuric acid for the purpose of phosphorus recycling. It exhibited a more homogeneous composition, a lower ash content as well as a higher carbon content. Both hydrochars were activated with steam, whereby the char that underwent a treatment with sulfuric acid reached a maximum specific surface area of  $217 \text{ m}^2/\text{g}$  while the other reached  $116 \text{ m}^2/\text{g}$ . Both were tested by their ability to remove methylene blue. In this regard the activated chars were washed with deionized water or hydrochloric acid (HCl). The highest adsorption capacity of  $35 \text{ mg/g}$  was achieved by the char, that was not treated with sulfuric acid but washed with HCl.

---

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinen Betreuern Prof. Dr. Hans-Dieter Schnabel und Prof. Dr. Bernhard Gemende bedanken, die mir stets mit offenen Ohren und gutem Rat zur Seite standen.

Weiterhin danke ich den Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Umweltanalytik und Verfahrenstechnik am LIAN, an die ich mich jederzeit bei Fragen und Problemen richten konnte.

---

# I Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zielstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>2</b>
2.1	Klärschlamm . . . . .	2
2.1.1	Definition und Zusammensetzung . . . . .	2
2.1.2	Aufkommen und Behandlung . . . . .	2
2.1.3	Potentielle Entwicklung . . . . .	3
2.2	Karbonisierung . . . . .	4
2.2.1	Karbonisierungsverfahren im Vergleich . . . . .	4
2.2.2	Phosphorrückgewinnung . . . . .	4
2.3	Kohlenstoffaktivierung . . . . .	5
2.3.1	Eigenschaften aktivierter Kohlen . . . . .	5
2.3.2	Chemische Aktivierung . . . . .	7
2.3.3	Physikalische Aktivierung . . . . .	7
2.3.4	Einflussfaktoren . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Experimentelle Durchführung</b>	<b>12</b>
3.1	Versuchsplan . . . . .	12
3.2	Materialien . . . . .	13
3.2.1	Kohlen . . . . .	13
3.2.2	Chemikalien . . . . .	14
3.2.3	Laborgeräte . . . . .	15
3.3	Messmethoden . . . . .	16
3.3.1	Tieftemperatur-Stickstoffsorption . . . . .	16
3.3.2	DSC . . . . .	20
3.3.3	Adsorptionsmodelle . . . . .	20
3.4	Versuchsdurchführung . . . . .	21
3.4.1	HTC . . . . .	21
3.4.2	Probenvorbereitung . . . . .	22
3.4.3	Physikalische Aktivierung und Bestimmung des Abbrands . . . . .	22
3.4.4	Tieftemperatur-Stickstoffsorption . . . . .	24
3.4.5	Veraschung . . . . .	25
3.4.6	Säureaufschluss und AAS . . . . .	25
3.4.7	DSC . . . . .	26
3.4.8	Waschprozess und Analyse des Waschwassers . . . . .	26
3.4.9	Adsorptionstest . . . . .	27

---

<b>4</b>	<b>Darstellung und Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>28</b>
4.1	Homogenität . . . . .	28
4.2	Einfluss der Aktivierungstemperatur und -zeit . . . . .	29
4.3	Bestimmung und Darstellung der Optima . . . . .	36
4.4	Adsorptionsvermögen . . . . .	37
4.5	Fehlerbetrachtung . . . . .	39
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>43</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>vi</b>
A1	Physikalische Aktivierung: Berechnungen . . . . .	vi
A2	Rohdaten . . . . .	vii
A3	Nicht-lineare Regression . . . . .	x
A4	Modellierung des Abbrandes . . . . .	xvi
A5	Abbildungen . . . . .	xvii

---

## II Abbildungsverzeichnis

2.1	Verwertung und Entsorgung von Klärschlamm in Deutschland im Jahr 2019. . .	3
2.2	Lennard-Jones-Potential $\epsilon$ über den Adsorptiv-Adsorbens-Abstand $z$ . . . . .	6
2.3	Gasphasen-Zusammensetzung der Boudouard-Reaktion und der heterogenen Wassergasreaktion. . . . .	9
2.4	Abhängigkeit des Abbrandes von der Aktivierungstemperatur und -zeit. . . . .	10
3.1	Versuchsplan. . . . .	12
3.2	Gassorptionsisothermentypen nach der IUPAC. . . . .	16
3.3	Hysteresetypen nach der IUPAC. . . . .	17
3.4	Porenweitenverteilung. . . . .	20
3.5	Unzerkleinerte, ungetrocknete Hydrokohlen. . . . .	22
3.6	Versuchsaufbau der Wasserdampfaktivierung. . . . .	23
3.7	Versuchsaufbau der Stickstoffsorption. . . . .	24
4.1	DSC-Messungen der Hydrokohlen. . . . .	28
4.2	Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche $A_{BET}$ vom Abbrand $BO$ . . . . .	31
4.3	Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche $A_{BET}^*$ vom Abbrand $BO$ . . . . .	32
4.4	Abhängigkeit des spezifischen Porenvolumens $V_P$ vom Abbrand $BO$ . . . . .	33
4.5	Abhängigkeit der mittleren Porenweite $d_{P,mitt.}$ vom Abbrand $BO$ . . . . .	34
4.6	Porenweitenverteilungen der aktivierten Hydrokohlen. . . . .	35
4.7	Adsorptionsisothermen und Porenweitenverteilungen der Kohlen im Optimum. . . . .	36
4.8	Darstellung der Messwerte und Isothermen der Adsorptionstests mit Methyleneblau. . . . .	38
4.9	Anpassung des Linearitätsbereichs zur Berechnung der $A_{BET}$ . . . . .	40
4.10	Porenweitenverteilungen des Glasstandards und zweier aktivierter Hydrokohlen. . . . .	42
A.1	Adsorptionsisotherme der konventionellen Aktivkohle. . . . .	xvii
A.2	DSC der aktivierten Hydrokohlen ohne Schwefelsäurebehandlung: Ermittlung der Enthalpien durch Integration des Wärmeflusses. . . . .	xviii
A.3	DSC der aktivierten Hydrokohlen mit Schwefelsäurebehandlung: Ermittlung der Enthalpien durch Integration des Wärmeflusses. . . . .	xix

---

### III Tabellenverzeichnis

2.1	Zusammensetzung von Klärschlamm. . . . .	2
2.2	Vergleich der langsamen Pyrolyse mit der HTC. . . . .	4
2.3	Festlegung der Porenweiten. . . . .	5
2.4	Einfluss des Abbrandes auf die Porosität. . . . .	9
3.1	Übersicht der Werte für die Hydrokohle aus der Tieftemperatur-Stickstoffsorption. . . . .	14
3.2	Asche- und Elementgehalte der Hydrokohlen. . . . .	14
3.3	Elementgehalte der Hydrokohlen. . . . .	14
3.4	Übersicht der Werte für die kommerzielle Aktivkohle aus der Tieftemperatur-Stickstoffsorption. . . . .	14
3.5	Übersicht der verwendeten Chemikalien. . . . .	15
3.6	Übersicht der verwendeten Laborgeräte. . . . .	15
3.7	Übersicht der Auswertemethoden der Tieftemperatur-Stickstoffsorption. . . . .	18
4.1	Übersicht der textuellen Eigenschaften von AHK-O. . . . .	29
4.2	Übersicht der textuellen Eigenschaften von AHK-M. . . . .	29
4.3	Streuung von AHK-M-800/1. . . . .	30
4.4	Enthalpien $H$ des verbrennenden Kohlenstoffs. . . . .	30
4.5	Übersicht der textuellen Eigenschaften der Kohlen im Optimum. . . . .	36
4.6	Kationen-Ionenchromatographie an AHK-M-800/1. . . . .	37
4.7	TOC/TIC-Bestimmung an AHK-M-800/1. . . . .	37
4.8	Berechnete Koeffizienten und Korrelationsfaktoren aus den Adsorptionsisothermen. . . . .	38
4.9	Maximale Adsorptionskapazitäten $q_{max}$ von Methylenblau anderer aktivierter Kohlen auf Klärschlamm-basis aus der Literatur. . . . .	39
4.10	Streuung des Glasstandards. . . . .	39
4.11	Mittlere Porenweiten der AHK-M-800/1. . . . .	42
A.1	Textuelle Eigenschaften der Hydrokohlen. . . . .	vii
A.2	Rohdaten Streuung von AHK-M-800/1. . . . .	vii
A.3	Rohdaten Glasstandard. . . . .	vii
A.4	Angepasste $A_{BET}$ . . . . .	viii
A.5	Kalibrierung Methylenblau. . . . .	viii
A.6	Parameter zur UV-VIS. . . . .	viii
A.7	Wellenlängen der untersuchten Elemente in der AAS. . . . .	ix
A.8	Rohdaten Elementgehalte der AHK-M. . . . .	ix
A.9	Rohdaten Elementgehalte der AHK-O. . . . .	ix
A.10	Glührückstand und Aschegehalt der Hydrokohlen. . . . .	ix
A.11	Langmuir-Modell für AHK-M-Opt. . . . .	x
A.12	Freundlich-Modell für AHK-M-Opt. . . . .	x

---

A.13 Langmuir-Modell für AHK-M-DW. . . . .	xi
A.14 Freundlich-Modell für AHK-M-DW. . . . .	xi
A.15 Langmuir-Modell für AHK-M-HCl. . . . .	xii
A.16 Freundlich-Modell für AHK-M-HCl. . . . .	xii
A.17 Langmuir-Modell für AHK-O-Opt. . . . .	xiii
A.18 Freundlich-Modell für AHK-O-Opt. . . . .	xiii
A.19 Langmuir-Modell für AHK-O-DW. . . . .	xiv
A.20 Freundlich-Modell für AHK-O-DW. . . . .	xiv
A.21 Langmuir-Modell für AHK-O-HCl. . . . .	xv
A.22 Freundlich-Modell für AHK-O-HCl. . . . .	xv

---

## IV Abkürzungsverzeichnis

<b>AAS</b>	Atomabsorptionsspektrometrie
<b>AHK</b>	aktivierte Hydrokohle
<b>AHK-DW</b>	aktivierte Hydrokohle im Optimum, mit deionisiertem Wasser gewaschen
<b>AHK-HCl</b>	aktivierte Hydrokohle im Optimum, mit Salzsäure gewaschen
<b>(A)HK-M</b>	(aktivierte) Hydrokohle mit Schwefelsäureeinsatz in der Karbonisierung
<b>(A)HK-O</b>	(aktivierte) Hydrokohle ohne Schwefelsäureeinsatz in der Karbonisierung
<b>AHK-Opt</b>	aktivierte Hydrokohle im Optimum
<b>AK</b>	Aktivkohle
<b>BET</b>	Modell nach Brunauer, Emmet & Teller
<b>BJH</b>	Modell nach Barrett, Joyner & Halenda
<b>DBFZ</b>	Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH
<b>DSC</b>	Dynamische Differenz-Kalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry)
<b>DW</b>	deionisiertes Wasser
<b>EW</b>	Einwohnerwert
<b>HK</b>	(getrocknete) Hydrokohle
<b>HTC</b>	hydrothermale Karbonisierung
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>KAK</b>	kommerzielle Aktivkohle
<b>MB</b>	Methylenblau
<b>SFG</b>	funktionelle Gruppe (engl.: Surface Functional Group)
<b>STP</b>	Standardbedingungen (engl.: Standard Temperature and Pressure)
<b>TIC</b>	gesamter anorganischer Kohlenstoff (engl.: Total Inorganic Carbon)
<b>TOC</b>	gesamter organischer Kohlenstoff (engl.: Total Organic Carbon)
<b>TS</b>	Trockensubstanzgehalt

---

<b>uHK</b>	ungetrocknete Hydrokohle
<b>VM</b>	flüchtige Bestandteile (engl.: Volatile Matter)
<b>WW</b>	Waschwasser

---

## V Symbolverzeichnis

$a$  Ordinatenabschnitt

$A(an)$  Aschegehalt

$\bar{A}(an)$  gemittelter Aschegehalt

$A_{BET}$  spezifische Oberfläche

$A_{BET}^*$  spezifische Oberfläche, bezogen auf die eingesetzte Masse der Hydrokohle

$a_m$  molekularer Flächenbedarf

$b$  Steigung

$BO$  Abbrand

$BO_e(T)$  Abbrand im Gleichgewicht bei Aktivierungstemperatur  $T$

$BO_{Ges}$  Abbrand der Gesamtkohle

$BO_{Org}$  Abbrand der Organik

$C$  BET-Parameter

$C_0$  Anfangskonzentration des Adsorptivs

$C_e$  Konzentration des Adsorptivs im Gleichgewicht

$\delta_T$  Temperaturdifferenz

$d_P$  Porenweite

$d_{P,mit.}$  mittlere Porenweite

$d_{P,max.}$  häufigste Porenweite

$\varepsilon$  Lennard-Jones-Potential

$H$  Enthalpie

$K$  Proportionalitätskoeffizient

$k_1$  Gleichgewichtskonstante der ersten Ordnung

$k_F$  Freundlich-Konstante

$k_L$  Gleichgewichtskonstante des Adsorption-Desorption-Gleichgewichts

---

$L$  Avogadro-Konstante

$M_{N_2}$  molare Masse von Stickstoff

$m_{Ads}$  adsorbierte Masse

$m_{AHK+S}$  Masse der aktivierten Hydrokohle mit dem Keramikschiffchen

$m_{Asche+T}$  Masse der Asche mit dem Keramikiegel

$m_{GR+T}$  Masse der Glühreste mit dem Keramikiegel

$m_{HK}$  Masse der Hydrokohle

$m_K$  Masse der Kohle

$m_S$  Masse des Keramikschiffchens

$m_T$  Masse des Keramikiegels

$n$  Ausgangsstoffmenge

$n_a$  spezifische adsorbierte Stoffmenge

$n_F$  Freundlich-Konstante

$n_m$  spezifische Monoschichtmenge

$p$  Gasdruck

$p_0$  Sättigungsdampfdruck

$\Phi_{OP}$  vom Ofen in die Probe fließender Wärmestrom

$\Phi_r$  von der Probe aufgenommener Reaktionswärmestrom

$p_{STP}$  Luftdruck bei Standardbedingungen

$q_e$  Adsorbatmenge im Gleichgewicht

$q_{mL}$  maximale Adsorptionskapazität des Adsorbens nach Langmuir

$R$  ideale Gaskonstante

$R^2$  Korrelationskoeffizient

$\rho_{N_2(l)}$  Dichte von flüssigem Stickstoff

$r_K$  Kelvin- bzw. Krümmungsradius

---

$s$  Standardabweichung

$\sigma$  Oberflächenspannung

$t$  Dicke der an den Porenwänden adsorbierten Schichten

$T_A$  Aktivierungstemperatur

$t_A$  Aktivierungs- bzw. Haltezeit

$\theta$  Kontaktwinkel

$T_{STP}$  Temperatur bei Standardbedingungen

$V_{Ads}$  adsorbiertes Volumen

$VK$  Variationskoeffizient

$V_L$  Lösungsvolumen

$V_l$  molares Volumen der kondensierenden Flüssigkeit

$V_P$  spezifisches Porenvolumen

$w_R$  Glührückstand

$\bar{x}$  arithmetischer Mittelwert

$z$  Adsorptiv-Adsorbens-Abstand

$z_0$  Adsorptiv-Adsorbens-Abstand, an dem das Potential ein Minimum durchläuft

# 1 Zielstellung

Aufgrund der fortschreitenden Urbanisierung und Industrialisierung ist das Klärschlammaufkommen in den letzten Jahrzehnten stark angestiegen. Den traditionellen Entsorgungs- und Verwertungswegen von Klärschlämmen steht das wachsende Umweltbewusstsein gegenüber, welches mit strengeren Regularien und höheren Umweltstandards aufwartet. Die aufkeimende Diskrepanz zwischen Nachfrage und Angebot führt zu einem erheblichen Engpass, dem durch die Erforschung und Entwicklung neuer Verwertungswege entgegengewirkt werden soll [1].

Ein Ansatz, dem bereits vielversprechende Veröffentlichungen vorangehen, ist die Umwandlung des Klärschlammes in aktivierte Kohlen [2]. Aktivkohlen drohen aufgrund der schrumpfenden Ressourcen an Stein- und Braunkohle ebenfalls Angebotslücken. Daher werden kohlenstoffreiche Rohstoffe gesucht, die sich als Ausgangsmaterial eignen [3].

Zur Herstellung aktivierter Kohlen ist zunächst eine Karbonisierung, also die Anreicherung des vorhandenen Kohlenstoffs, nötig. Durch eine anschließende Aktivierung können nun mehrere Anwendungsmöglichkeiten in Betracht gezogen werden. Erforscht werden zurzeit unter anderem die Nutzung als Elektrodenmaterial in Brennstoffzellen [4], als Superkondensatoren in Energiespeichern und als Adsorbens in der Wasser- und Luftreinigung [2].

Im Mittelpunkt dieser Arbeit soll der Einsatz als Adsorbens und die damit verbundenen Forschungsfragen „Eignen sich klärschlamm-basierte aktivierte Kohlen als Adsorbens?“ und „Wie schneiden sie im Vergleich zu herkömmlichen Aktivkohlen ab?“ stehen.

Klärschlamm birgt – neben den Gefahren durch seine Schwermetallbelastung – aufgrund der enthaltenen Nährstoffe (wie Phosphor, Stickstoff und Kalium) ein hohes Potential in sich [5]. Phosphor wurde von der Europäischen Kommission wegen seiner großen wirtschaftlichen Relevanz und der 100 %-igen Importabhängigkeit der EU zum kritischen Rohstoff erklärt [6]. Dies hat zu einer Forderung nach dem Phosphorrecycling aus Klärschlamm geführt. Bei der Herstellung von aktivierten Kohlen kann Phosphor durch den Einsatz von Schwefelsäure während der Karbonisierung zurückgewonnen werden [7].

Im Rahmen dieser Arbeit soll u. a. untersucht werden, welche Auswirkungen das Einbringen der Schwefelsäure auf die Charakteristiken der Kohle (Quantität der Anorganik, Homogenität, Porenstruktur und Adsorptionsvermögen) hat.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Klärschlamm

#### 2.1.1 Definition und Zusammensetzung

Klärschlamm ist ein Abfall, der unvermeidlich in Abwasserbehandlungsanlagen anfällt. Er besteht aus einem heterogenen und komplexen Gemisch aus Wasser, Mikroorganismen, organischen Bestandteilen – wie Papier, Pflanzenrückständen, Ölen und Fäkalien – sowie Anorganik [8], [9]. Wenn dieser keine weiteren Behandlungen erfährt, wird er als Rohschlamm bezeichnet. Jedoch werden Klärschlämme in der Regel stabilisiert, d.h. die organische Substanz wird durch biologisch-chemische Prozesse mineralisiert. Bei Schlämmen, deren Stabilisierung unter Luftabschluss (anaerob) stattfindet, handelt es sich um sogenannte Faulschlämme [10].

In Tabelle 2.1 werden die Wertebereiche einiger Elementgehalte sowie wichtiger Kennwerte (pH-Wert, Trockensubstanzgehalt (TS), Glühverlust, Wasseranteil, Aschegehalt und flüchtige Bestandteile (VM; engl.: volatile matter)) angegeben.

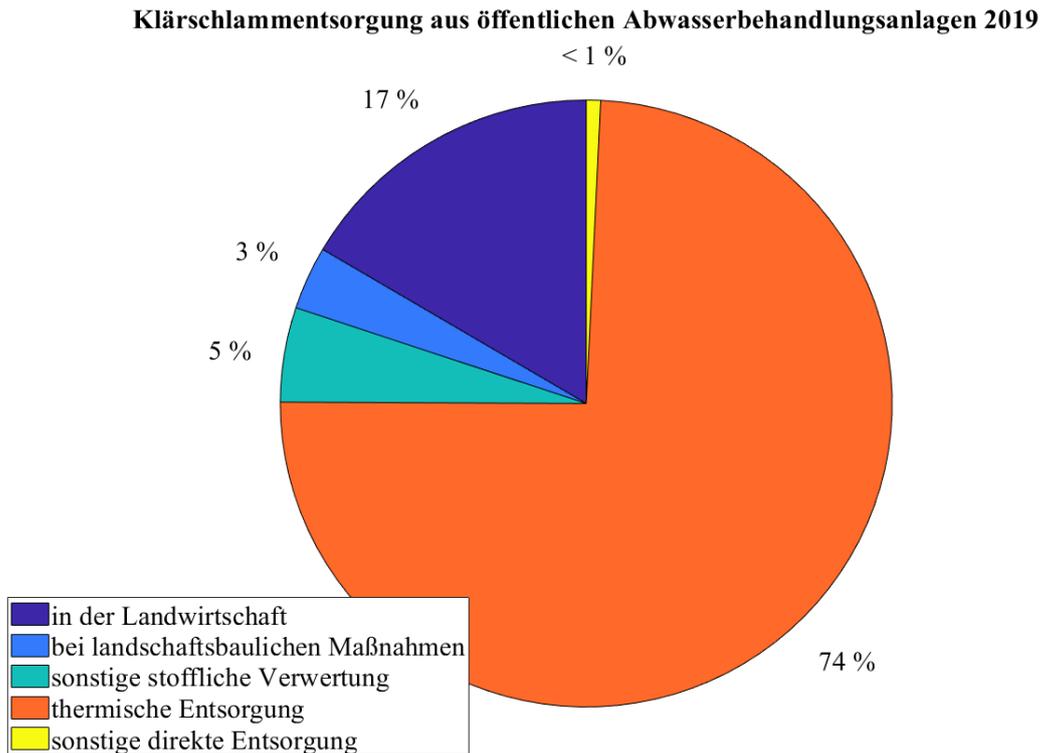
Tabelle 2.1: Zusammensetzung von Klärschlamm nach [11] und [12].

Kennwerte	Einheit	Wertebereich	Element	Einheit	Wertebereich
pH-Wert	–	7,7	C	Gew.-% (waf)	33–50
TS	Gew.-%	30,5	O	Gew.-% (waf)	10–20
Glühverlust	%	45–80	H	Gew.-% (waf)	3–4
Wasser	Gew.-% (roh)	65–75	N	Gew.-% (waf)	2–6
Asche	Gew.-% (roh)	30–50	S	Gew.-% (waf)	0,5–1,5
VM	Gew.-% (roh)	30	P	g/kg (roh)	2–55

Anmerkungen: roh = Bezug auf Originalsubstanz im Anliefererzustand; waf = wasser- und aschefrei

#### 2.1.2 Aufkommen und Behandlung

In der Bundesrepublik Deutschland fielen im Jahr 2019 ca. 1,74 Millionen Tonnen Trockenmasse Klärschlamm an, deren Entsorgungs- bzw. Verwertungswege in Abbildung 2.1 dargestellt werden. [Statistisches Bundesamt 2021] Fast drei Viertel des Klärschlammaufkommens wurden 2019 thermisch entsorgt. Hierbei wird zwischen der Verwertung in Monoklärschlammverbrennungsanlagen (Monoverbrennung) und der Mitverbrennung, beispielsweise in Zementwerken, Abfallverbrennungsanlagen, Stein- oder Braunkohlekraftwerken, unterschieden [13]. Gut ein Viertel der Klärschlammmenge wurde landwirtschaftlich, vor allem als Dünger oder Bodenverbesserer, im Landschaftsbau oder in sonstigen stofflichen Verwertungen, beispielsweise Kompostierung, eingesetzt. Über sonstige direkte Entsorgungswege, zu denen laut statistischem Bundesamt u. a. die Abgabe des Klärschlammes an Trocknungsanlagen gehört, wurde weniger als 1 % des Klärschlammaufkommens entsorgt [14].



**Abbildung 2.1:** Verwertung und Entsorgung von Klärschlamm in Deutschland im Jahr 2019 [14].

### 2.1.3 Potentielle Entwicklung

Es ist zu erwarten, dass sich die Klärschlamm Entsorgung in naher Zukunft zunehmend auf die thermische Verwertung in Monoverbrennungsanlagen konzentrieren wird. Ab 2029 bzw. 2032 wird die bodenbezogene Verwertung von Klärschlämmen aus Kläranlagen mit Ausbaugrößen von mehr als 100.000 Einwohnerwerten (EW) bzw. 50.000 EW gänzlich verboten und eine Phosphorrückgewinnung verbindlich vorgeschrieben. In den davon betroffenen Klärwerken wird etwa 65 % der Schmutzfracht behandelt. Ferner ist das Phosphorrecycling der Asche aus Mitverbrennern wegen des geringen P-Gehaltes im Vergleich zu Aschen aus Monoverbrennern unwirtschaftlich. Zudem wird aufgrund der fortschreitenden Energiewende und der damit verbundenen Schließung von Stein- und Braunkohlewerken zwangsläufig ein Teil der Mitverbrennungsanlagen wegfallen [13].

Die Entwicklung in Richtung Monoverbrennung bringt jedoch Herausforderungen mit sich. Zum einen herrschen große regionale Angebotslücken an Monoverbrennungsanlagen [13] und zum anderen stellt die Verbrennungsasche aufgrund des hohen Schwermetallgehalts ein potenziell umweltgefährliches Gut dar [15]. Als eine aufkommende Alternative bildet sich die Umwandlung des Klärschlammes in aktivierte Kohlen heraus. Sie können als Adsorbens für bestimmte Verunreinigungen wie Metallkationen und Farbstoffe dienen [16]. Zur Herstellung aktivierter Kohlen ist zunächst eine Karbonisierung, also die Anreicherung des im Klärschlamm

enthaltenen Kohlenstoffs, und später eine Aktivierung nötig, die der Erhöhung der Porosität und Adsorptionsfläche der Kohle dient [17].

## 2.2 Karbonisierung

Für die Karbonisierung von Biomassen haben sich die Pyrolyse und die Hydrothermale Karbonisierung (HTC) durchgesetzt.

### 2.2.1 Karbonisierungsverfahren im Vergleich

Während der Pyrolyse wird die Organik der Biomasse durch einen hohen Wärmeeintrag und unter Ausschluss von Sauerstoff thermochemisch zersetzt. Die HTC findet bei deutlich moderateren Temperaturen und unter Einsatz von subkritischem Wasser statt. Sie erlaubt im Gegensatz zur Pyrolyse auch die Umwandlung von feuchten Biomassen wie Tierdung, Klärschlamm oder Algenüberresten in kohlenstoffreiche Feststoffe und benötigt dafür keine vorherige Trocknung. In Tabelle 2.1 werden die langsame Pyrolyse (die Pyrolyseart mit der höchsten Feststoffausbeute) und die HTC miteinander verglichen [18].

Tabelle 2.2: Vergleich der langsamen Pyrolyse mit der HTC [18].

Verfahren	Langsame Pyrolyse			HTC		
Bezeichnung der Kohle	Biokohle			Hydrokohle		
Reaktionsbedingungen (Maximaltemperatur, Haltezeit, sonstiges)	~400 °C, Stunden bis Wochen, unter Abwesenheit von Sauerstoff			180–250 °C, 1–12 h, Druck bis zu 20 bar		
Produktverteilung [Gew-%]	fest 20–40	flüssig 25–50	gasf. 30–35	fest 50–80	flüssig 5–20	gasf. 2–5
Eingesetzte Rohstoffe	Trockene Rohstoffe wie Holz oder Ernterückstände			Feuchte Rohstoffe wie Exkrementen, Klärschlamm, Algen etc.		

### 2.2.2 Phosphorrückgewinnung

Blöhse untersuchte den Einfluss des pH-Wertes bei der HTC von Klärschlamm. Hierfür verglich er unter anderem die Produkte ohne (pH = 7,9) und mit Schwefelsäureeinsatz (pH = 2,0). Er stellte fest, dass der Anteil des Glührückstandes durch den Säureeinsatz merklich reduziert werden konnte, da sich ein Teil der Anorganik im sauren Milieu löste. Gleichzeitig fand eine Erhöhung des Kohlenstoffgehalts statt. Einen besonders positiven Effekt hatte die Säurezugabe auf den Phosphorgehalt. Dieser konnte im Vergleich zum Produkt ohne Säurezugabe um zwei Drittel gesenkt werden [7]. Der in der wässrigen Phase gelöste Phosphor kann mithilfe von Magnesiumoxid als Magnesiumammoniumphosphat, eine pflanzlich verfügbare Form von

Phosphor, gefällt und als Dünger verkauft werden [19]. Ein negativer Aspekt der Schwefelsäurezugabe ist die Ablagerung des Schwefels auf der Hydrokohle, wodurch sich der Schwefelgehalt im Vergleich zum Ausgangsstoff um das 3,5-Fache erhöht hat, während er ohne Säurezugabe leicht sank [7].

## 2.3 Kohlenstoffaktivierung

Aktivierete Kohlen sind kohlenstoffbasierte, hochporöse Materialien mit hohen spezifischen Oberflächen. Ihre Struktur besteht aus einer Anordnung von defekten Graphitschichten. Sie können aus zahlreichen organischen Substanzen mit hohem Kohlenstoffgehalt gewonnen werden. Hierfür ist eine chemische oder physikalische Aktivierung nötig [17, S.1f.].

### 2.3.1 Eigenschaften aktivierter Kohlen

#### Morphologie

Poren können in verschiedenen Formen auftreten. Idealisierte Porenformen sind Zylinderporen, kegelförmige Poren, Flaschenhalsporen (kugelförmige Poren mit kleiner Öffnung) und Schlitzporen. Die Porenform spielt bei der Definition und der Berechnung der Porenweite  $d_p$  eine Rolle. Mit Porenweite ist dabei die kleinste Dimension einer Pore gemeint. Das entspricht in Zylinderporen dem Durchmesser und in Schlitzporen der Breite der Pore [20]. Die Bezeichnung und Porenweitengrenzen wurden von der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), wie in Tab. 2.3 dargestellt, festgelegt [21].

Tabelle 2.3: Festlegung der Porenweiten [21].

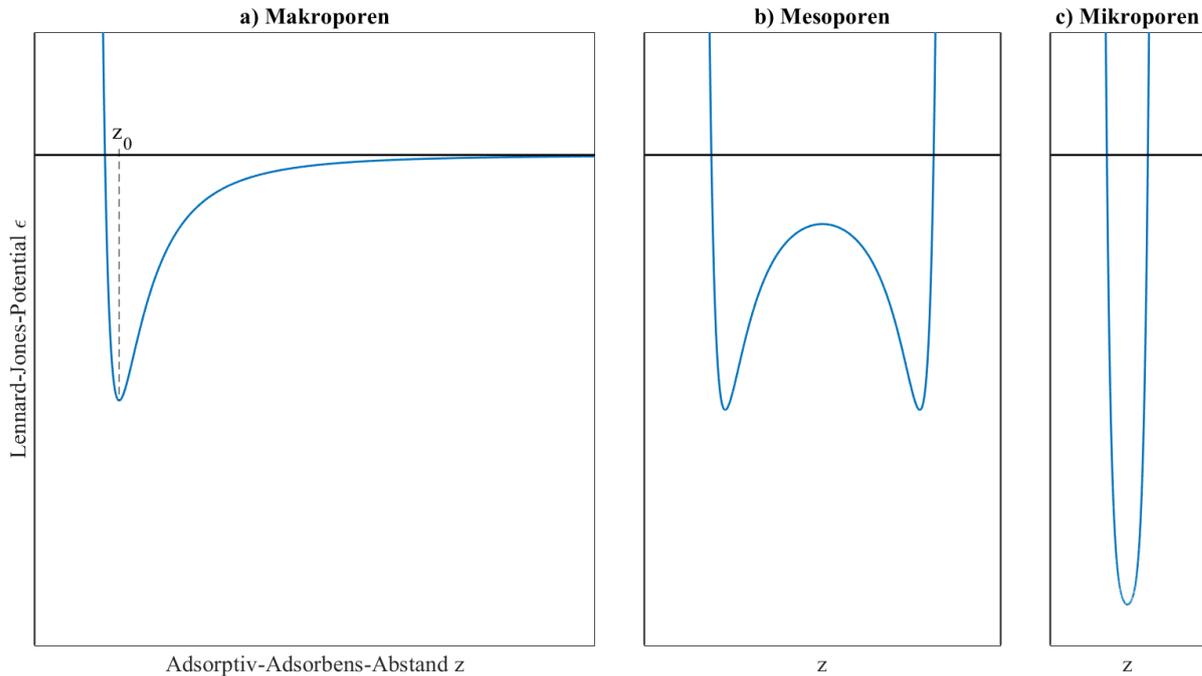
Porenbezeichnung	Porenweite
Mikroporen	$d_p < 2 \text{ nm}$
Mesoporen	$2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$
Makroporen	$d_p > 50 \text{ nm}$

Die im Porennetzwerk verbundenen Poren erfüllen abhängig von ihrer Größe verschiedene Aufgaben innerhalb einer aktivierten Kohle. Mikroporen sind verantwortlich für die ausgeprägte Adsorptionskapazität von aktivierten Kohlen. Mesoporen dienen den Mikroporen als Durchgangsporen für kleine Moleküle und bieten selbst größeren Molekülen eine Adsorptionsoberfläche. Makroporen ermöglichen den zu adsorbierenden Stoffen Zu- und Durchgang in das Kohleninnere. Im Gegensatz zu Mikro- und Mesoporen tragen sie nur unwesentlich zur spezifischen Oberfläche bei [22].

#### Sorptionsverhalten

Eine der Besonderheiten der Poren einer Aktivkohle (AK) ist, dass sie trotz nicht vorhandener Elektronendichte starke Van-der-Waals-Kräfte besitzen, welche für den Adsorptionspro-

zess verantwortlich sind [17, S.3]. Das Sorptionsverhalten kann mithilfe des Lennard-Jones-Potentials  $\epsilon$  über den Adsorptiv-Adsorbens-Abstand  $z$  dargestellt werden.



**Abbildung 2.2:** Lennard-Jones-Potential  $\epsilon$  über den Adsorptiv-Adsorbens-Abstand  $z$ . Nach Lowell et al. [23].

Abb. 2.2 (a) spiegelt die Situation in Makroporen wider. Die Wände der Makroporen sind so weit voneinander entfernt, dass man vereinfachend von planaren Flächen ausgehen kann. Im Abstand  $z_0$ , an dem das Potential ein Minimum durchläuft, sind die anziehenden Kräfte zwischen Adsorbens und Adsorptiv am größten. Bei geringerem Abstand dominieren die abstoßenden Kräfte und bei größerer Entfernung nehmen die intermolekularen Kräfte ab. In Mesoporen (b) stehen die Porenwände so eng zusammen, dass es zu einer Überlagerung der Potentiale kommt und sich zwei Minima ausbilden. Der Abstand der Porenwände in Mikroporen (c) ist so gering, dass die beiden Minima zu einem ausgeprägten Minimum verschmelzen [23], [24].

### Funktionelle Gruppen

Die Adsorptionskapazität einer AK wird nicht nur von der Form und Größe der Poren beeinflusst, sondern auch von den vorhandenen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche (SFGs) der AK. Funktionelle Gruppen entstehen, wenn sich die in der AK befindlichen Heteroatome, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, mit den freien Kanten von polyzyklischen Ringen der defekten Graphitschichten verbinden. All diese Heteroatome können die AK auf verschiedene Weisen beeinflussen, die größte Wirkung können jedoch Sauerstoffatome erzielen. Sie besitzen aufgrund ihrer Elektronegativität Dipol-Momente, mit denen sie verursachen können, dass die von Natur aus hydrophobe Oberfläche der AK einen hydrophilen und polaren

Charakter bekommt. Das trägt positiv zur Adsorptionskapazität von polaren Gasen und Flüssigkeiten bei [17, S.182], [22].

### 2.3.2 Chemische Aktivierung

Bei der chemischen Aktivierung wird das vorliegende organische Material mit einer dehydratisierenden und oxidierenden Substanz imprägniert. Übliche Substanzen sind vor allem  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{KOH}$ . Das Gemisch wird anschließend unter Luftabschluss bei Temperaturen zwischen  $300\text{ }^\circ\text{C}$  und  $600\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Unter der entstehenden dehydratisierenden Atmosphäre werden Wasser- und Sauerstoffatome aus dem Gemisch entfernt. Gleichzeitig wird die Zersetzung der organischen Bestandteile gefördert [25], [26]. Ein anschließender Waschvorgang ist zwingend notwendig, um die chemischen Agenzien aus der Kohle zu entfernen [27]. Die chemische Aktivierung kommt verglichen mit der physikalischen Aktivierung mit geringeren Aktivierungstemperaturen und Haltezeiten aus und liefert dabei eine größere Kohlenstoff-Ausbeute. Die schwerwiegendsten Nachteile der chemischen Aktivierung hängen mit den eingesetzten chemischen Agenzien zusammen. Dies umfasst die höheren Anforderungen der Anlage aufgrund der aggressiven und korrosiven Eigenschaften der verwendeten Chemikalien, den intensiven Einsatz von umweltbelastenden Säuren, Laugen und Metallen während der Präparation, den Aufwand und die Kosten des Waschprozesses und der Entsorgung sowie die potenziellen Rückstände der Chemikalien in der aktivierten Kohle (trotz des Waschprozesses) [25].

### 2.3.3 Physikalische Aktivierung

Bei der physikalischen Aktivierung werden mithilfe eines oxidierenden Gases Kohlenstoffatome aus einer Kohle oder einem kohleähnlichen Material entfernt [28]. Sie findet in einem Ofen in einer inerten Atmosphäre bei Temperaturen zwischen  $700\text{ }^\circ\text{C}$  und  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  statt und wird meist für wenige Stunden aufrecht gehalten [29]. Als oxidierende Gase kommen Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid, eine Kombination aus beiden oder Sauerstoff infrage. Letzterer findet jedoch kaum Anwendung, da Sauerstoff und Kohlenstoff eine stark exotherme Reaktion auslösen, die nahezu unmöglich zu kontrollieren ist. Die Reaktionen von Kohlenstoff mit Wasserdampf (heterogene Wassergasreaktion, siehe R 1) oder Kohlenstoffdioxid (Boudouard-Reaktion, siehe R 2) sind hingegen endotherm und leicht kontrollierbar [17], [30].



Wird Wasserdampf als Reaktionsgas gewählt, sind beide Reaktionen von Bedeutung. Denn durch die homogene Wassergasgleichung, auch unter der Bezeichnung Wassergas-Shift-Reaktion

(siehe R 3) bekannt, wird  $\text{CO}_2$  gebildet.



Bei der Reaktion mit  $\text{CO}_2$  oder mit (dem durch die heterogene und homogene Wassergasreaktion entstehenden)  $\text{H}_2$  kann es zur Chemisorption von Sauerstoffatomen  $\text{C}(\text{O})$  bzw. Wasserstoffatomen  $\text{C}(\text{H})$  kommen. Es entstehen funktionelle Gruppen. Ihre Entstehung wird durch die Reaktionsgleichungen R 4 und R 5 dargestellt. Da keine Stöchiometrie involviert ist, haben sie einen rein beschreibenden Charakter.



Während der Aktivierung können die SFGs als Zwischenstufe oder als Inhibitor fungieren, indem sie den Zugang zu Kohlenstoffatomen blockieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird nicht nur durch die SFGs sondern auch durch die gasförmigen Produkte ( $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ ) gehemmt. Ihre hemmende Wirkung ist jedoch nicht zwangsläufig negativ zu bewerten. Sie unterbindet die Reaktion der Kohle mit Sauerstoff und unterstützt somit eine kontrollierte Aktivierung [17].

#### 2.3.4 Einflussfaktoren

Die Entwicklung der Porosität in einer Kohle während der physikalischen Aktivierung hängt von vielen Einflussfaktoren ab. Die Faktoren, die im Zuge dieser Arbeit untersucht werden und auf welche im Folgenden näher eingegangen wird, sind der Abbrand, die Aktivierungstemperatur und -dauer sowie die Anwesenheit von anorganischen Verunreinigungen. Weitere, in dieser Arbeit nicht untersuchte, einflussnehmende Faktoren sind:

- die Apparatur, die für die Aktivierung verwendet wird [17],
- die innewohnende Porenstruktur nach der Karbonisierung [28],
- die Korngröße [31],
- die Zusammensetzung und der Partialdruck des oxidierenden Gases [32],
- die Diffusionsgeschwindigkeit des oxidierenden Gases in die Kohle sowie der Produktgase aus dieser heraus [17] und
- die Menge der anwesenden funktionellen Gruppen [17].

#### Abbrand

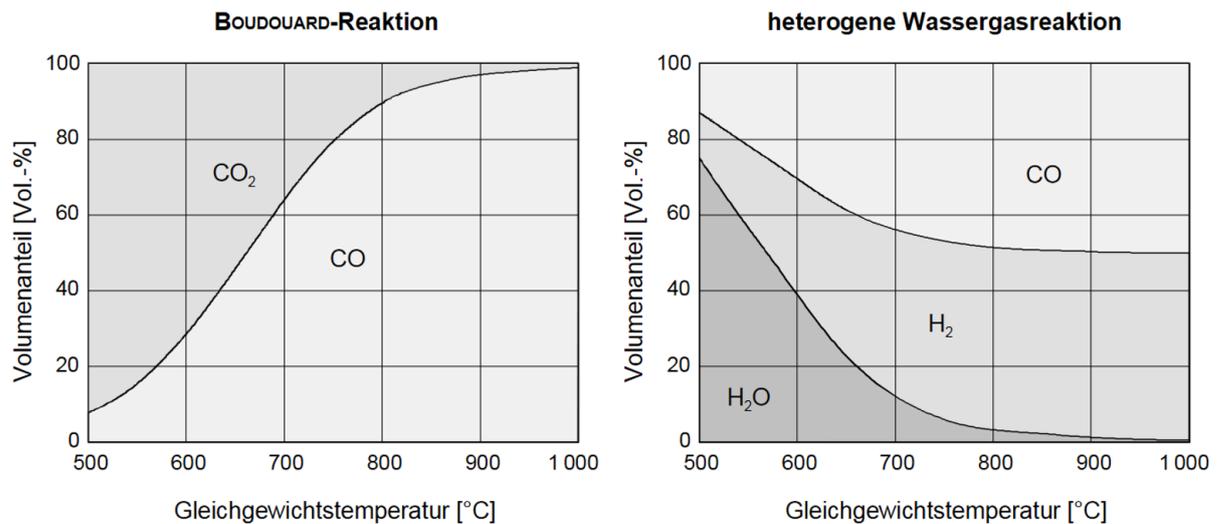
Durch die zahlreichen Einflussfaktoren ist es schwierig vorherzusagen, wie sich die Porosität in einer Kohle entwickelt. Viele Veröffentlichungen lassen allerdings eine Korrelation zwischen

dem Umsatz des Kohlenstoffes, dem sogenannten Abbrand, und der Porosität der aktivierten Kohle erkennen [28]. In Tabelle (2.4) wird diese Korrelation dargestellt. Die Schlüsselfaktoren, über die der Abbrand gesteuert werden kann, sind die Aktivierungstemperatur und die Haltezeit [33], welche in den folgenden Abschnitten betrachtet werden.

Tabelle 2.4: Einfluss des Abbrandes auf die Porosität [28].

Abbrand	Wirkung auf die Porosität
niedriger Abbrand	Öffnung geschlossener Mikroporen durch Entfernung von blockierenden Kohlenstoffatomen
gemäßigter Abbrand (30-60 %)	Erhöhung des Mikroporenvolumens und Aufweitung der Porengrößenverteilung im Mikroporenbereich
gemäßigter und hoher Abbrand	Aufweitung von Mikroporen oder Verschmelzung benachbarter Mikroporen zu Mesoporen
hoher Abbrand	Verringerung der Porosität durch Aufweitung von Mikro- und Mesoporen zu Makroporen und Abbrennen der Grenzschicht

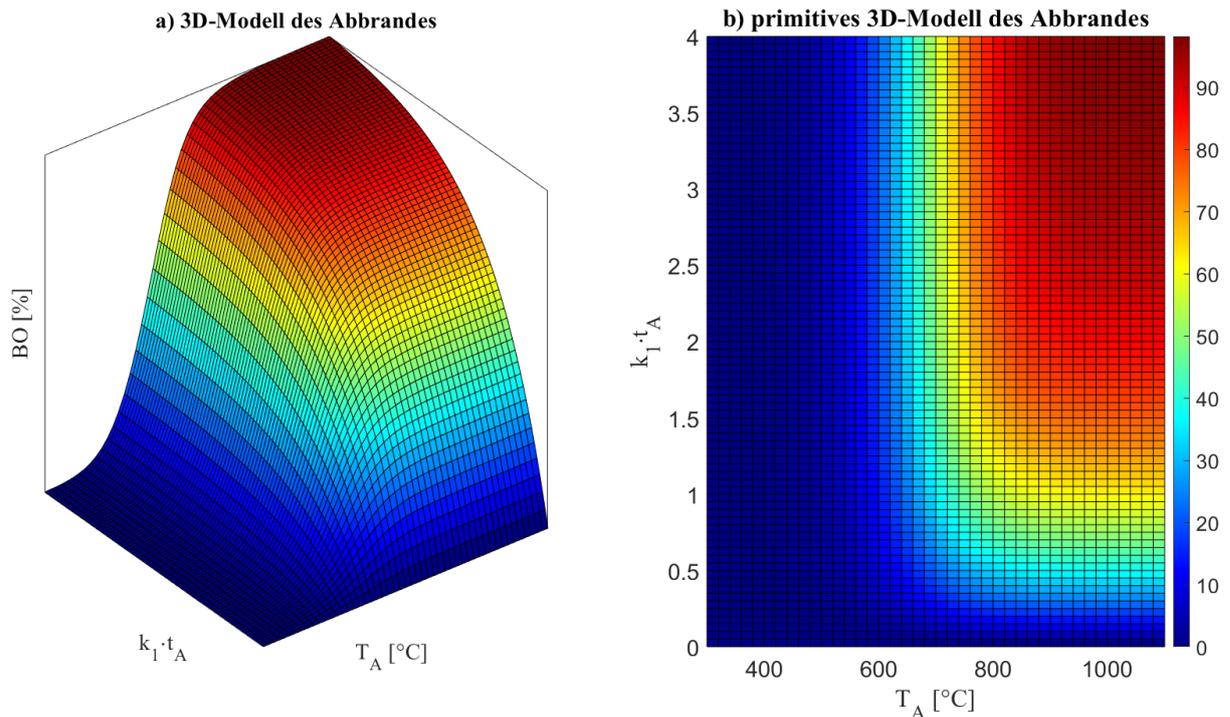
### Aktivierungstemperatur und -zeit



**Abbildung 2.3:** Zusammensetzung der Gasphase (Gesamtdruck: 1 bar; inertgasfrei) im Gleichgewicht der a) Boudouard-Reaktion (Ausgangsstoffmengen  $n_C = n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}} = 1 \text{ mol}$ ) und der b) heterogenen Wassergasreaktion (Ausgangsstoffmengen  $n_C = n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{CO}} = n_{\text{H}_2} = 1 \text{ mol}$ ) [30].

Zunächst ist es sinnvoll die Wahl des Aktivierungstemperaturbereiches zwischen 700 °C und 1000 °C zu begründen. Dies hängt mit den beiden Reaktionen zusammen, die bei der Wasserdampfaktivierung maßgeblich für den Umsatz des Kohlenstoffs verantwortlich sind. In Abbildung 2.3 werden ihre Gleichgewichts-Gaszusammensetzungen über der Temperatur dargestellt. Beide Reaktionen sind endotherm, sodass sich das Reaktionsgleichgewicht bei einer Temperaturerhöhung in Richtung der Produkte verschiebt. Die Temperatur, ab welcher die Reaktion

bevorzugt in Richtung der Produkte verläuft, liegt für a) bei ca. 673 °C und für b) bei ca. 616 °C. Daher erscheint eine Aktivierung unterhalb von ca. 700 °C als nicht zielführend. Weiterhin ist aus beiden Abbildungen ersichtlich, dass sich die Zusammensetzung der Gase über 1000 °C kaum verändert. Eine Aktivierung darüber hinaus würde den energetischen Mehraufwand nicht rechtfertigen. Zudem steigt bei hohen Temperaturen die Wahrscheinlichkeit, dass die Gase bereits mit den Kohlenstoffatomen der Grenzschicht reagieren und nicht bis in das Innere der Kohle vordringen [17].



**Abbildung 2.4:** Abhängigkeit des Abbrandes von der Aktivierungstemperatur und -zeit anhand der Boudouard-Reaktion als a) 3D-Modell und als b) primitives 3D-Modell. Siehe Anhang A4.

Beide Reaktionen sind im konstanten dynamischen Gleichgewicht dargestellt. Dieses benötigt eine gewisse Zeit, um sich einzustellen. In Abbildung 2.4 wird die Abhängigkeit des Abbrandes  $BO$  von der Aktivierungstemperatur  $T_A$  und der Haltezeit  $t_A$  anhand der Boudouard-Reaktion veranschaulicht. Die vereinfachte Formel hierfür lautet:

$$BO = BO_e(T_A) \cdot \left(1 - e^{-k_1 \cdot t_A}\right) \quad (2.1)$$

Dabei ist  $BO_e(T_A)$  der Abbrand im Gleichgewicht bei der Temperatur  $T_A$  und  $k_1$  ist die Gleichgewichtskonstante der ersten Ordnung. Die Berechnung von  $BO_e(T_A)$  sowie die Modellierung von Abb. 2.4 werden im Anhang A4 genauer betrachtet. Aus Abb. 2.4 ist zu erkennen, dass der Abbrand (bis zum Erreichen des dynamischen Gleichgewichts) mit längeren Haltedauern und (für die Spanne von ca. 400–1000 °C) höheren Aktivierungstemperaturen ansteigt. Ferner

ist ersichtlich, dass sich das dynamische Gleichgewicht bei niedrigen Temperaturen schneller einstellt und die Reaktionsgeschwindigkeit mit höheren Temperaturen steigt. Es ist zu beachten, dass das Modell lediglich der Veranschaulichung dient. Der Abbrand ist von wesentlich mehr Bedingungen als der Aktivierungstemperatur und-zeit abhängig.

Nicht zu vernachlässigen ist der Effekt der Aktivierungstemperatur auf die Intensität der vorhandenen SFGs. Insbesondere sauerstoffhaltige SFGs nehmen aufgrund ihrer thermodynamischen Instabilität mit steigender Temperatur ab [34]. Dies hat zur Folge, dass die Aktivkohlen hydrophober werden und ihre Adsorptionskapazität gegenüber polaren Adsorptiven sinkt [22]. Im Gegensatz zur Aktivierungstemperatur spielt die Haltezeit hier nur eine untergeordnete Rolle [35].

### **Anorganische Verunreinigungen**

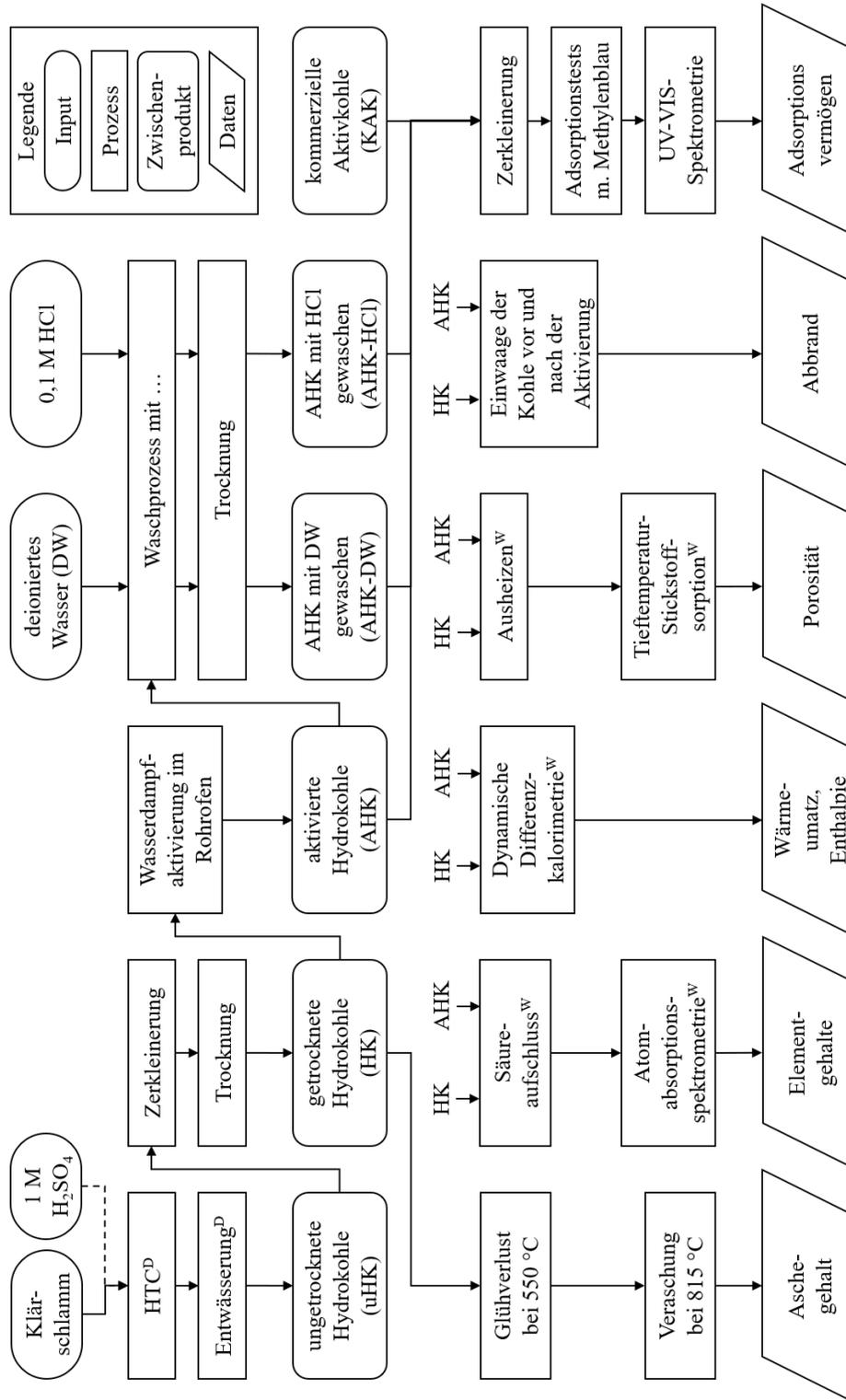
Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit stellt der Einsatz von Katalysatoren dar. Diese sind im Klärschlamm in Form von Mineralien im hohen Maß vorhanden. Insbesondere die Salze und Oxide der Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetalle haben sich als effektive Katalysatoren erwiesen. Katalysatoren wirken nur an der Kontaktfläche zur Kohle als solche. Sie können sich innerhalb der Kohle bewegen, wodurch Poren und Durchgänge entstehen, die ungefähr der Partikelgröße des Katalysators entsprechen [17].

Die Anwesenheit der Mineralien bringen jedoch auch negative Aspekte mit sich. Zum einen wird durch die Anwesenheit von Inhibitoren – zu denen u.a. Phosphor, Silizium und Aluminium zählen [36] – die Reaktionsgeschwindigkeit gedrosselt und zum anderen werden die Poren von den Mineralien blockiert. Letzteres führt zu geringen spezifischen Oberflächen und Porenvolumina und somit auch zu begrenzten Anwendungsmöglichkeiten der Kohle [37], [38].

Um eine Kohle zu demineralisieren, kann diese nach der Aktivierung mit Säure gewaschen werden. Kong et al. erreichten bei klärschlamm-basierten aktivierten Biokohlen durch eine Reduktion des Aschegehalts von 75 % auf 57 % Anstiege der spezifischen Oberfläche, des Porenvolumens und der Iodzahl um knapp das dreifache [38]. Smith et al. verglichen die Resultate von Fitzmorris et al. [39] und Ros et al. [40] und kamen zur Schlussfolgerung, dass das Waschen mit Salzsäure (HCl) vor der Aktivierung effektiver als nach der Aktivierung sei. Sie stellten die Vermutung auf, dass die anorganischen Bestandteile durch die Aktivierung in der Kohle stabilisiert werden. Hohe Temperaturen führen zur Umwandlung von anorganischen zu mineralienähnlichen Komponenten und fördern die Einkapselung einiger Metalle in die Kohle [41], [16]. Sierra et al. wiederum untersuchten die spezifischen Oberflächen, die sich durch einen Waschvorgang mit HCl vor und nach der Aktivierung ergeben. Sie kamen zum Schluss, dass die Demineralisierung vor der Aktivierung nicht zielführend ist, da die dünnen Porenwände des Ausgangsmaterials durch die Säurebehandlung zerstört und die spezifischen Oberflächen dadurch verringert werden [1].

### 3 Experimentelle Durchführung

#### 3.1 Versuchsplan



D = durch Dritte am DBFZ durchgeführt, W = durch Dritte an der WHZ durchgeführt

Abbildung 3.1: Versuchsplan.

Der Versuchsplan (siehe Abb. 3.1) lässt sich grob in zwei Bereiche einteilen. Im ersten Bereich soll durch die Variation der Aktivierungstemperatur und der Haltezeit herausgefunden werden, durch welche Bedingungen die Kohle eine höchstmögliche spezifische Oberfläche bei möglichst geringem Abbrand erhält. Die Grundlage für die Aktivierung boten die (unzerkleinerten und ungetrockneten) Hydrokohlen (uHKs), die vom Vorhabenspartner „Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH“ (DBFZ) gestellt wurden. Diese Hydrokohlen trugen die Bezeichnungen uHK-O oder uHK-M, je nachdem, ob sie während der HTC ohne oder mit Schwefelsäure behandelt wurden. An der Westsächsischen Hochschule Zwickau wurden die uHKs auf Korngrößen von 1-2 mm zerkleinert und getrocknet. Zur Charakterisierung dieser Hydrokohlen (HK) wurde der Aschegehalt sowie der Elementgehalt einiger in Klärschlamm häufig vorkommender Metalle bestimmt. Ferner geben die durch die DSC erhobenen Messkurven einen Hinweis über die Homogenität und den Kohlenstoffgehalt der HKs. Der Großteil der HKs wurde jedoch für die Wasserdampfaktivierung verwendet. Diese fand in einem Rohrofen bei 700–1100 °C und einer Haltezeit, die zwischen einer und fünf Stunden variiert, statt. Durch eine anschließende Tieftemperatur-Stickstoffsorption konnten Daten über die spezifischen Oberflächen, die spezifischen Porenvolumina und die Porenweiten der aktivierten Hydrokohlen (AHK) gesammelt werden. Der Abbrand wurde durch die Einwaage der Kohle unmittelbar vor und nach der Aktivierung ermittelt. Aus den Werten der spezifischen Oberfläche und des Abbrandes wurde das Optimum bestimmt. Optimum bedeutet in diesem Fall vorrangig: Durch welche Kombination aus Aktivierungstemperatur und -zeit kann die höchste Oberfläche pro Gramm eingesetzter HK erzielt werden?

Im zweiten Bereich soll Kenntnisse über das Adsorptionsvermögen der AHKs und den Einfluss des Aschegehalts gewonnen werden. Dazu wurde die aktivierte Kohle im Optimum durch einen Waschvorgang mit deionisiertem Wasser (DW) oder mit HCl demineralisiert und anschließend getrocknet. Sie wurden im Folgenden als AHK-DW und AHK-HCl bezeichnet. Die AHK im Optimum sowie die AHK-DW und AHK-HCl wurden getrennt voneinander zerkleinert und Adsorptionstests mit dem Farbstoff Methylenblau unterzogen. Mithilfe von Adsorptionsisothermen konnte das Adsorptionsvermögen der Kohlen abgeschätzt werden, wobei AHK-O und AHK-M sowie eine kommerzielle Aktivkohle (KAK) verglichen wurden. Ferner soll untersucht werden, inwiefern sich die Demineralisierung durch DW bzw. HCl auf das Adsorptionsvermögen auswirkt.

## 3.2 Materialien

### 3.2.1 Kohlen

Als Ausgangsmaterialien dienten die vom DBFZ gestellten Hydrokohlen HK-O (ohne Schwefelsäureeinsatz) und HK-M (mit Schwefelsäureeinsatz). In den folgenden Tabellen sind die Werte, die sich aus der Tieftemperatur-Stickstoffsorption ergaben (siehe Tab. 3.1) sowie die Asche- und Elementgehalte der Kohlen (siehe Tab. 3.2 und Tab. 3.3) gegenübergestellt.

Tabelle 3.1: Übersicht der Werte für die Hydrokohle aus der Tieftemperatur-Stickstoffsorption.

Kohlenbezeichnung	spez. fläche [m <sup>2</sup> /g]	Ober- men	spez. Porenvolu- men [cm <sup>3</sup> /g]	häufigste Poren- weite [nm]	mittlere Poren- weite [nm]
HK-O	11		0,091	2,7	38
HK-M	8		0,069	2,7	89

Tabelle 3.2: Asche- und Elementgehalte der Hydrokohlen.

Kohlenbezeichnung	Aschegehalt [%]	Massengehalt [mg/kg Trockensubstanz]			
		Fe	Cu	Ca	Zn
HK-O	45,2	71000	380	1100	1600
HK-M	38,6	29000	210	18000	410

Tabelle 3.3: Elementgehalte der Hydrokohlen.

Kohlenbezeichnung	Massengehalt [mg/kg Trockensubstanz]					
	Ni	Cr	Cd	Mn	Au	Pb
HK-O	33	14	1,2	43	3,6	14
HK-M	26	22	0,54	40	26	62

Die aus den Hydrokohlen entstandenen aktivierten Kohlen sollen in ihrem Optimum mit der kommerziellen Aktivkohle „Carbotech Typ DGC“ der Korngröße 0,1–0,4 mm verglichen werden. Die Daten aus der Tieftemperatur-Stickstoffsorption werden in Tab. 3.4 wiedergegeben.

Tabelle 3.4: Übersicht der Werte für die kommerzielle Aktivkohle aus der Tieftemperatur-Stickstoffsorption.

Kohlenbezeichnung	spez. fläche [m <sup>2</sup> /g]	Ober- men	spez. Porenvolu- men [cm <sup>3</sup> /g]	häufigste Poren- weite [nm]	mittlere Poren- weite [nm]
KAK	710		0,365	4,2	4,6

### 3.2.2 Chemikalien

Die in den experimentellen Versuchen eingesetzten Chemikalien werden unter Angabe ihres Verwendungszweckes im jeweiligen Prozessschritt in Tab. 3.5 aufgelistet.

Tabelle 3.5: Übersicht der verwendeten Chemikalien.

Chemikalien, ggf. Hersteller	Verwendungszweck	Prozessschritt
destilliertes Wasser	Waschflüssigkeit	Waschprozess
destilliertes Wasser	oxidierendes Gas	Stickstoffsorption
Helium (Reinheit: 99,999 %)	Bestimmung Totvolumen	Stickstoffsorption
Kaliumchlorid KCl	Matrixmodifier	AAS
Königswasser	aufschließende Säure	Säureaufschluss
Lanthanchlorid LaCl <sub>3</sub>	Matrixmodifier	AAS
Methylenblau C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S · xH <sub>2</sub> O (x = 2–3)	Adsorptiv	Adsorptionstest
Salzsäure 0,1 M	Waschflüssigkeit	Waschprozess
Schwefelsäure 1 M	Klärschlammbehandlung	HTC
Stickstoff (Reinheit: 99,999 %)	Adsorptiv	Stickstoffsorption
Stickstoff (Reinheit: 99,999 %)	Inertgas	Aktivierung

### 3.2.3 Laborgeräte

Die verwendeten Laborgeräte sowie ihre Produktbezeichnung und ihr Hersteller werden in Tab. 3.6 angegeben.

Tabelle 3.6: Übersicht der verwendeten Laborgeräte.

Laborgerät	Hersteller
Adsorptionsvolumeter „Surfer“	Thermo Scientific
Atomspektrometer „contraAA 700“	Analytik Jena
Druckaufschlussbehälter „iPrep“	CEM
Differenzkalorimeter „DSC 25“	Mettler Toledo
Ionen-Chromatograph „Dionex ICS-1100“	Thermo Scientific
Labormikrowelle „Mars 6“	CEM
Muffelofen	Nabertherm
Präzisionswaage „AT261 DeltaRange“	Mettler Toledo
Rohrofen „F 40-200/13“	Carbolite GERO
Siebe (0,25 mm, 1 mm, 2 mm)	Retsch
Temperaturregler „EUROTHERM 3216“	GERO
TOC-Analysegerät „multi N/C 2000“	Analytik Jena
Trockenschrank „Heraeus“	Thermo Scientific
UV-VIS-Meter „SPECORD 50“	Analytik Jena
Volumenstrommessgerät „DK 800 PV“	Krohne
Waage „JL-200“	YMC
Wasserbad „Lauda M3“	Gemini BV

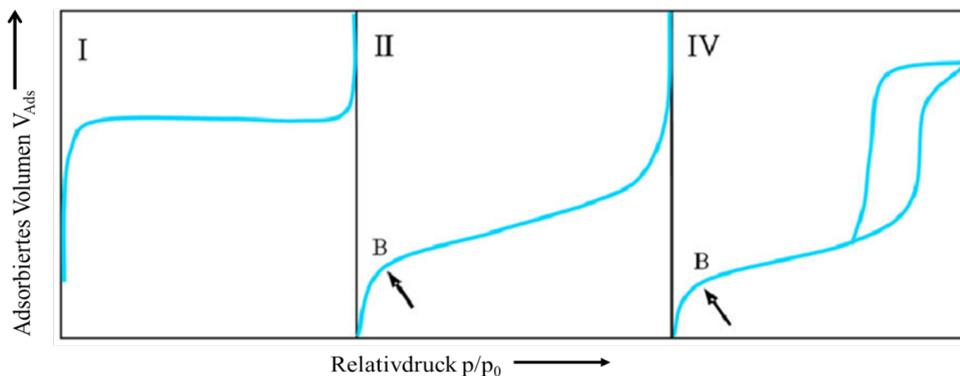
### 3.3 Messmethoden

#### 3.3.1 Tieftemperatur-Stickstoffsorption

##### Gassorptionsisothermen

Im Abschnitt 2.3.1 wurden die Adsorptionspotentiale der verschiedenen Porengrößen vorgestellt. Im Folgenden soll erläutert werden, inwiefern sich diese auf den Adsorptionsprozess und die Sorptionsisothermen auswirken.

Anders als in Makro- und Mesoporen, bei denen die Oberfläche mit dem Adsorbat bedeckt wird, findet die Adsorption in Mikroporen im Kern der Pore statt und wird in der Literatur als „micropore filling“ bezeichnet. Die Adsorption in Makroporen läuft in zwei Stufen ab. Zunächst bildet sich eine Monoschicht aus, bei der alle adsorbierten Moleküle im unmittelbaren Kontakt zu der Oberflächenschicht des Adsorbens stehen. Daraufhin werden weitere Molekülschichten, sogenannte Multischichten, adsorbiert, die die Adsorbensoberfläche nicht berühren. In Mesoporen laufen diese beiden Stufen ebenfalls ab. Durch die dicht stehenden Porenwände nähern sich auch die gegenüberliegenden Multilagene aneinander an und es kommt zur Porenkondensation. Hierbei kondensiert ein Gas zu einer flüssigkeitsähnlichen Phase bei einem Druck unterhalb seines Sättigungsdampfdrucks [42]. Gassorptionsisothermen stellen das adsorbierte Volumen  $V_{Ads}$  des Adsorptivs über dem Relativdruck  $p/p_0$  dar, wobei  $p$  dem Gasdruck und  $p_0$  dem Sättigungsdampfdruck entspricht.



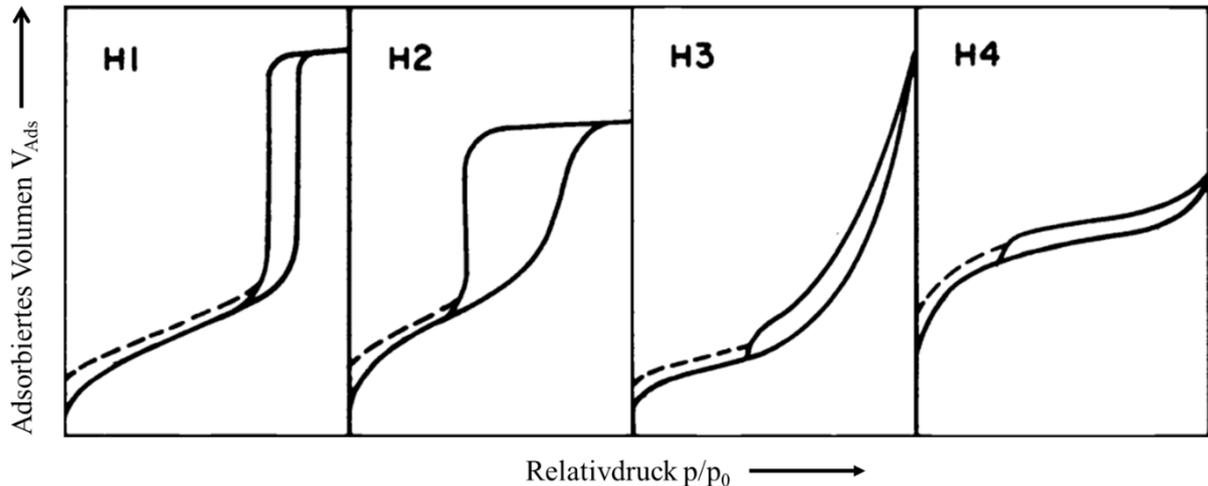
**Abbildung 3.2:** Gassorptionsisothermentypen nach der IUPAC [21].

Der Großteil aller aufgenommenen Gassorptionsisothermen kann in sechs verschiedene Typen eingeteilt werden [21]. Bei der Tieftemperatur-Stickstoffsorption sind Typ I, Typ II und Typ IV (siehe Abbildung 3.2) vorherrschend [43].

Isothermen des Typs I treten bei mikroporösen Materialien auf. Die Mikroporen werden aufgrund der energetischen Begünstigung bereits im niedrigen Relativdruckbereich vollständig mit Stickstoff gefüllt. Charakteristisch ist das lange, zur  $p/p_0$ -Achse parallel verlaufende, Plateau. Im Bereich nahe  $p/p_0 = 1$  kann das Vorhandensein von Makroporen zu einem starken Anstieg der Isotherme führen [21], [24].

Typ II-Isothermen kommen üblicherweise bei nicht- oder makroporösen Substanzen vor. Punkt B kennzeichnet, wann die Bedeckung der Monoschicht vollendet ist. Mit ansteigendem Druck werden weitere Multischichten adsorbiert [21].

Isothermen des Typs IV werden vorwiegend bei mesoporösen Adsorbenten beobachtet und ähneln im niedrigen Relativdruckbereich dem Typ II. Bei fortschreitendem Druck tritt eine charakteristische Hystereschleife auf, die durch die Porenkondensation in Mesoporen ab Porendurchmessern von etwa 4 nm hervorgerufen wird [21], [42].



**Abbildung 3.3:** Hysteresetypen nach der IUPAC [21].

Hysteresen entstehen durch eine Verzögerung bei der Desorption in Mesoporen. An den Porenöffnungen bildet sich durch die Druckerniedrigung ein halbkugelförmiger Miniskus. Erst wenn ein bestimmter kritischer Radius erreicht ist, kann das Adsorbat aus der Pore entweichen. Adsorptions- und Desorptionsast sind ab diesem Punkt deckungsgleich [24].

Es sind vier verschiedene Hysteresetypen bekannt (siehe Abbildung 3.3), welche Aufschluss auf die vorherrschende Porenstruktur geben. Hysteresen vom Typ H1 treten häufig bei porösen Materialien mit gleichförmigen Zylinderporen auf. Typ H2 kommt in Materialien vor, deren Poren ein dreidimensionales Gerüst aufspannen oder deren Poren enge Öffnungen aufweisen, so wie es bei Flaschenhalsporen der Fall ist. Hysteresen des Typs H3 kommen im Gegensatz zu den anderen Typen nicht in mesoporösen, sondern in makro- bzw. unporösen Materialien vor und weisen auf Schlitzporen oder die Aggregation plättchenartiger Partikel hin. Ähnlich ist es bei Hysteresen vom Typ H4, die bei Materialien mit schlitzförmigen Mikro- und Mesoporen auftreten [44], [24].

### Auswertemethoden

Aus der aufgenommenen Isotherme können über verschiedene mathematische Modelle die textuellen Eigenschaften des untersuchten Materials bestimmt werden. Tab. 3.7 zeigt eine Übersicht der verwendeten Auswertemethoden.

Tabelle 3.7: Übersicht der Auswertemethoden der Tieftemperatur-Stickstoffsorption.

Kennwert	Formelzeichen	Auswertemethode
spezifische Oberfläche	$A_{BET}$	BET-Verfahren
spezifisches Porenvolumen	$V_P$	Gurvich-Regel
häufigste Porenweite	$d_{p,max.}$	BJH-Verfahren
mittlere Porenweite	$d_{p,mitt.}$	BJH-Verfahren

**Spezifische Oberfläche:** Die spezifische Oberfläche eines porösen Materials kann mithilfe des nach Brunauer, Emmett und Teller [45] entwickelten und benannten BET-Verfahrens bestimmt werden. Der Anwendungsbereich des Verfahrens beschränkt sich laut der DIN-Norm DIN ISO 9477 aus dem Jahr 2014 auf meso-, makro- und unporöse Feststoffe. Das entspricht den beiden Sorptionsisothermen-Typen II und IV. Wesentlich für das Verfahren sind der Punkt B, an dem sich eine vollständige Monoschicht gebildet hat, sowie der nachfolgende lineare Bereich. Mithilfe der BET-Gleichung kann daraus die spezifische Monoschichtmenge  $n_m$  berechnet werden. Die lineare Form der BET-Gleichung lautet:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (3.1)$$

Hierbei stellt  $C$  ein BET-Parameter und  $n_a$  die spezifische adsorbierte Stoffmenge dar. Wenn der Ausdruck  $(p/p_0)/[n_a(1 - p/p_0)]$  über den Relativdruck  $p/p_0$  aufgetragen wird, ergibt sich im Relativdruckbereich zwischen 0,05 und 0,3 eine Gerade  $y = a + bx$ . Der Ordinatenabschnitt  $a$  und die Steigung  $b$  können mittels linearer Regression berechnet werden. Für die spezifische Monoschichtmenge entsteht daraus folgende Gleichung:

$$n_m = \frac{1}{a + b} \quad (3.2)$$

Die spezifische Oberfläche  $A_{BET}$  lässt sich aus der spezifischen Monoschichtmenge  $n_m$ , der Avogadro-Konstante  $L$  und dem molekularen Flächenbedarf des verwendeten Adsorptivs (für Stickstoff bei 77,3 K wird  $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$  empfohlen) ermitteln.

$$A_{BET} = n_m \cdot L \cdot a_m = 9,76 \cdot 10^4 \frac{\text{m}^2}{\text{mol}} \cdot n_m \quad (3.3)$$

**Spezifisches Porenvolumen:** Wenn die auszuwertende Sorptionsisotherme im Sättigungsbereich ein ausgeprägtes Plateau besitzt, kann das spezifische Porenvolumen mit der Gurvich-Regel [42] bestimmt werden. Diese Regel beruht auf der Annahme, dass bei einem Relativdruck  $p/p_0 > 0,95$  das gesamte Porennetzwerk mit dem Kondensat des Adsorptivs gefüllt ist. Zu beachten ist, dass eine Umrechnung vom auf Standardbedingungen (STP) korrigierten ad-

sorbierten spezifischen Gasvolumen  $V_{Ads}$  in das spezifische Flüssigvolumen  $V_P$  des Adsorptivs (in diesem Fall Stickstoff) nötig ist.

$$V_P = \frac{m_{Ads}}{\rho_{N_2(l)}} = \frac{V_{Ads} \cdot M_{N_2} \cdot p_{STP}}{\rho_{N_2(l)} \cdot R \cdot T_{STP}} = 1,547 \cdot 10^{-3} \cdot V_{Ads} \quad (3.4)$$

Dabei entspricht  $m_{Ads}$  der adsorbierten Masse,  $\rho_{N_2(l)}$  der Dichte von flüssigem Stickstoff,  $M_{N_2}$  der molaren Masse des adsorbierten Gases,  $p_{STP}$  und  $T_{STP}$  dem Luftdruck und der Temperatur bei Standardbedingungen und  $R$  der Gaskonstanten [24].

**Mittlerer Porendurchmesser:** Zur Bestimmung des mittleren Porendurchmessers haben Barrett, Joyner und Halenda (BJH) [46] eine Methode entwickelt, die auf der Kelvin-Gleichung aufbaut:

$$r_K = -\frac{2\sigma \cdot V_l \cdot \cos\theta}{RT \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (3.5)$$

Für Stickstoff bei 77 K ergibt das:

$$r_K = -\frac{0,9573}{\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \text{ nm} \quad (3.6)$$

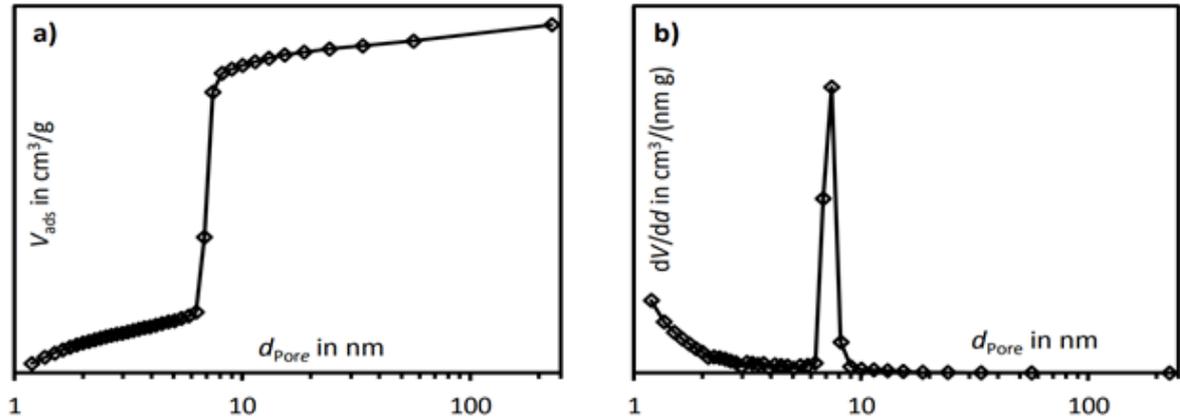
Hierbei entspricht  $\sigma$  der Oberflächenspannung,  $V_l$  dem molaren Volumen der kondensierenden Flüssigkeit,  $\theta$  dem Kontaktwinkel, der für Stickstoff als  $0^\circ$  angenommen wird und  $r_K$  dem Kelvin- bzw. Krümmungsradius. Letzterer steht bei Zylinderporen im folgenden Zusammenhang mit dem Porendurchmesser:

$$d_P = 2(r_K + t) \quad (3.7)$$

Der Korrekturfaktor  $t$  steht für die Dicke der an den Porenwänden adsorbierten Schichten. Dieser ist vom Relativdruck und vom Probenmaterial abhängig. Die Gleichung für  $t$  kann mithilfe einer Stickstoff-Sorptionsisotherme eines chemisch ähnlichen, unporösen Materials bestimmt werden. Ist das nicht möglich, kann eine empirische Gleichung von de Boer et al. Verwendung finden. Sie wurde aus Messungen an unporösen, oxidischen Oberflächen abgeleitet [DIN 66134]:

$$t = 0,1 \cdot \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - 0,4343 \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)}} \text{ nm} \quad (3.8)$$

Damit ist es möglich, jedem  $p/p_0$ -Wert der aufgenommenen Sorptionsisotherme einem Wert für  $d_P$  zuzuordnen. Das spezifische Volumen kann nun über der Porenweite aufgetragen werden. Durch eine Ableitung entsteht eine Porengrößenverteilungsfunktion (siehe Abb. 3.4) aus welcher der „Schwerpunkt“, also die mittlere Porenweite, und die häufigste Porenweite bestimmt werden kann [24].



**Abbildung 3.4:** a) Auftragung des adsorbierten Volumens gegen die Porenweite und b) die abgeleitete Porenweitenverteilung [24].

### 3.3.2 DSC

Die dynamische Differenzkalorimetrie kann Auskunft über die Umwandlungswärmen, Reaktionswärmen, die Reinheit eutektischer Systeme und die spezifischen Wärmekapazitäten geben. Für das Verfahren werden die zu analysierende Probe und eine Referenzprobe symmetrisch in einem Ofen angeordnet und mit konstanter Heizrate erwärmt. Dabei treten unterschiedliche Wärmeströme in Probe und Referenzprobe auf, die zu einer Temperaturdifferenz führt. Diese wird über Temperaturfühler aufgenommen und in einem Diagramm über der Zeit bzw. der Ofentemperatur aufgetragen. [DIN 51007] Der von der Probe aufgenommene Reaktionswärmestrom  $\Phi_r$  ist im Idealzustand identisch zum vom Ofen in die Probe fließenden Wärmestrom  $\Phi_{OP}$ . Dieser ist über einen Proportionalitätskoeffizienten  $K$  mit der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  verbunden [47]:

$$\Phi_{OP} = \Phi_r = -K \cdot \Delta T \quad (3.9)$$

### 3.3.3 Adsorptionsmodelle

Zur Bestimmung des Adsorptionsvermögens der verschiedenen Kohlen sollten durch Adsorptionstests mit dem Farbstoff Methyleneblau Adsorptionisothermen aufgenommen werden. Diese wurden nach den Modellen von Freundlich und Langmuir ausgewertet.

Methyleneblau (MB) ist ein alkalischer, kationischer Farbstoff, d. h. es wird in wässriger Lösung ionisiert und erhält eine positive Ladung. MB und negative, saure, funktionelle Gruppen der Kohlenoberfläche haben daher eine anziehende Wirkung aufeinander. Die Menge des adsorbierten Farbstoffes in der Monoschicht kann Aufschluss über die zugängliche Oberfläche der Kohle geben [48]. Die Methyleneblaumoleküle sind etwa 1,6 nm lang und 0,84 nm breit [49] und können Poren bis zu einer Weite von 1,3 nm passieren [48]. Damit können sie als Indikator für

das Adsorptionsvermögen der Kohlen im Mikro- und Mesoporenbereich dienen [1]. Sierra et. al. konnten eine starke und statistisch signifikante Korrelation zwischen der Adsorption mit MB und der spezifischen Oberfläche, dem spezifischen Gesamt- sowie Mesoporenvolumen und der Anwesenheit von Carbonylgruppen feststellen [1].

Die Menge des Adsorbats, die im Gleichgewicht an der Kohle adsorbiert wird,  $q_e$ , kann wie folgt berechnet werden:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V_L}{m_K} \quad (3.10)$$

Hierbei stellen  $C_0$  und  $C_e$  die Konzentration des Adsorptivs am Anfang bzw. im Gleichgewicht,  $V_L$  das Lösungsvolumen und  $m_K$  die Masse der verwendeten Kohle dar.

Das **Modell nach Freundlich** wird durch eine empirische Gleichung beschrieben. Ihre Anwendung eignet sich für energetisch heterogene Oberflächen, denn es gestattet die mehrfache Belegung von Adsorptionsplätzen, also die Ausbildung von Multischichten. Die Freundlich-Isotherme wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (3.11)$$

Die Freundlich-Konstanten  $k_F$  und  $n_F$  deuten auf die Adsorptionskapazität des Adsorbens und die Intensität der Adsorption hin [50].

Das **Modell nach Langmuir** basiert auf der Annahme, dass die Oberfläche des Adsorbens energetisch homogen ist. Jeder Adsorptionsplatz besitzt die gleiche Wahrscheinlichkeit besetzt zu werden. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass sich maximal eine Monoschicht ausbilden kann. Die Adsorptionsisotherme nach den Vorstellungen von Langmuir lautet:

$$q_e = \frac{q_{mL} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (3.12)$$

Dabei stellt  $q_{mL}$  die maximale Adsorptionskapazität des Adsorbens und  $k_L$  die Gleichgewichtskonstante nach Langmuir dar [50].

## 3.4 Versuchsdurchführung

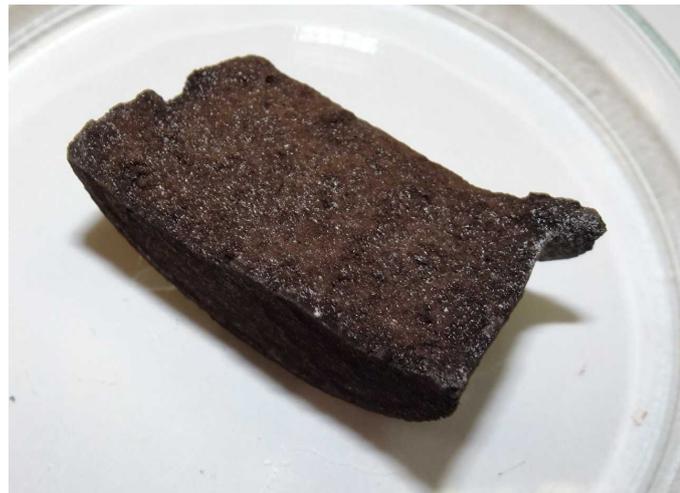
### 3.4.1 HTC

Die hydrothermale Karbonisierung wurde von dem „Deutschen Biomasseforschungszentrum gGmbH“ (DBFZ) in Leipzig durchgeführt. Als Ausgangsmaterial diente kommunaler Klärschlamm, der zuvor anaerob stabilisiert wurde. Hierbei wählte das DBFZ Proben mit möglichst hohem Phosphorgehalt aus. Probe 1 (uHK-O) wurde bei einer Temperatur von 180 °C,

einer Dauer von 30 min und keinen weiteren Hilfsstoffen hydrothermal karbonisiert. Sie wurde vorgetrocknet und unzerkleinert (siehe Abbildung 3.5a) an die Westsächsische Hochschule ausgehändigt. Im Kontrast dazu wurde für Probe 2 (uHK-M) 1 M Schwefelsäure zum Klärschlamm hinzugegeben, sodass diese vor der HTC zu 50 % aus Klärschlamm und zu 50 % aus 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bestand. Durch eine zweistündige hydrothermale Karbonisierung bei 180 °C und eine anschließende Filtrierung in einem Büchnertrichter entstand das in Abbildung 3.5b dargestellte Produkt.



(a) uHK-O



(b) uHK-M

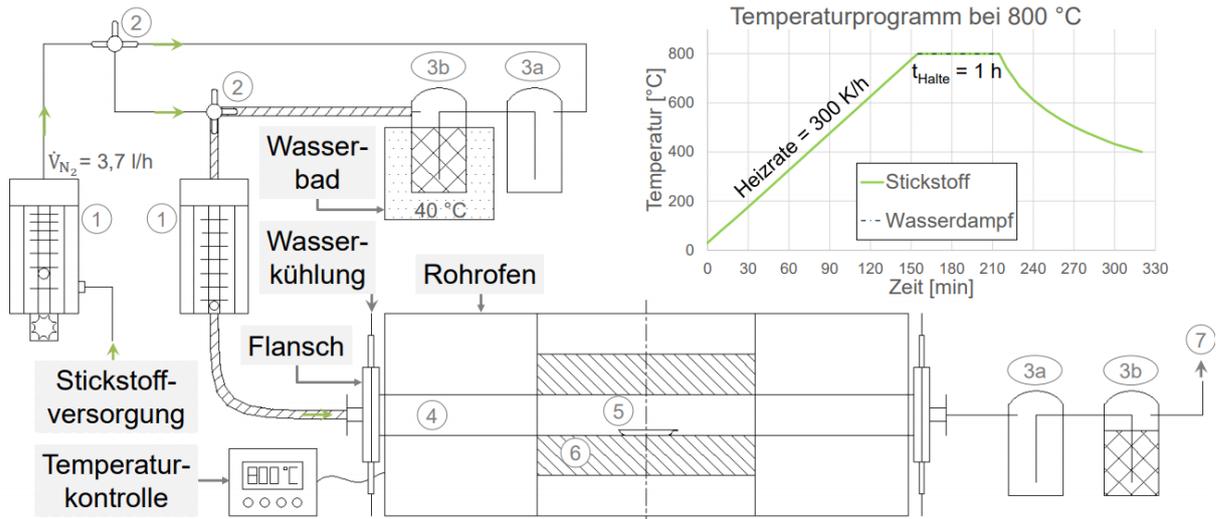
**Abbildung 3.5:** Unzerkleinerte, ungetrocknete Hydrokohlen.

### 3.4.2 Probenvorbereitung

Beide Proben wurden mithilfe eines Mörsers zerkleinert und anschließend gesiebt, sodass Körner mit einem Durchmesser zwischen 1 mm und 2 mm erzeugt werden konnten. Die Körner wurden in Keramiktiegel überführt und in einem Trockenschrank bei 105 °C bis zur Massekonstanz getrocknet und im Anschluss in einem Exsikkator abgekühlt.

### 3.4.3 Physikalische Aktivierung und Bestimmung des Abbrands

Die physikalische Aktivierung der Hydrokohlen fand in einem Rohofen der Firma „GERO Hochtemperaturöfen GmbH & CO.KG“ statt. Dieser verfügt über ein Keramikrohr und eine Heizzone. Eine Hydrokohlenmasse  $m_{HK}$  zwischen 0,5 und 2 g wird in ein zuvor gewogenes Keramikschiffchen ( $m_S$ ) eingewogen und in der Mitte der Heizzone des Ofens platziert. Anschließend wurden die beidseitigen Flansche zugeschraubt, sodass während der Aktivierung kein Sauerstoff in den Ofen gelangen kann. Um die Flansche aus Metall vor zu hohen Temperaturen zu schützen, erfolgte eine Kühlung durch Leitungswasser. Mithilfe eines mit dem Ofen verbundenen Temperaturkontrollgeräts können Temperaturprogramme erstellt werden. Ein Beispiel hierfür wird in Abbildung 3.6 in der oberen rechten Ecke dargestellt. Das Temperatur-



1. Volumenstrommessgerät, 2. Dreiwegeventil, 3. Waschflasche a) ungefüllt b) mit Deionat gefüllt, 4. Keramikrohr, 5. Keramikschißchen mit Probe, 6. Heizzone, 7. Abzug

**Abbildung 3.6:** Versuchsaufbau der Wasserdampfaktivierung [51].

programm lässt sich in drei Phasen aufteilen. In Phase eins wird der Ofen mit einer Heizrate von 300 K/h aufgeheizt. Dies entspricht der maximalen empfohlenen Heizrate für diesen Ofen. In der gesamten Zeit zwischen Einschalten und Abschalten des Ofens wird dieser über eine Druckgasflasche mit Stickstoff versorgt. Die Menge des durchströmenden Stickstoffs wird an einem Schwebekörper-Durchflussmessgerät der Firma „KROHNE Messtechnik GmbH“ eingestellt und wurde für alle Durchgänge auf vier Skalenteile festgelegt. Das entspricht einem Stickstoff-Volumenstrom von etwa 3,7 l/h. Die nachgeschaltete gefüllte Waschflasche dient vor allem der Kontrolle, ob das System dicht ist. Sobald die gewünschte Aktivierungstemperatur erreicht ist, beginnt der zweite Bereich des Temperaturprogramms: die Haltezeit. Sie variiert zwischen einer und fünf Stunden. Die Dreiwegeventile müssen umgestellt werden, sodass nun ein Gemisch aus Stickstoff und Wasserdampf durch den Ofen strömt und die Kohle aktiviert werden kann. Der Wasserdampf wurde mithilfe eines Wasserbades (40 °C) erzeugt. Letztendlich wird der Ofen in der dritten Phase unter trockenem Stickstoffstrom abgekühlt. Nach dem Erreichen einer Temperatur von etwa 400 °C wurde das Kühlwasser, der Stickstoffstrom und der Abzug abgeschaltet. Die ungefüllten Waschflaschen fungieren als Sicherheitsflaschen. Sie verhindern, dass Flüssigkeiten aus den gefüllten Waschflaschen in den Ofen oder in die Stickstoffdruckgasflasche zurücksteigen. Die aktivierte Probe kühlt über Nacht im Ofen ab und wird im Anschluss mit dem Keramikschißchen  $m_{AHK+S}$  gewogen und in beschriftete Behälter überführt. Aus den Ein- und Auswaagen vor und nach der Aktivierung kann über die Gleichung 3.13 der Abbrand  $BO$  bestimmt werden.

$$BO = \left( 1 - \frac{m_{AHK+S} - m_S}{m_{HK}} \right) \cdot 100 \% \quad (3.13)$$

### 3.4.4 Tieftemperatur-Stickstoffsorption



**Abbildung 3.7:** Versuchsaufbau der Stickstoffsorption.

Die Aufnahme der Gassorptionsisothermen erfolgte am „Surfer“ des Herstellers „Thermo Scientific“ (siehe Abbildung 3.7) und nach dem statisch-volumetrischen Verfahren, welches in der DIN ISO 9277 beschrieben wird. Der Adsorptionsast wird in einem Druckbereich  $p/p_0 = 0,02 \dots 1$  mit etwa 45 Punkten und der Desorptionsast mit etwa 40 Punkten zwischen  $p/p_0 = 0,996 \dots 0,19$  aufgenommen. Zur Vorbereitung wurden etwa 0,15–0,20 g Kohle in eine Bürette, deren Gewicht bekannt ist, eingewogen. Diese wurde in einer Wärmetasche platziert und an zwei Pumpen angeschlossen, welche die Bürette bis zu einem Druck von  $10^{-6}$  Torr (ca.  $1,3 \cdot 10^{-9}$  bar) evakuieren. Im evakuierten Zustand wurde die Probe mit 10 K/min bis 110 °C erwärmt und 120 min bei der Zieltemperatur gehalten. Nach Ablauf des Heizprogramms wurde die Probe mit der Bürette am Surfer installiert und die Leitungen evakuiert. Ein mit flüssigem Stickstoff ( $T = 77$  K) gefülltes Dewar-Gefäß wurde an der dafür vorgesehenen Stelle platziert und die Kabinettür geschlossen. Nach dem Starten der Messung fährt das Dewargefäß automatisch herauf und herunter. Ist das Programm beendet, wird die Bürette samt Probe erneut gewogen, die Masse der getrockneten Probe berechnet und in die Software eingetragen. Die Bestimmung des Totvolumens findet nach der Aufnahme der Isotherme statt. Die Probenvorbereitung ist bis auf die kürzere Haltedauer von 60 min identisch. Als Analysegas wird Helium verwendet. Die Ergebnisse aus der Aufnahme der Isotherme und des Totvolumens werden mit-

einander verrechnet und - wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben – ausgewertet. Der Linearitätsbereich zur Berechnung von  $A_{BET}$  wurde auf  $p/p_0 = 0,05...0,3$  festgelegt und  $V_P$  wurde bei  $p/p_0 = 0,99$  bestimmt.

### 3.4.5 Veraschung

Zur Bestimmung des Glührückstandes und Aschegehalts wurden für HK-O und VHK-M jeweils dreimal 8–10 g der getrockneten Hydrokohlen  $m_{HK}$  in Keramiktiegel eingewogen, deren Massen  $m_T$  zuvor bestimmt wurden. Die sechs Proben wurden im Muffelofen mit einer Heizrate von 10 K/min auf eine Temperatur von 550 °C erwärmt und drei Stunden lang verglüht. Danach wurden die Tiegel mit den Glühresten aus dem Ofen genommen und etwa zehn Minuten auf Keramikplatten abgekühlt, bevor sie in einen Exsikkator gestellt wurden. Nach dem Temperatúrausgleich konnten die Tiegel mit den Glühresten  $m_{GR+T}$  mit einer Genauigkeit von 1 mg gewogen werden. Die darauffolgende Veraschung lief – abgesehen von der veränderten Haltetemperatur von 815 °C – analog zum Verglühen der Probe ab. Die Formeln zur Bestimmung des Glührückstandes  $w_R$  und des Aschegehalts  $A(an)$  sind in den Gleichungen 3.14 und 3.15 angegeben [DIN EN 15935; DIN 51719].

$$w_R = \frac{m_{GR+T} - m_T}{m_{HK}} \cdot 100 \% \quad (3.14)$$

$$A(an) = \frac{m_{Asche+T} - m_T}{m_{HK}} \cdot 100 \% \quad (3.15)$$

### 3.4.6 Säureaufschluss und AAS

Der Mikrowellen-Druckaufschluss wurde im Aufschlussgerät „Mars 6“ des Herstellers „CEM“ durchgeführt. In sechs „iPREP“-Aufschlussbehälter wurden je ca. 0,5 g Probenmaterial auf 0,1 mg genau eingewogen und 20 ml Königswasser (15 ml 32 %-ige HCl-Lösung + 5 ml 64 %-ige HNO<sub>3</sub>-Lösung) hinzugegeben. Das Gemisch wurde anschließend leicht geschwenkt und 15 Minuten in Ruhe stehen gelassen. Nach der Wartezeit wurde der Druckaufschlussbehälter nach den Herstellerangaben zusammengebaut und im Trägergestell befestigt. Die Aufschlussgefäße mussten nun wechselseitig auf dem Drehteller befestigt werden, sodass eine Unwucht vermieden werden konnte. Das eingestellte Temperaturprogramm lief in zwei Stufen ab. In der ersten Stufe wurden die Proben mit einer Rate von 8 K/min auf 200 °C erwärmt und 15 min lang bei dieser Temperatur gehalten. Für die zweite Stufe wurde die Temperatur mit einer Heizrate von 4 K/min auf 220 °C erhöht und 10 min lang gehalten. Die Proben wurden dann automatisch auf 70 °C heruntergekühlt.

Zur Vorbereitung der Überführung wurden jeweils 1 ml 10 %-ige KCl-Lösung und 1 ml 10 %-ige LaCl<sub>3</sub>-Lösung in sechs Messkolben (100 ml) pipettiert. Die abgekühlten Proben wurden unter dem Abzug mithilfe eines am Drehschlüssel befestigten Hebels geöffnet und über einen Trichter mit Filterpapier in die Messkolben überführt. Die Filtrerrückstände und Aufschlussge-

fäße inklusive Deckel wurden mehrfach mit einer HCl-Lösung (1 Ma-%) nachgespült und der Messkolben mit dieser bis zum Eichstrich aufgefüllt.

Es folgte eine Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie am Gerät „contrAA 700“ des Herstellers „Analytik Jena GmbH“. Die aufgeschlossenen Proben sollten auf die in Tabelle A.7 aufgeführten Elemente untersucht werden. Die Auswahl fiel auf diese Elemente aufgrund ihres häufigen Vorkommens in Klärschlamm. Für die Messungen wurden die aufgeschlossenen Proben gegebenenfalls verdünnt und in Messzylinder (50 ml) gefüllt, die auf einen im AAS-Gerät integrierten Drehteller gestellt wurden. Zunächst werden Art, Position auf dem Drehteller und die zu untersuchenden Elemente der Proben in das Messgerät einprogrammiert. Daraufhin entnimmt das Gerät automatisch einen Teil der Proben und sprüht sie in eine 55 mm breite Luft-Acetylen-Flamme, in welcher sie atomisiert wird. Als Lichtquelle diente ein Kontinuumstrahler.

#### 3.4.7 DSC

Etwa 3 mg der zu untersuchenden Probe wurden in einen 40  $\mu$ l Aluminiumtiegel eingewogen. Dieser wurde ohne Deckel in die dafür vorgesehene Stelle im Kalorimeter „Mettler DSC 25“ eingesetzt. Die Masse der Probe wurde in die dazugehörige Software „STAR<sup>e</sup>“ eingepflegt. Anschließend wurde der Ofen mit einer Heizrate von 10 K/min gestartet und bis 600 °C aufgeheizt. Aus der resultierenden Messkurve konnte durch numerische Integration die Enthalpie H ermittelt werden. Die Integralgrenzen wurden manuell ausgewählt.

#### 3.4.8 Waschprozess und Analyse des Waschwassers

Eine abgewogene Masse AHK wurde bei Raumtemperatur (ca. 22 °C) im Erlenmeyerkolben mit je 10 ml deionisiertem Wasser (DW) und 1 M HCl auf einem Kreisschüttler für 24 h bei 200 rpm gewaschen. Anschließend wurde die Suspension mit Filterpapier (Rückhalt: 4–7  $\mu$ m) gefiltert. In einem zweiten Waschgang wurden die Filtrerrückstände mit 25 ml DW gewaschen. Das Filtrat der beiden Waschgänge wurde im selben Gefäß aufgefangen und für anschließende Analysen aufbewahrt. Die Filtrerrückstände wurden ein weiteres Mal gewaschen, bis das durchfließende Filtrat einen neutralen pH-Bereich (pH = 6–8) erreichte, und später im Trockenschrank bei 110 °C bis zur Massekonstanz getrocknet. Die entstandenen Zwischenprodukte werden im Folgenden als AHK-DW und AHK-HCl bezeichnet.

Die Analyse des Waschwassers umfasste die Bestimmung des gesamten organischen und anorganischen Kohlenstoffs (TOC und TIC) sowie die Bestimmung der Konzentrationen von Na, Ca, K und Mg. Das WW wurde für diese Zwecke mit einem Membranfilter (Rückhalt: 0,45  $\mu$ m) filtriert und verdünnt. Von den Messlösungen wurden anschließend 500  $\mu$ l in das TOC/TIC-Analysegerät und 5 ml in den Kationen-Ionenchromatograph gespritzt.

### 3.4.9 Adsorptionstest

Von der zu untersuchenden Probe wurden ca. 60 mg abgewogen, zerkleinert und auf die Zielkorngröße von  $< 250 \mu\text{m}$  abgeseibt. Davon wurden jeweils  $(7 \pm 0,05)$  mg in sechs 100 ml Erlenmeyerkolben überführt, in welchem zuvor einige Milliliter DW vorgelegt wurden, mehrmals mit DW nachgespült und bis zur Volumenmarkierung aufgefüllt. Zuvor wurde eine Methylenblau-Lösung ( $C_0 = 10 \text{ mg/l}$ ) hergestellt, von welcher 15–25 ml in die - mit den Kohlen befüllten - Erlenmeyerkolben pipettiert wurden. Die Erlenmeyerkolben wurden jeweils mit einem Rührfisch ausgestattet und mittig auf Magnetrührern platziert, welche die Lösungen bei etwa 200 rpm und für 72 h rührten.

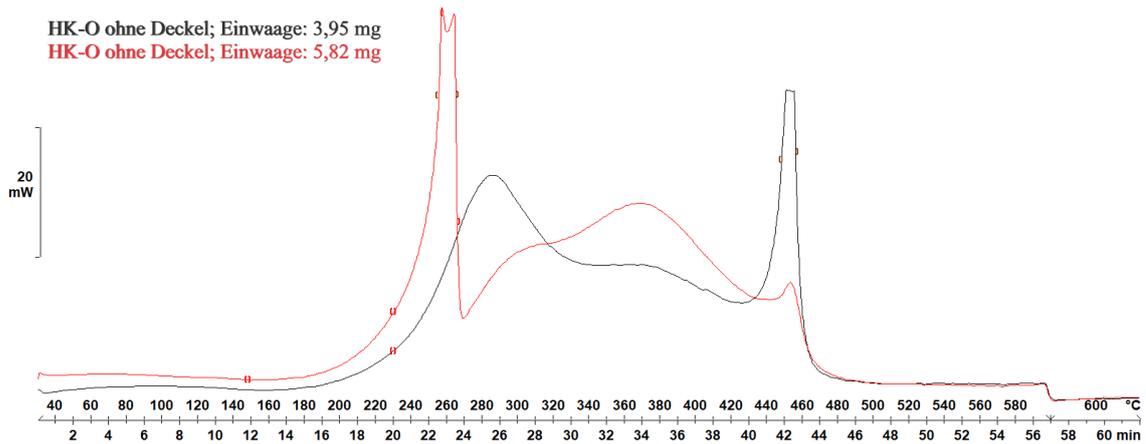
Anschließend wurde die Extinktion der Lösungen im Gleichgewicht durch die UV-VIS-Spektrometrie am Gerät „SPECORD 50“ des Herstellers „Analytik Jena GmbH“ bestimmt. Hierfür wurde eine Wellenlänge  $\lambda$  von 665 nm festgelegt und eine Küvette mit 1 cm Schichtdicke genutzt. Die Lösungen wurden über  $0,45 \mu\text{m}$  Membranfilter filtriert und gegebenenfalls verdünnt.

Für die KAK wurde eine Ausgangskonzentration der MB-Lösung von 100 mg/l gewählt.

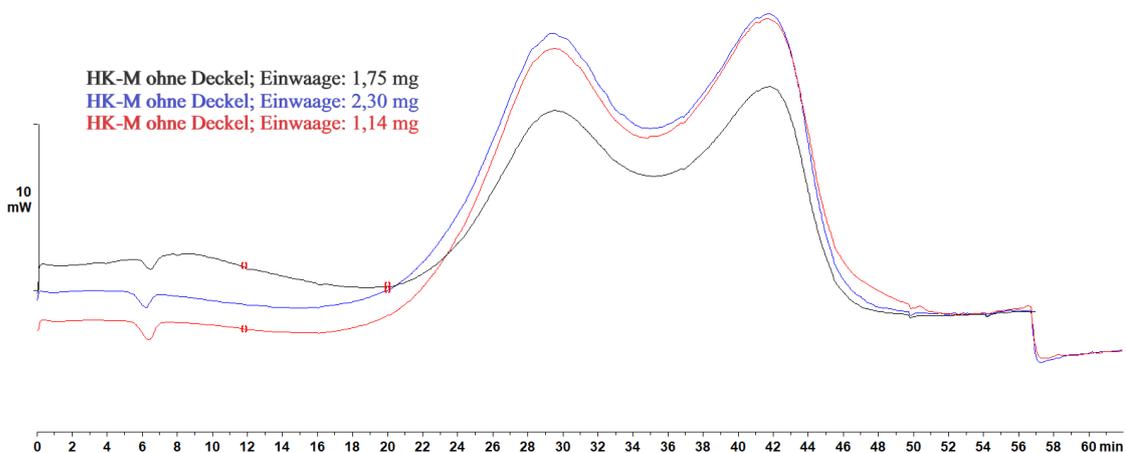
## 4 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

### 4.1 Homogenität

Einen Einblick über die Homogenität der Proben geben die Ergebnisse der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie. In den Abbildungen 4.1a bzw. 4.1b wird der aufgenommene Reaktionswärmestrom über die Ofentemperatur für die Ausgangsstoffe HK-O bzw. HK-M dargestellt.



(a) HK-O



(b) HK-M. Die entsprechende Temperaturskala ist identisch zu 4.1a.

**Abbildung 4.1:** DSC-Messungen der Hydrokohlen.

Während die beiden Proben der HK-M sehr gleichmäßige Wärmestromverteilungen aufweisen, unterscheiden sich die Positionen und Ausprägungen der Peaks der Proben der HK-O deutlich voneinander. Dies deutet darauf hin, dass das Ausgangsmaterial HK-M über eine annähernd homogene und HK-O über eine heterogene Zusammensetzung verfügt.

## 4.2 Einfluss der Aktivierungstemperatur und -zeit

Die Materialien AHK-O und AHK-M wurden für verschiedene Aktivierungsbedingungen auf ihre textuellen Eigenschaften untersucht. In diesem Kapitel sollen die Wirkung von Aktivierungstemperatur und -zeit und ggf. Abbrand auf die spezifische Oberfläche, das spezifische Porenvolumen, die Porenweitenverteilung und den Abbrand betrachtet werden. Im Allgemeinen ist zu erwarten, dass AHK-Ms eine höhere Porosität ausbilden können. Sie besitzen weniger Anorganik, insbesondere vom als Inhibitor bekanntem Phosphor, und außerdem mehr anorganische Bestandteile, die wie Katalysatoren wirken.

Tabelle 4.1: Übersicht der textuellen Eigenschaften von AHK-O.

$T_A, t_A$ [°C,h]	$BO_{Ges}$ [%]	$BO_{Org}$ [%]	$A_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$A_{BET}^*$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_P$ [cm <sup>3</sup> /g]	$d_{P,max.}$ [nm]	$d_{P,mitt.}$ [nm]
700/1	41,4	75,6	32	19	0,135	3,8	37
800/1	44,2	80,7	106	59	0,212	3,9	19
800/2	48,4	88,4	107	47	0,240	3,9	20
900/1	50,1	91,4	90	45	0,238	3,8	29
900/2	50,2	91,6	86	43	0,264	3,6	33
1000/1	50,5	92,1	116	58	0,230	3,9	27

Tabelle 4.2: Übersicht der textuellen Eigenschaften von AHK-M.

$T_A, t_A$ [°C,h]	$BO_{Ges}$ [%]	$BO_{Org}$ [%]	$A_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$A_{BET}^*$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_P$ [cm <sup>3</sup> /g]	$d_{P,max.}$ [nm]	$d_{P,mitt.}$ [nm]
700/1	44,3	72	46	25	0,138	4,0	50
800/1	51,4	84	96	46	0,170	3,9	43
800/2	54	88	147	73	0,200	4,0	25
800/3	53,0	86	153	72	0,208	4,0	71
800/5	56,1	91	165	72	0,220	3,9	28
900/1	61,0	99	184	72	0,259	3,8	67
900/2	59,1	96	173	71	0,256	3,8	41
1000/1	60,2	98	177	70	0,254	3,8	32
1000/2	66,0 <sup>b</sup>	107 <sup>b</sup>	146	50	0,247	3,6	60
1100/1	64,6 <sup>b</sup>	105 <sup>b</sup>	217	77	0,276	3,8	37

Anmerkung: *b* = übersteigt den theoretisch möglichen Abbrand

Zur besseren Einschätzung der Streuung wurden für sechs Proben von AHK-M mit der Aktivierungstemperatur von 800 °C und der Haltezeit von einer Stunde (AHK-M-800/1) der arithmetische Mittelwert  $\bar{x}$ , die Standardabweichung  $s$  und der Variationskoeffizient VK bestimmt. Im Folgenden wird sich bei AHK-M-800/1 jedoch nicht auf die Mittelwerte bezogen, sondern auf die Werte der Kohle, die - mit Augenmerk auf die spezifische Oberfläche - den Mittelwerten am nächsten kommt. Auf die Ergebnisse der Streuversuche in Tab. 4.3 und die in den Tab. 4.1 und

4.2 aufgelisteten Werte der textuellen Eigenschaften wird in den folgenden Unterabschnitten eingegangen.

Tabelle 4.3: Streuung von AHK-M-800/1.

Kennwert	$BO_{Ges}$ [%]	$A_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$A_{BET}^*$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_P$ [cm <sup>3</sup> /g]	$d_{P,max.}$ [nm]	$d_{P,mitt.}$ [nm]
$\bar{x}$	51,6	97,6	47,2	0,166	3,9	37,8
$s$	0,2	4,9	2,3	0,011	0,08	12,6
VK [%]	0,4	5,1	4,9	6,5	2,0	33,2

### Abbrand

In den zweiten und dritten Spalten der Tab. 4.1 und 4.2 sind die Abbrände bezogen auf die Gesamtkohle ( $BO_{Ges}$ ) und die Abbrände bezogen auf die Organik ( $BO_{Org}$ ) angegeben. Zur Berechnung von letzteren wurden die gemittelten Aschegehalte  $\bar{A}(an)$  der Kohlen zugrunde gelegt:

$$BO_{Org} = \frac{BO_{Ges}}{100\% - \bar{A}(an)} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

Die Abbrände steigen erwartungsgemäß mehrheitlich mit wachsender Aktivierungstemperatur und Haltezeit an. Die mit dem Buchstaben „b“ markierten Abbrände übersteigen die - unter Beachtung der gemittelten Aschegehalte von 45,2 % für HK-O und 38,6 % für HK-M – maximal theoretisch möglichen Abbrände. Dies lässt vermuten, dass bei hohen Temperaturen nicht nur die Organik, sondern auch ein Teil der anorganischen Bestandteile abbrennt. Weiterhin fällt auf, dass die AHK-Ms bei gleichen Aktivierungsbedingungen zumeist höhere Abbrände aufweisen als die AHK-Os. Das liegt wahrscheinlich darin begründet, dass AHK-Ms im Durchschnitt mehr Kohlenstoff enthalten. Diese Vermutung wird von den Werten in Tabelle 4.4 gestützt. Sie zeigen auf, dass die Enthalpien H des verbrennenden Kohlenstoffs für AHK-Ms trotz höherem Abbrand größer sind als die der AHK-Os.

Tabelle 4.4: Enthalpien H des verbrennenden Kohlenstoffs.

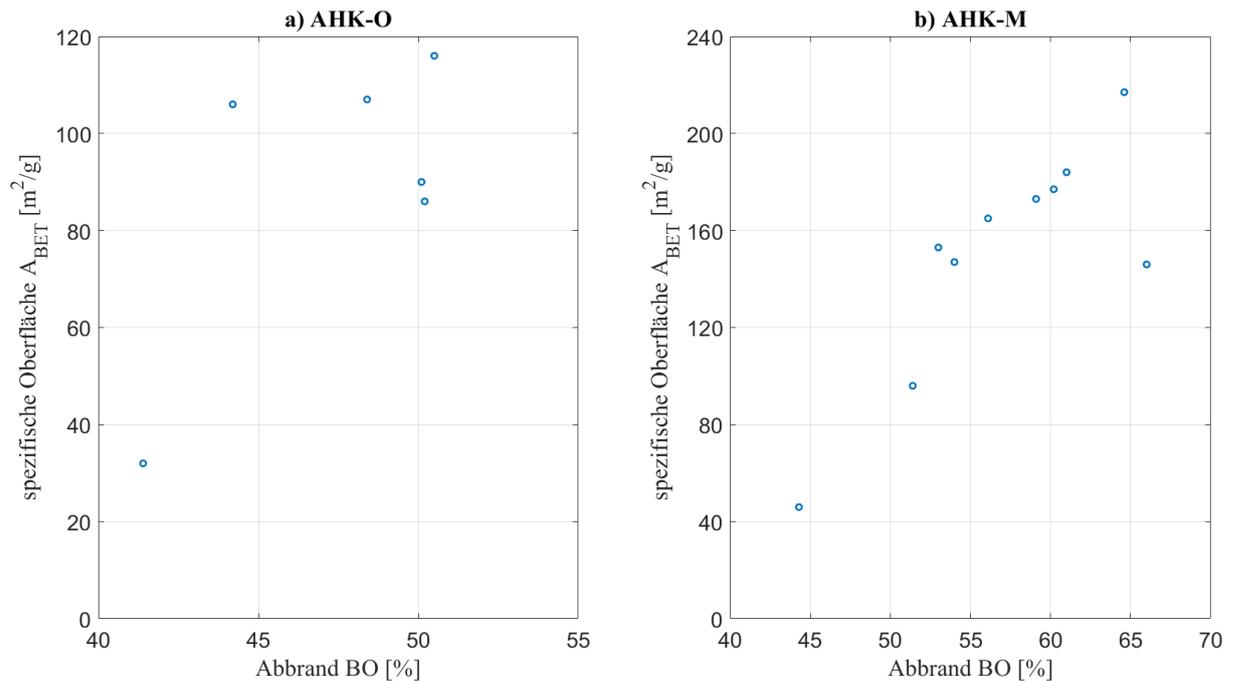
Kohlenbezeichnung	600/1		800/1		1000/1	
	$H$ [kJ/g]	$BO_{Ges}$ [%]	$H$ [kJ/g]	$BO_{Ges}$ [%]	$H$ [kJ/g]	$BO_{Ges}$ [%]
AHK-O	5,1	38,5	4,3	45,0	3,5	49,8
AHK-M	6,9	40,1	5,6	50,2	5,4	58,8

Wann immer in den nächsten Abschnitten von dem Abbrand die Rede ist, wird sich – wenn nicht anders deklariert - auf  $BO_{Ges}$  bezogen. Die Werte von  $BO_{Ges}$  sind mit einem Variationskoeffizienten von 0,4 % (für AHK-M) recht präzise, wohingegen  $BO_{Org}$  durch den Bezug auf die mittleren Aschegehalte, insbesondere für harsche Aktivierungsbedingungen, eine schwierig

einzuschätzende Unsicherheit erhält.

### Spezifische Oberfläche

Die spezifischen Oberflächen profitieren vor allem von Mikroporen und kleinen Mesoporen, welche laut McEnaney bei gemäßigten Aktivierungsbedingungen/Abbränden ihr Maximum erreichen [28]. In Abb. 4.2 sind die spezifischen Oberflächen der AHKs in Abhängigkeit vom Abbrand dargestellt.



**Abbildung 4.2:** Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche  $A_{BET}$  vom Abbrand  $BO$ .

Die Werte der Tab. 4.1 und 4.2 zeigen für AHK-M bei einer Haltezeit von einer Stunde mit wachsender Temperatur eine steigende Tendenz auf. Während die spezifischen Oberflächen bei einer Erhöhung der Haltedauer für  $T_A = 800^\circ\text{C}$  deutlich steigen, sinken sie bei höheren Temperaturen bereits bei der Anhebung von  $t_A = 1\text{ h}$  auf  $2\text{ h}$  ab. Hier ist der Abbrand so weit fortgeschritten, dass kaum noch neue Mikroporen geöffnet werden können und die Poren stattdessen vorrangig aufgeweitet werden.

Für AHK-O weist  $A_{BET}$  zwischen  $T_A = 700^\circ\text{C}$  und  $T_A = 800^\circ\text{C}$  bei einer  $t_A = 1\text{ h}$  einen großen Sprung auf. Die großen Steigerungen von  $A_{BET}$  zwischen  $800/1$  und  $900/1$  sowie  $800/1$  und  $800/2$  bleiben jedoch aus. Dass bei fast gleichem Abbrand ein großer Unterschied zwischen den Werten von  $A_{BET}$  ermittelt wurde, liegt wahrscheinlich an der Heterogenität der Kohle.

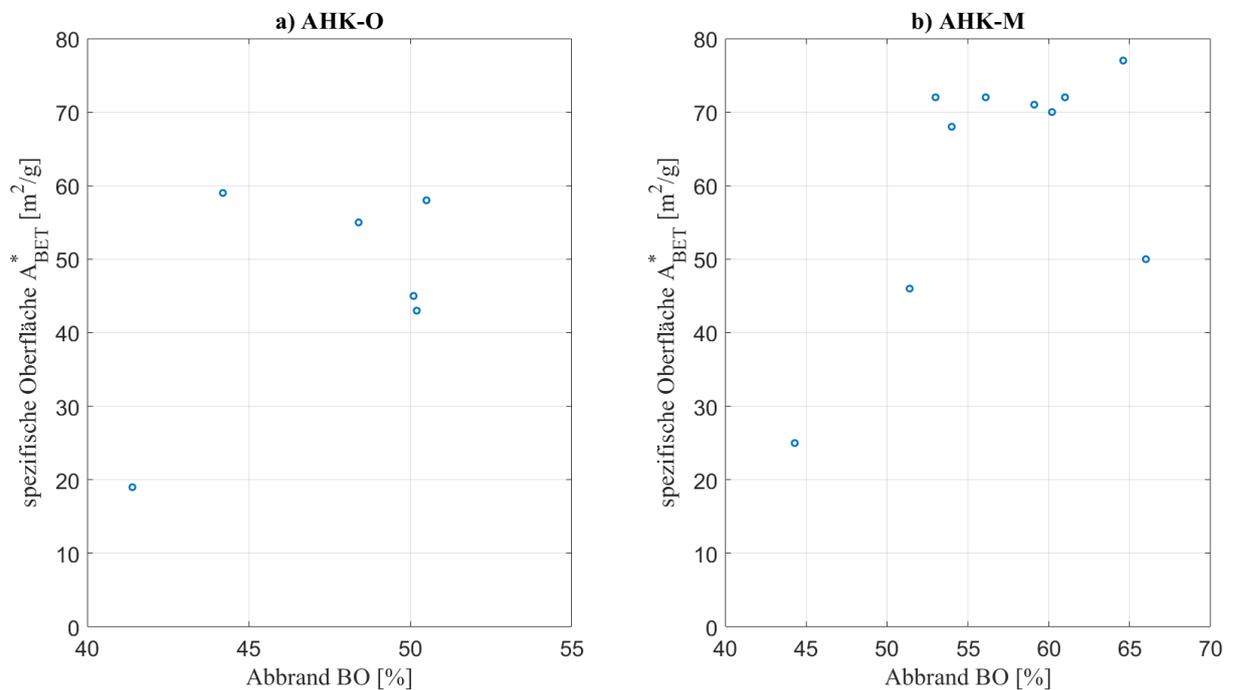
Andere Arbeiten wiesen für klärschlamm-basierte aktivierte Kohlen bei den Aktivierungsbedingungen von  $T_A = 800^\circ\text{C}$  und  $t_A = 1\text{ h}$ , jedoch anderen Aktivierungsagenzien, ähnliche Werte für die spezifische Oberfläche auf (siehe auch Tab. 4.9). So erreichten Kong et al. durch eine chemische Aktivierung mit KOH eine  $A_{BET} = 117\text{ m}^2/\text{g}$  und Sierra et al. durch eine  $\text{CO}_2$ -Aktivierung

eine  $A_{BET} = 113 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Um die Wirtschaftlichkeit der Kohlen besser beurteilen zu können, sollten nicht nur die bloßen spezifischen Oberflächen betrachtet werden. Von Interesse ist vor allem, welche Oberfläche in Relation zur eingesetzten Masse Hydrokohle produziert werden kann. Zu diesem Zweck wird die neue Größe  $A_{BET}^*$  eingeführt:

$$A_{BET}^* = A_{BET} \cdot \left(1 - \frac{BO}{100\%}\right) = A_{BET} \cdot \frac{m_{AHK}}{m_{HK}} \quad (4.2)$$

Aus der Abbildung 4.3, in welcher  $A_{BET}^*$  über  $BO$  aufgetragen ist, wird ersichtlich, dass für beide Kohlen eine Abbrandspanne existiert, in welcher die Werte von  $A_{BET}^*$  nahezu gleichbleibend sind, wohingegen diese vor und nach der Spanne deutlich erniedrigt sind.



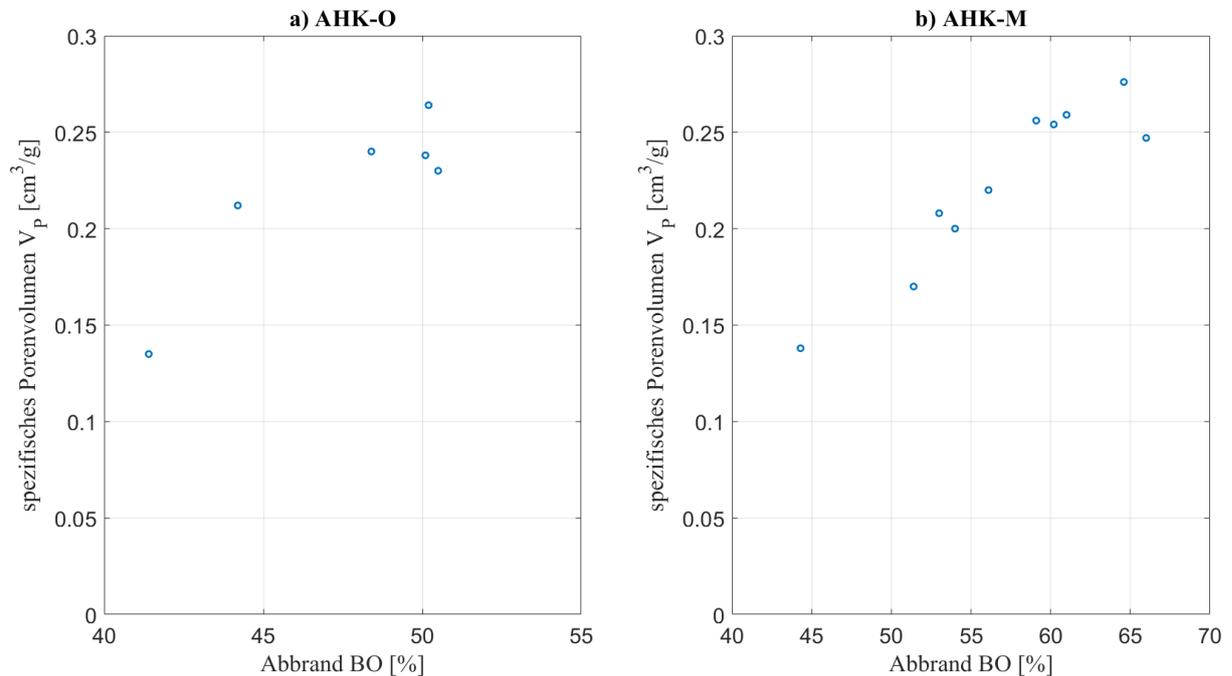
**Abbildung 4.3:** Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche  $A_{BET}^*$  vom Abbrand  $BO$ .

### Spezifisches Porenvolumen

Vom spezifischen Porenvolumen ist ein deutlicher Zusammenhang mit dem Abbrand zu erwarten. Insofern nur das Kohleninnere abbrennt, es also nicht zum Abbrennen der Grenzschicht kommt, sollte  $V_P$  proportional zu  $BO$  ansteigen.

Die Werte des spezifischen Porenvolumens sollten mit der Kenntnis betrachtet werden, dass die Voraussetzung zur Verwendung der Gurvich-Regel, also das Vorhandensein eines ausgeprägten Plateaus im Sättigungsbereich der Gassorptionsisotherme, nicht erfüllt wird (siehe Abb. 4.7). Dennoch zeigen die Werte in 4.4 eine Tendenz, auf welche eingegangen werden soll. Für die AHK-Ms verlaufen die Werte für  $V_P$  nahezu linear und fallen erst für sehr hohe Abbrände ab. Der Verlauf der AHK-Os lässt sich aufgrund der dünneren Datenlage schwieriger erahnen, al-

lerdings wird auch hier ersichtlich, dass  $V_P$  bei sehr hohen Abbränden abfällt oder zumindest stagniert. Beide Verläufe lassen den Schluss zu, dass es bei sehr hohen Werten für  $BO$  zum Abbrennen der Grenzschicht kommt.



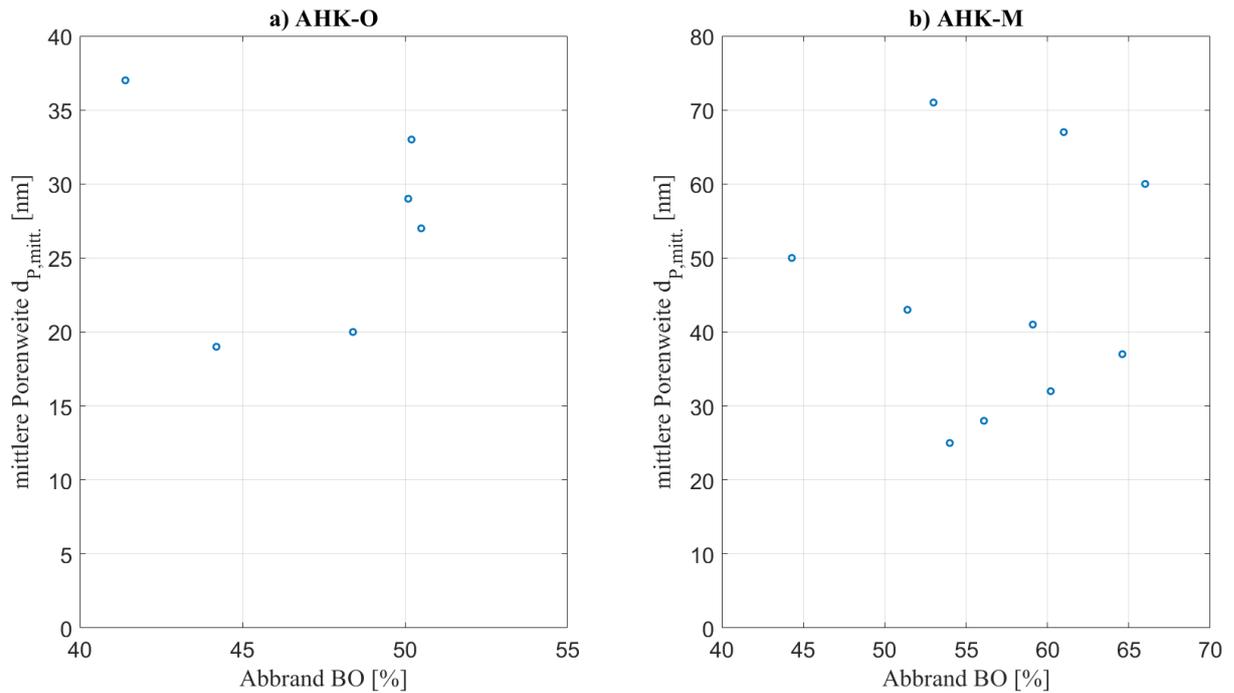
**Abbildung 4.4:** Abhängigkeit des spezifischen Porenvolumens  $V_P$  vom Abbrand  $BO$ .

### Porenweitenverteilung

Da bei milden Aktivierungsbedingungen bzw. niedrigen Abbränden zunächst geschlossene Mikroporen geöffnet werden, ist hier mit einer Dominanz kleiner Poren zu rechnen. Je höher der Abbrand, desto mehr Porenwände werden zerstört und desto größer sollte die mittlere Porenweite werden.

Anhand der in den Tab. 4.1 und 4.2 und in der Abb. 4.5 zusammengetragenen Werte für die mittlere Porenweite lässt sich weder zur Aktivierungstemperatur oder zur Haltezeit noch zum Abbrand eine Korrelation herstellen. Bemerkenswert ist außerdem der hohe Variationskoeffizient von 33,2 %, der in 4.3 ermittelt wurde. Wie dieser zustande kommt sowie die abgeleitete Sinnhaftigkeit von  $d_{P, mitt.}$ , wird im Abschnitt 4.5 diskutiert.

Dass dennoch ein Zusammenhang zwischen den Aktivierungsbedingungen und den Weiten der Poren besteht, sollen die in der Abb. 4.6 dargestellten Porenweitenverteilungen (PWVs) verdeutlichen. Diese zeigen den Großteil des Mesoporenbereichs (2,6–50 nm) an. Da zur Ermittlung der PWVs der Desorptionsast zugrunde gelegt wird, kann der Mikroporenbereich diesbezüglich nicht ausgewertet werden. Daher sind auch keine direkten Schlüsse auf die spezifischen Oberflächen möglich. Ferner verhalten sich alle ausgewerteten Kohlen im Makroporenbereich nahezu identisch und bringen dementsprechend wenig Erkenntnisgewinne. Beim Betrachten aller PWVs fallen zunächst die Peaks in der Nähe von ca. 4 nm auf. Es handelt sich dabei um

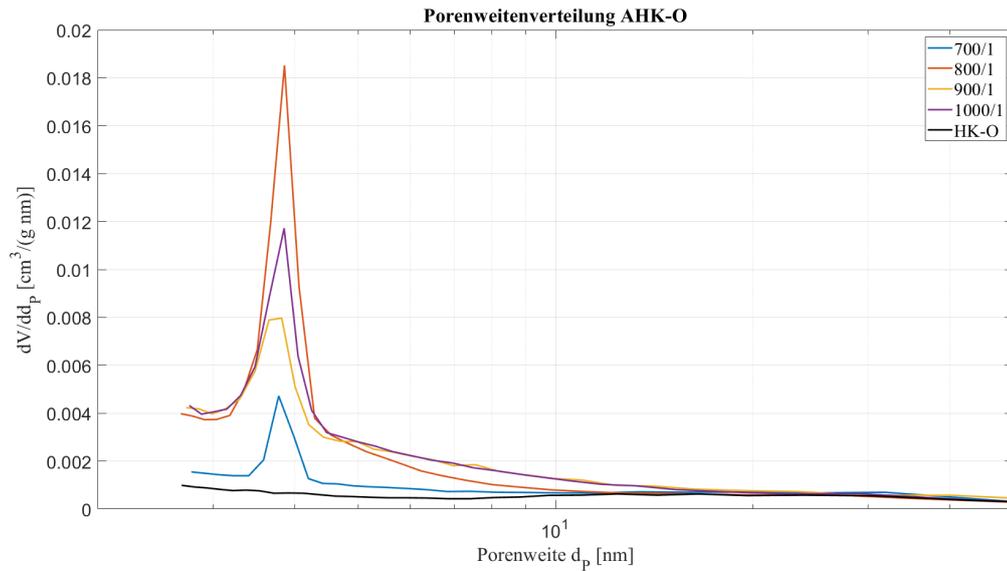


**Abbildung 4.5:** Abhängigkeit der mittleren Porenweite  $d_{P, mitt.}$  vom Abbrand  $BO$ .

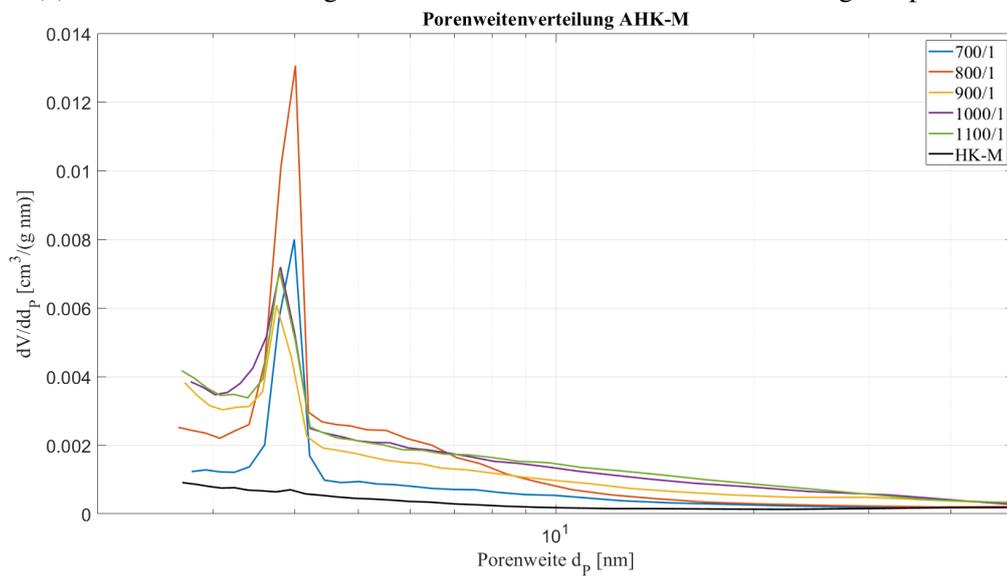
einen typischen Artefakt des Desorptionastes, der mit dem plötzlichen Entweichen des Adsorbats aus den Poren bei einem Relativdruck  $p/p_0 \approx 0,45$  verknüpft ist [52].

Bei der Betrachtung von 4.6a und 4.6b fällt auf, dass sich die Porenhäufigkeit für sehr kleine Mesoporen  $< 3$  nm annähernd proportional zu den spezifischen Oberflächen der jeweiligen Kohlen verhält. Die AHK-700/1 weisen durchgehend niedrige Porenverteilungen auf. Hier hat sich kaum Porosität entwickelt. Die Kurven der Kohlen, die bei 900, 1000 und 1100 °C für eine Stunde aktiviert wurden, verlaufen sehr ähnlich zueinander, wohingegen die AHK-800/1 verhältnismäßig viele kleine Mesoporen aufweist. Die Häufigkeit der Poren nimmt mit wachsenden Porenweiten jedoch viel schneller ab, als es bei den anderen Kohlen der Fall ist. Das heißt, für  $T_A = 800$  °C werden die Mikroporen weniger stark aufgeweitet, als dies für höhere Temperaturen zutrifft.

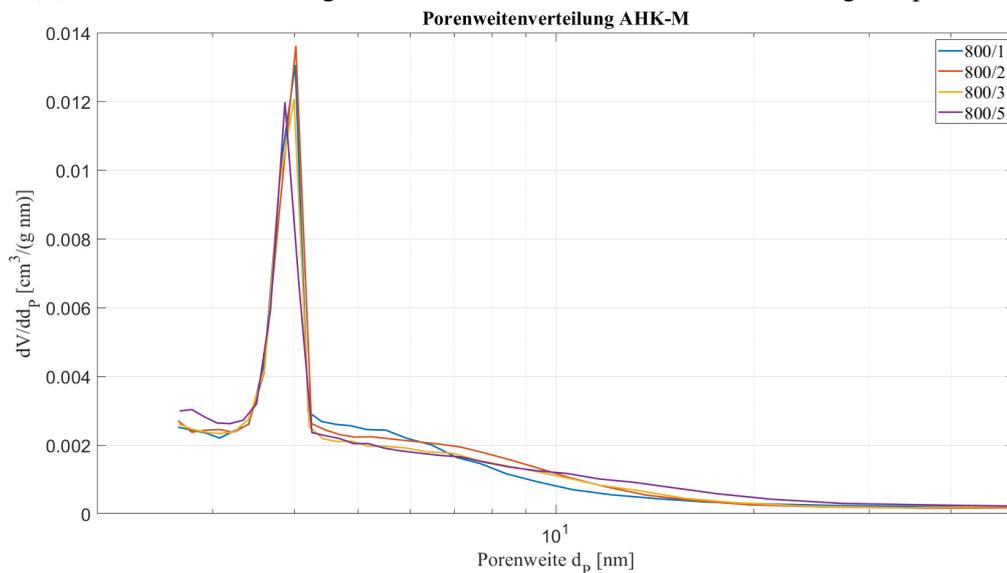
Beim direkten Vergleich zwischen den Abbildungen 4.6b und 4.6c ist zu erkennen, dass die Verteilungen der Kohlen, deren Haltezeit variiert, in einem viel engeren Band verlaufen als es bei den Kohlen mit der Temperaturvariation der Fall ist. Das spricht dafür, dass die Haltezeit einen geringeren Einfluss auf die Porenweitenverteilungen hat als die Aktivierungstemperatur. In Abbildung 4.6c ist außerdem zu erkennen, dass kleine Mesoporen ( $< 6$  nm) häufiger vorkommen je kleiner die Haltezeit ist. Ab einer Porenweite von 10 nm ist ein umgekehrtes Verhalten festzustellen. Damit wird die Behauptung, dass sich Poren mit längeren Aktivierungszeiten aufweiten, bestätigt.



(a) Porenweitenverteilungen von AHK-O mit Varianz der Aktivierungstemperatur.



(b) Porenweitenverteilungen von AHK-M mit Varianz der Aktivierungstemperatur.



(c) Porenweitenverteilungen von AHK-M mit Varianz der Haltezeit.

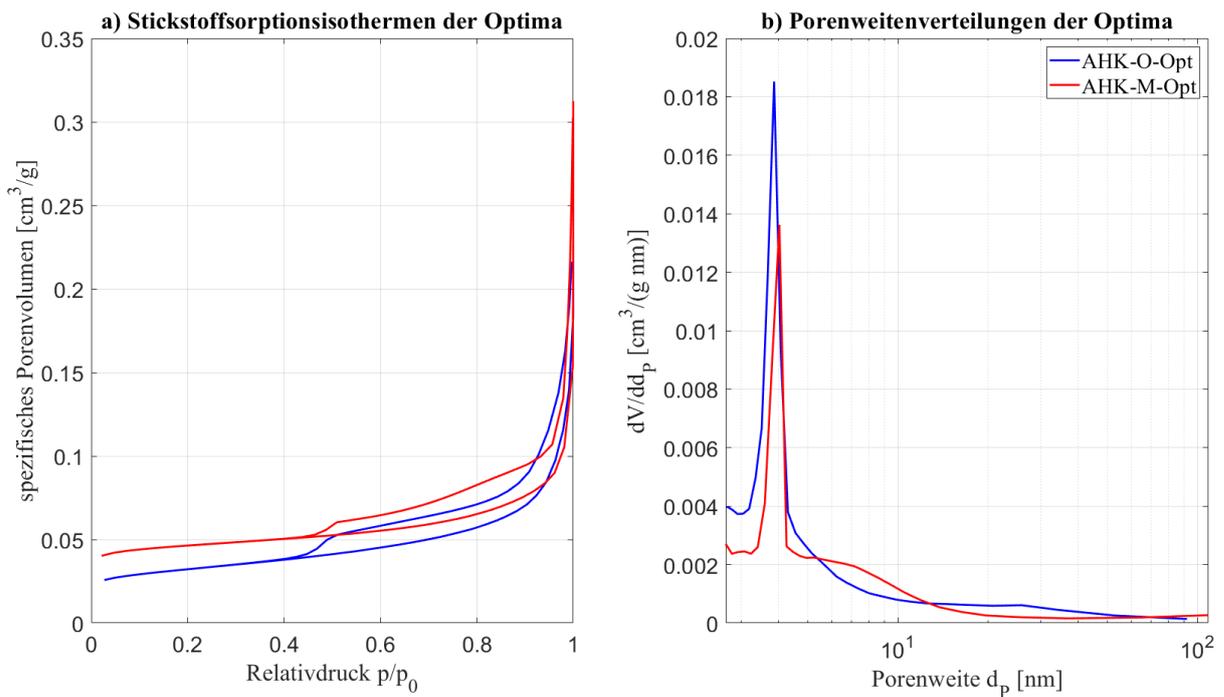
**Abbildung 4.6:** Porenweitenverteilungen der aktivierten Hydrokohlen.

### 4.3 Bestimmung und Darstellung der Optima

Als Optima wurden AHK-O-800/1 und AHK-M-800/2 bestimmt. Ausschlaggebend dafür waren insbesondere die (verglichen mit den anderen untersuchten AHKs) hohen Werte für  $A_{BET}^*$ , die gemäßigten Aktivierungsbedingungen. Die verhältnismäßig hohen Oberflächen und Erträge sowie der niedrige Energieaufwand tragen zur wirtschaftlichen Attraktivität der Kohle bei. Außerdem würden höhere Aktivierungstemperaturen zu weniger funktionellen Gruppen führen. Diese spielen jedoch eine wichtige Rolle beim Adsorptionsprozess.

Tabelle 4.5: Übersicht der textuellen Eigenschaften der Kohlen im Optimum.

Kohlenbezeichnung	$BO_{Ges}$ [%]	$BO_{Org}$ [%]	$A_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$A_{BET}^*$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_P$ [cm <sup>3</sup> /g]	$d_{p,max.}$ [nm]	$d_{p,mit.}$ [nm]
AHK-O-800/1	44,2	80,7	106	59	0,21	3,9	19,3
AHK-M-800/2	50,4	82,0	147	73	0,20	4,0	24,5



**Abbildung 4.7:** Adsorptionsisothermen und Porenweitenverteilungen der Kohlen im Optimum.

Die Tab. 4.5 gibt eine Übersicht der textuellen Eigenschaften der Kohlen im Optimum. In Abb. 4.7 sind ihre Stickstoffisothermen und Porenweitenverteilungen aufgetragen. Beide Adsorptionsisothermen entsprechen dem Typ II mit einer H3-Hysterese gemäß der IUPAC Klassifikation [21]. Dies ist ein Indikator für einen hohen Makroporenanteil und ungleichmäßig verteilte, plättchenartige Poren. Beim Vergleich der optimalen Kohlen untereinander ist bemerkenswert, dass AHK-M-Opt einen größeren Anteil an Mikroporen besitzt, welches sich durch

das steilere Knie im Anfangsbereich der Adsorptionsisotherme und durch die höhere spezifische Oberfläche äußert. AHK-O-Opt dominiert hingegen in weiten Teilen des Mesoporenbereichs.

#### 4.4 Adsorptionsvermögen

Zur Bestimmung des Adsorptionsvermögens wurden die in Abschnitt 4.3 bestimmten Kohlen im Optimum sowie ihre mit DW bzw. HCl gewaschenen Pendanten und eine kommerzielle Aktivkohle (KAK) Adsorptionstests unterzogen. Als Adsorptiv dient eine Methylenblau-Lösung. Es ist damit zu rechnen, dass AHK-O-Opt den MB-Molekülen aufgrund seiner höheren Mesoporenanzahl mehr Adsorptionsplätze zur Verfügung stellen und dadurch eine bessere Adsorptionskapazität als AHK-M-Opt aufweisen kann.

Tabelle 4.6: Kationen-Ionenchromatographie an AHK-M-800/1.

Probe	Konzentration in der Messlösung [mg/l]			
	Natrium	Calcium	Kalium	Magnesium
WW DW	6,2	52,8	1,3 <sup>KB</sup>	0,2 <sup>KB</sup>
WW HCl	11,8	265,0 <sup>KB</sup>	9,0	19,3

Anmerkung: KB = außerhalb des Kalibrierbereichs

Tabelle 4.7: TOC/TIC-Bestimmung an AHK-M-800/1.

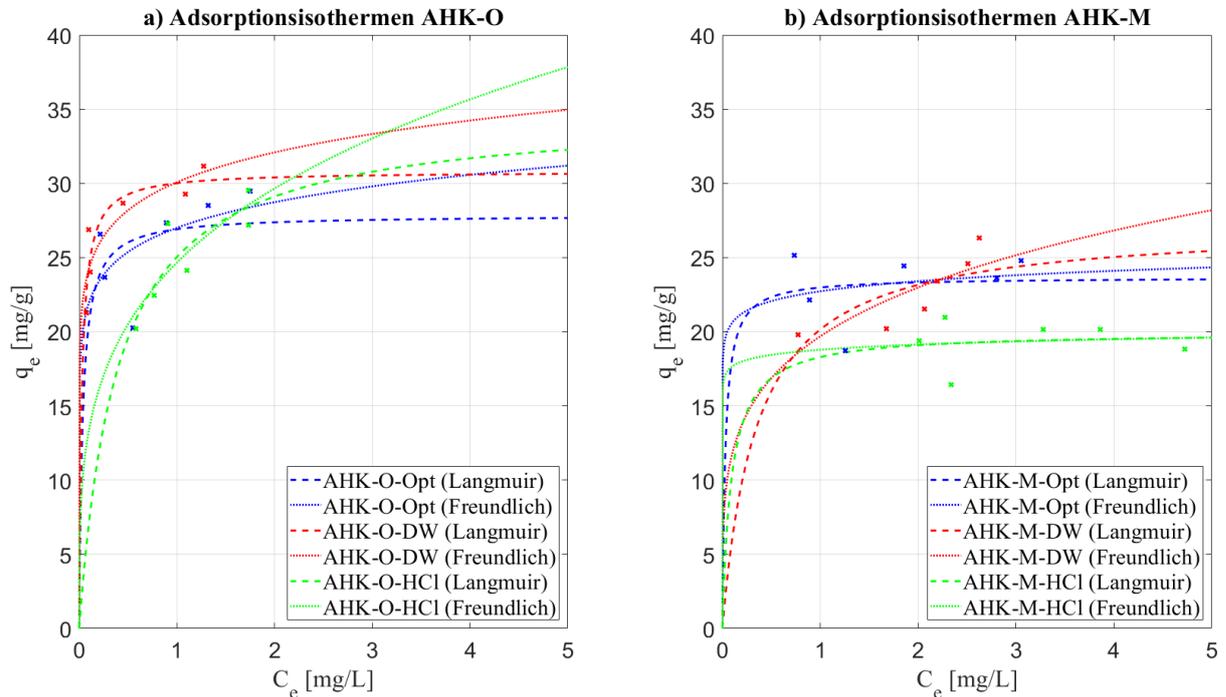
Probe	TOC [mg/l]	Anteil Organik [%]	TIC [mg/l]
WW DW	11,9	2,8	13,1
WW HCl	119	22,8	11

In Tab. 4.6 befinden sich die Messwerte der Kationen-Ionenchromatografie. Sie zeigen auf, dass HCl für Na, Ca, K und Mg eine etwa 2-, 5-, 7- und 100-fach höhere Demineralisierungseffizienz gegenüber DW hervorruft. Diese Werte hängen mit der schlechten Wasserlöslichkeit der anwesenden anorganischen Bestandteile zusammen. Neben dem positiven Effekt der besseren Löslichkeit der Mineralien im sauren Milieu verursacht die HCl-Lösung allerdings auch die Zersetzung des organischen Kohlenstoffs. Fast ein Viertel der Organik der untersuchten Kohle ist dadurch verloren gegangen.

Es ist zu erwarten, dass mit zunehmender Effizienz der Demineralisierung die Adsorptionskapazität der Kohlen ansteigt. Diese Annahme beruht auf den Beobachtungen von Kong et al., welche die höhere Kapazität mit den verbesserten spezifischen Oberflächen und Gesamtporenvolumina verknüpften. Insbesondere die Volumina der Meso- und Makroporen vergrößerten sich durch das Öffnen und Aufweiten von Mikro- und Mesoporen und boten somit mehr Adsorptionsplätze [38].

In Abbildung 4.8 sind die Adsorptionsisothermen von AHK-O und AHK-M gegenübergestellt.

Tabelle 4.11 gibt die daraus berechneten Konstanten und Korrelationskoeffizienten für die Modelle nach Langmuir und Freundlich wieder.



**Abbildung 4.8:** Darstellung der Messwerte und Isothermen der Adsorptionstests mit Methylenblau an a) AHK-O und b) AHK-M.

Tabelle 4.8: Berechnete Koeffizienten und Korrelationsfaktoren aus den Adsorptionsisothermen.

	Langmuir-Modell			Freundlich-Modell		
	$q_{mL}$ [mg/g]	$k_L$ [L/mg]	$R^2$	$k_F$ [L/g]	$n_F$	$R^2$
AHK-O-Opt	27,9	28,3	0,155	27,0	11,2	0,319
AHK-O-DW	30,8	37,9	0,809	30,1	10,7	0,774
AHK-O-HCl	34,8	2,57	0,755	24,7	3,76	0,726
AHK-M-Opt	23,6	33,5	0,0124	22,7	23,5	0,0559
AHK-M-DW	27,2	2,84	0,545	19,7	4,48	0,663
AHK-M-HCl	19,9	10,9	0,015	18,8	37,5	0,012
KAK	259	6,20	0,731	210	13,3	0,938

An den Kurvenverläufe und Konstanten ist zu erkennen, dass die AHK-Os wie erwartet höhere Adsorptionskapazitäten aufweisen. Die wesentlich besseren Korrelationskoeffizienten deuten außerdem auf einen berechenbareren Adsorptionsprozess hin, was bei der praktischen Anwendung von großer Bedeutung ist.

Beide Kohlearten erfahren durch den Waschvorgang mit DW einen deutlichen Anstieg von  $R^2$ , während sich die Behandlung mit HCl sehr verschieden auf diese auswirkt. Bei AHK-O verursacht sie die Erhöhung der Kapazität, wenngleich die  $R^2$ -Werte für letzteres etwas niedriger

ausfallen. Im Gegensatz dazu führt der Waschprozess mit HCl für AHK-M zum Einbruch der Kapazitäten und Korrelationskoeffizienten. Dies hängt vermutlich mit dem hohen Kohlenstoffverlust, den die Säure verursacht, zusammen. Dass die HCl so unterschiedliche Auswirkungen auf die Kohlearten hat, hängt wahrscheinlich mit den Vorbehandlungen der HTC zusammen. AHK-M reagiert aufgrund der vorangegangenen Behandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> empfindlicher gegenüber einer weiteren Säurebehandlung und zersetzt sich leichter.

Tabelle 4.9: Maximale Adsorptionskapazitäten  $q_{max}$  von Methylblau anderer aktivierter Kohlen auf Klärschlammbasis aus der Literatur.

$A_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	Vorbehandlungen	Waschsubstanz	$q_{max}$ [mg/g]	Quelle
113	physikalische Akt. mit CO <sub>2</sub> : 800 °C, 60 min	keine	30	[1]
139		HCl	61	
135	Karbonisierung: 300 °C, 60 min + Wasserdampf-Akt.: 850 °C, 40 min	keine	130	[53]
117	chemische Aktivierung mit KOH: 800 °C, 60 min	keine	323	[38]
318		DW	323	
325		HCl	345	

Die AHK-O-HCl kann mit ca. 35. mg/g die höchste Adsorptionskapazität aller untersuchten AHKs aufweisen. Dies entspricht nur etwa einem Siebtel der Kapazität, welche die KAK bieten kann. Auch im Vergleich mit den in Tab. 4.9 angegebenen klärschlamm-basierten aktivierten Kohlen fällt die Kapazität niedrig aus.

## 4.5 Fehlerbetrachtung

Tabelle 4.10: Streuung des Glasstandards.

Kennwert Einheit	$A_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_P$ [cm <sup>3</sup> /g]	$d_{P,max.}$ [nm]	$d_{P,mitt.}$ [nm]
Sollwert $x$	198,5	0,2327	4,38	n. a.
Mittelwert $\bar{x}$	192,7	0,2454	4,36	4,36
system. Fehler [%]	2,9	-5,5	0,42	—
Standardabweichung $s$	3,08	0,0113	0,055	0,015
Variationskoeff. VK [%]	1,60	4,60	1,26	0,35

Quelle: [54]

### Enthalpie:

Der Wiegefehler ist aufgrund der hohen Präzision (0,01 mg) der verwendeten Waage vernachlässigbar gering. Eine höhere Unsicherheit entsteht durch das manuelle Einstellen der Integralgrenzen, da nicht immer klar ist, wann ein Peak aufhört und endet, insbesondere, wenn der Peak

in den Anfangs- oder Endbereich der Messung fällt, so wie es in Abb. A.2c der Fall ist.

### Abbrand:

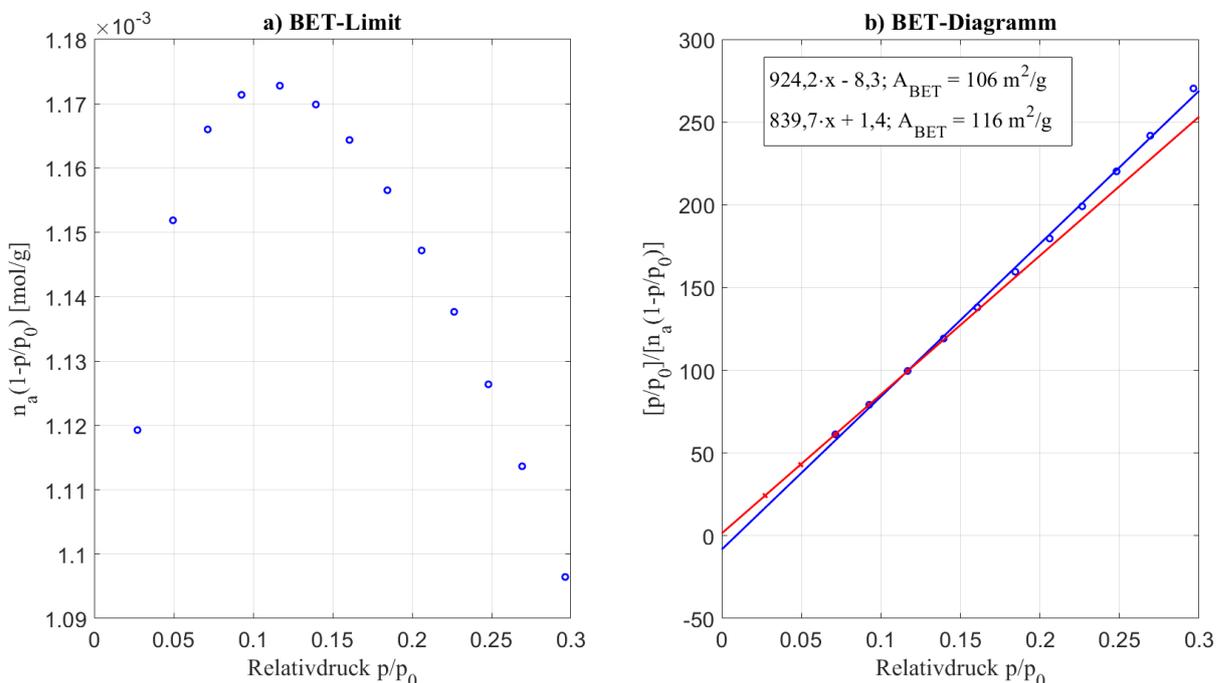
Durch einen maximalen Wiegefehler von 0,5 mg entsteht ein relativer Fehler von 0,5 % für  $BO_{Ges}$ . Bei  $BO_{Org}$  kommt die Unsicherheit des gemittelten Aschegehalts hinzu. Der relative Fehler wurde für die jeweiligen Kohlen im Optimum berechnet. Für AHK-O-800/1 liegt der relative Fehler bei 1,5 %, für AHK-M-800/2 bei 2 %. Bei härteren Aktivierungsbedingungen ist jedoch von weitaus höheren Unsicherheiten auszugehen.

### Spezifische Oberfläche:

Die spezifische Oberfläche wird systematisch unterschätzt. Dies liegt an der Anwesenheit von Mikroporen. Sie verkürzen den Linearitätsbereich von  $p/p_0 = 0,05 \dots 0,3$ , der für makroporöse Materialien gilt. Daher sollte der Linearitätsbereich für die Berechnung von  $A_{BET}$  angepasst werden. Dies geschieht jedoch nicht automatisch durch die verwendete Software.

Als Leitfaden für eine Anpassung legt die DIN ISO 9277 folgende zwei Kriterien zugrunde:

- Der Ordinatenabschnitt  $a$  darf nicht negativ sein, ansonsten ist dies ein Hinweis darauf, dass die BET-Gleichung nicht anwendbar ist.
- Es soll nur der Relativdruckbereich verwendet werden, für den die Werte der Funktion  $n_a(1 - p/p_0)$  mit wachsenden  $p/p_0$  monoton ansteigen



**Abbildung 4.9:** Anpassung des Linearitätsbereichs zur Berechnung der  $A_{BET}$ .

Die angesprochene Problematik wird für AHK-O-800/1 in Abb. 4.9 aufgezeigt. Im linken Diagramm ist der Term  $n_a(1 - p/p_0)$  über dem Relativdruck aufgetragen. Folgt man dem Leitfaden,

muss der Linearitätsbereich von 0,3 auf 0,117 verkürzt werden. In Abb. 4.9b) ist die Berechnung von  $A_{BET}$ , welche von der Software durchgeführt wird (blau) und die angepasste Berechnung (rot) gegenübergestellt. Der blaue Graph durchläuft elf Punkte und weist einen negativen Ordinaten Schnittpunkt sowie eine spezifische Oberfläche von  $106 \text{ m}^2/\text{g}$  auf. Durch den angepassten roten Graphen mit fünf Messwerten wird ein positiver Ordinaten Schnittpunkt und eine höhere  $A_{BET}$  von  $116 \text{ m}^2/\text{g}$  erreicht.

Im Anhang A.4 werden für alle in Tab. 4.1 und 4.2 angegeben Kohlen die angepassten spezifischen Oberflächen aufgelistet. Je nachdem, ob der Relativdruckbereich so wie im oberen Abschnitt erläutert oder nur mit Hinblick auf den positiven Ordinatenabschnitt korrigiert, variiert der Fehler. Im ersten Fall entstehen für AHK-O Abweichungen von 3–9 % und für AHK-M 10–24 %, im zweiten Fall für AHK-O 0–7 % und für AHK-M 6–22 %. Dabei ist zu beachten, dass für die Neuberechnung teilweise wesentlich weniger Messwerte zur Verfügung stehen. Insbesondere für die Kohlen mit den höchsten Abweichungen, AHK-M-800/2 und AHK-M-800/3, sind nur zwei bzw. drei Punkte zulässig.

Der zufällige relative Fehler für  $A_{BET}^*$ , der sich aus der Fehlerfortpflanzung von  $A_{BET}$  und  $BO$  ergibt, beträgt für AHK-O etwa 6,5 % und für AHK-M etwa 4 %. Der systematische Fehler von  $A_{BET}^*$  beruht auf dem zuvor angesprochenen Unterschätzung von  $A_{BET}$ .

### **Spezifisches Porenvolumen:**

Aus Tab. 4.10 geht hervor, dass der Wert für das spezifische Porenvolumen systematisch zu hoch angegeben wird. Dies liegt wahrscheinlich darin begründet, dass die Poren des Glasstandards über die Zeit aufweiten und so Makroporen auftreten, die im ursprünglichen Material nicht vorhanden waren. Eine ähnliche, wenn auch nicht so ausgeprägte Entwicklung, wird im Zertifizierungsbericht des Glasstandards dargestellt [54].

Ausschlaggebend für die Abweichungen bei den aktivierten Hydrokohlen ist allerdings die Tatsache, dass es im Sättigungsbereich kein Plateau gibt. Damit ist die Anwendung der Gurvich-Regel im eigentlichen Sinne nicht zulässig.

### **Häufigste Porenweite:**

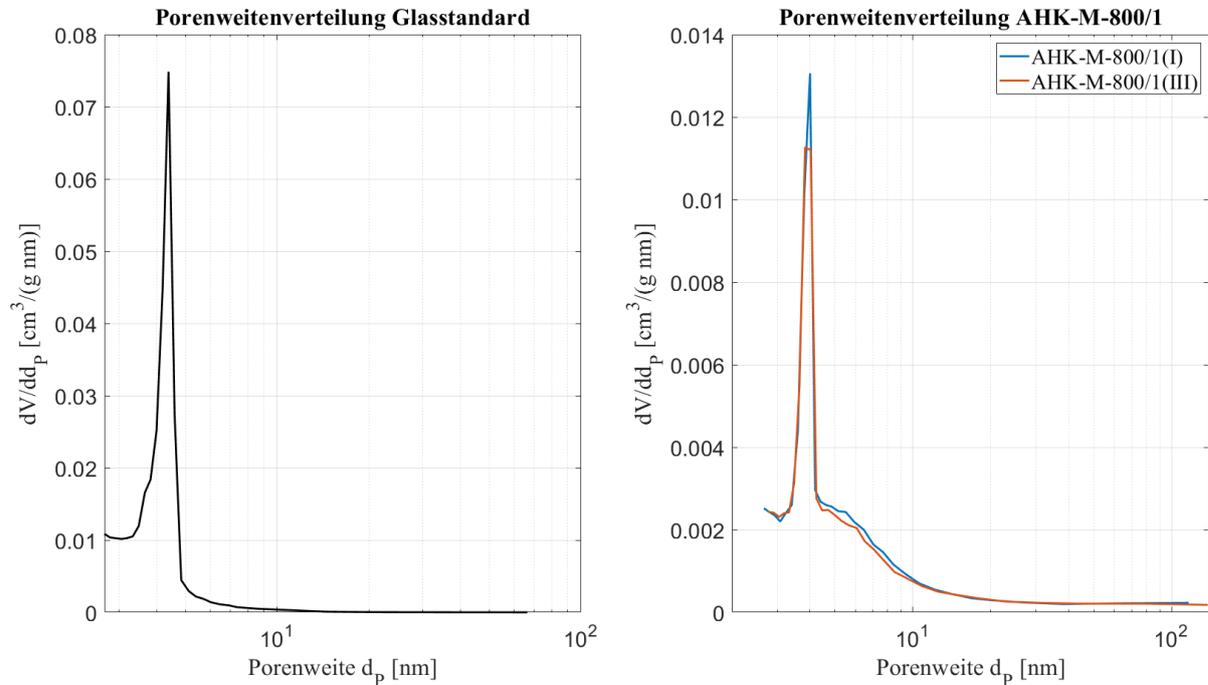
Der Wert ist vergleichsweise präzise und für den Glasstandard kaum fehlerbehaftet. Für die AHKs beruht der Wert jedoch auf einem Artefakt und ist daher falsch.

### **Mittlere Porenweite:**

Dass  $d_{P, \text{mitt}}$  für den Glasstandard nur einen geringen Variationskoeffizienten (0,35 %) aufweist, während dieser für die AHKs sehr groß (33,2 %) ist, hängt mit der Auswertemethode und den unterschiedlich ausgeprägten Makroporenvolumina der Kohlen zusammen.

Die Problematik wird in Abb. 4.10 veranschaulicht. Der Glasstandard besitzt nahezu keine Makroporen, während die AHKs so viele davon besitzt, dass nicht das gesamte Volumen ausgewertet werden kann. Dadurch wird  $d_{P, \text{mitt}}$  systematisch unterschätzt. Es spielt zudem eine

große Rolle, bei welchem Relativdruck  $p_{Endp.}/p_0$  der letzte bzw. erste Messpunkt aufgenommen wird, da diese die Integralgrenzen für die Schwerpunktbestimmung setzen. In der Nähe des Sättigungsbereichs bedeutet eine kleine Veränderung im Relativdruck eine große Veränderung der Porenweite. Obwohl die Porenweitenverteilungen sehr ähnlich sind, unterscheiden sich die mittleren Porenweiten der AHK-M-800/1(I-IV) teilweise stark voneinander.



**Abbildung 4.10:** Porenweitenverteilungen des Glasstandards und zweier aktivierter Hydrokohlen.

Tabelle 4.11: Mittlere Porenweiten der AHK-M-800/1.

	AHK-M-800(I)	AHK-M-800(II)	AHK-M-800(III)	AHK-M-800(IV)
$p_{Endp.}/p_0$	0,9732	0,9780	0,9803	0,9826
$d_{P,Endp.}$ [nm]	104,6	116,3	138,3	143,7
$d_{P,mitt.}$ [nm]	28	40	52	53

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass durch Makroporen sehr hohe Unsicherheiten entstehen und der alleinstehende Wert von  $d_{P,mitt.}$  daher kaum Aussagekraft hat. Besser ist es, die Porenweiten zu betrachten und daraus die nötigen Schlüsse zu ziehen.

#### Adsorptionstest:

Der relative Fehler für  $q_e$  summiert sich durch Ungenauigkeiten beim Pipettieren und Auffüllen des DWs sowie bei der Einwaage des MBs und der AHK als auch durch die Schwankungen der Extinktionen zu etwa 10 % auf.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit widmete sich der Wasserdampfaktivierung zweier klärschlammbasierter Hydrokohlen und der Anwendung der entstandenen aktivkohleähnlichen Produkte als Adsorbens. Die Unterschiede der untersuchten Kohlearten wurden durch ihre verschiedenen Vorbehandlungen im Karbonisierungsprozess hervorgerufen. Die Grundlage beider Materialien bildete anaerob stabilisierter, kommunaler Klärschlamm, welcher derselben Abwasserbehandlungsanlage entnommen wurde. Für eine der beiden Kohlen wurde dieser Klärschlamm vor der hydrothermalen Karbonisierung mit Schwefelsäure versetzt. Diese Prozedur sollte dem Phosphorrecycling dienen. Aufgrund der baldigen Pflicht, Phosphor aus Klärschlämmen zurückzugewinnen, stellt das wirtschaftliche und effiziente Gelingen dessen eine Grundvoraussetzung bei der Etablierung neuer Verwertungswege dar. Im Zuge dieser Arbeit konnten einige positive Aspekte des Schwefelsäureeinsatzes beobachtet werden. So zeigten die Untersuchungen an dem Dynamischen Differenzialkalorimeter Hinweise auf eine homogenere Zusammensetzung und einen höheren Kohlenstoffgehalt. Weiterhin wurde ein niedrigerer Aschegehalt festgestellt. Diese resultieren daraus, dass sich im sauren Milieu anorganische Bestandteile lösen konnten. Die geringen Aschemengen führten dazu, dass weniger Poren blockiert und (während der Wasserdampfaktivierung) in ihrer Entwicklung gehemmt wurden. Dadurch konnte die Ausbildung höherer Oberflächen, sowohl in Bezug auf die erhaltene Aktivkohle als auch auf die eingesetzte Hydrokohle, bewirkt werden. Die aktivierten Hydrokohlen erreichten maximale Werte von  $A_{BET} = 217 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $A_{BET}^* = 77 \text{ m}^2/\text{g}$ , wenn sie mit Schwefelsäure behandelt wurden und  $A_{BET} = 116 \text{ m}^2/\text{g}$  sowie  $A_{BET}^* = 59 \text{ m}^2/\text{g}$  ohne entsprechende Schwefelsäurebehandlung.

In den sogenannten Adsorptionstests, in welchen die Kohlen auf ihre Fähigkeiten als Adsorbens geprüft werden sollten, wurden Lösungen des Farbstoffes Methylenblau als Adsorptiv verwendet. Um die bestmögliche Kohle in Hinblick auf diese Anwendung zu erhalten, wurden etwa 0,5 – 2 g der Hydrokohlen im Rohofen bei variierenden Aktivierungstemperaturen von 700 und 1100 °C und bei Haltezeiten zwischen 1 und 5 h aktiviert und miteinander verglichen. Als optimale Bedingungen wurden für beide Kohlen eine Aktivierungstemperatur von 800 °C sowie eine Stunde Haltezeit für die Kohlen ohne Schwefelsäureeinsatz und zwei Stunden Haltezeit für die Kohlen mit Schwefelsäure festgelegt. Von den Kohlen im Optimum blieb ein Teil ohne weitere Behandlungen, ein zweiter Teil wurde mit deionisiertem Wasser und ein dritter Teil mit Salzsäure gewaschen. Die Wachvorgänge dienten der Demineralisierung, wodurch eine größere Adsorptionsfläche geschaffen werden sollte. Während der Vor- und Nachbereitung des Praxistests kamen einige negative Aspekte der mit Schwefelsäure behandelten Kohle zutage. Sie verfügt über eine schlechter ausgeprägte Porenverteilung im Mesoporenbereich und konnte den Methylenblau-Molekülen daher weniger Adsorptionsflächen zur Verfügung stellen. Weiterhin konnte aus dem hohen Verlust der Organik und der geringen Adsorptionskapazität darauf geschlossen werden, dass die Kohle empfindlich auf weitere Säurebehandlungen reagiert. Die höchste Kapazität lieferte mit knapp 35 mg/g die Hydrokohle ohne Schwefelsäureeinsatz, die

nach ihrer Aktivierung mit Salzsäure gewaschen wurde. Dieser Wert bleibt hinter dem der konventionellen Aktivkohle und denen der anderen klärschlamm-basierten aktivierten Kohlen aus der Literatur zurück.

In den nächsten Schritten sollten Untersuchungen vorgenommen werden, die Hinweise auf die Ursachen der verhältnismäßig kleinen Kapazitäten der hergestellten Kohlen liefern. Zunächst können die textuellen Eigenschaften der gewaschenen aktivierten Hydrokohlen bestimmt werden, um bessere Rückschlüsse von der Porenstruktur auf das Adsorptionsvermögen der Kohlen ziehen zu können. Denkbar ist auch die Durchführung einer FTIR-Spektroskopie. Diese kann einen Aufschluss über die Anwesenheit funktionellen Gruppen, welche für die Adsorption polarer Stoffe eine große Rolle spielen, geben. Neben dem verwendeten Methylenblau gibt es zahlreiche andere Chemikalien, die als Adsorptiv infrage kommen. Diese sollten mit den neu-gewonnenen Kenntnissen aus der FTIR-Spektroskopie gezielt ausgewählt werden. Letztendlich werden die Ergebnisse dieser Arbeit als Vergleichswerte für zukünftige Vorhaben der Westsäch-sischen Hochschule mit ähnlichen Ausgangsstoffen dienen. Zu diesen zählen u. a. Klärschläm-me, die mit anderen Biomassen versetzt sind.

---

## Literatur

- [1] Irene Sierra, Unai Iriarte-Velasco, Mónica Gamero, and Andrés T. Aguayo. Upgrading of sewage sludge by demineralization and physical activation with co<sub>2</sub>: Application for methylene blue and phenol removal. *Microporous and Mesoporous Materials*, 250:88–99, 2017.
- [2] Manuel Nowotny. *Herstellung mesoporöser Hydrokohlen unter Einsatz verschiedener biogener Reststoffe*. Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Juni 2020.
- [3] Xiao-Fei Tan, Shao-Bo Liu, Yun-Guo Liu, Yan-Ling Gu, Guang-Ming Zeng, Xin-Jiang Hu, Xin Wang, Shao-Heng Liu, and Lu-Hua Jiang. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresource technology*, 227:359–372, 2017.
- [4] Dana Schonvogel, Manuel Nowotny, Tim Worriescheck, Hendrik Multhaupt, Peter Wagner, Alexander Dyck, Carsten Agert, and Michael Wark. Hydrothermal carbonization–derived carbon from waste biomass as renewable pt support for fuel cell applications: Role of carbon activation. *Energy Technology*, 7(11):1900344, 2019.
- [5] Andrea Roskosch and Patric Heidecke. *Klärschlammensorgung in der Bundesrepublik Deutschland*. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, Mai 2018.
- [6] Europäische Kommission, Brüssel. *Widerstandsfähigkeit der EU bei kritischen Rohstoffen: Einen Pfad hin zu größerer Sicherheit und Nachhaltigkeit abstecken*, September 2020.
- [7] Dennis Blöhse. *Hydrothermale Karbonisierung – Nutzen dieser Konversionstechnik für die optimierte Entsorgung feuchter Massenreststoffe*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Juli 2017.
- [8] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit. *Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost (Klärschlammverordnung - AbfKlärV)*, September 2017.
- [9] Vinay Kumar Tyagi and Shang-Lien Lo. Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25:708–728, 2013.
- [10] Wolfgang Bischofsberger. *Anaerobtechnik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2., vollständig überarbeitete Auflagem, 2005.
- [11] Andrea Roskosch and Patric Heidecke. *Merkblatt DWA-M 387 Thermische Behandlung von Klärschlämmen – Mitverbrennung in Kraftwerken*. DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef, Mai 2012.

- [12] Judith Oliva, Antonia Bernhardt, Hubert Reisinger, Manfred Domenig, and Hans-Jörg Krammer. *Klärschlamm - Materialien zur Abfallwirtschaft*. Umweltbundesamt AT, Klagenfurt, 2009.
- [13] Stephanie Thiel, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, Peter Quicker, and Alexander Gosten, editors. *Energie aus Abfall*. Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, Nietwerder, 2018.
- [14] Destatis. Drei viertel des kommunalen klärschlammes wurden 2019 verbrannt, ein viertel stofflich verwertet. [https://www.destatis.de/DE/Presse/Pressemitteilungen/2021/01/PD21\\_036\\_32214.html](https://www.destatis.de/DE/Presse/Pressemitteilungen/2021/01/PD21_036_32214.html), Januar 2021. Abgerufen: 06. Juli 2021.
- [15] M. C. Samolada and A. A. Zabaniotou. Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in greece. *Waste management (New York, N.Y.)*, 34(2):411–420, 2014.
- [16] K. M. Smith, G. D. Fowler, S. Pullket, and N. J. D. Graham. Sewage sludge-based adsorbents: a review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water research*, 43(10):2569–2594, 2009.
- [17] Harry Marsh and Francisco Rodríguez-Reinoso. *Activated carbon*. Elsevier, Amsterdam, 1. edition, 2006.
- [18] Judy A. Libra, Kyoung S. Ro, Claudia Kammann, Axel Funke, Nicole D. Berge, York Neubauer, Maria-Magdalena Titirici, Christoph Fühner, Oliver Bens, Jürgen Kern, and Karl-Heinz Emmerich. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2(1):71–106, 2011.
- [19] Jan Ohlert. *Hydrothermale Carbonisierung (HTC) von Klär- und Faulschlammern*. Dissertation, Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg, Dezember 2015.
- [20] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger. Recommendations for the characterization of porous solids (technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 66(8):1739–1758, 1994.
- [21] K. S. W. Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4):603–619, 1985.
- [22] Roop Chand Bansal and Meenakshi Goyal. *Activated carbon adsorption*. Taylor & Francis/CRC Press, Boca Raton, Florida, 2005.

- [23] S. Lowell, Joan E. Shields, Martin A. Thomas, and Matthias Thommes. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, volume 16 of *Particle Technology Series*. Springer, Dordrecht, 2004.
- [24] Julian Wagenhöfer. *Mikro- und mesoporöse Silicate als Wirkstoffspeichersysteme*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2014.
- [25] Fang Fang Zhao. *Application of microwaves for the reactivation of granulated activated carbon from waste water treatment*. PhD thesis, RWTH Aachen University, 2016.
- [26] Dirk Müller. *Herstellung von kohlenstoffhaltigen Adsorbentien aus polymeren Ausgangsprodukten unter Anwendung eines neuentwickelten Pyrolysereaktors*. Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, November 2000.
- [27] Zaira Zaman Chowdhury, Sharifah Bee Abd Hamid, Rasel Das, Md. Rakibul Hasan, Sharifuddin Mohd. Zain, Khalisanni Khalid, and Md. Nasir Uddin. Preparation of carbonaceous adsorbents from lignocellulosic biomass and their use in removal of contaminants from aqueous solution. *BioResources*, 8(4), 2013.
- [28] Brian McEnaney. Properties of activated carbons. In Ferdi Schth, Kenneth S. W. Sing, and Jens Weitkamp, editors, *Handbook of Porous Solids*, pages 1828–1863. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2002.
- [29] Mohamed Zbair, Kaisu Ainassaari, Zouhair El Assal, Satu Ojala, Nadia El Ouahedy, Riitta L. Keiski, Mohammed Bensitel, and Rachid Brahmi. Steam activation of waste biomass: highly microporous carbon, optimization of bisphenol a, and diuron adsorption by response surface methodology. *Environmental science and pollution research international*, 25(35):35657–35671, 2018.
- [30] Helmar Tepper. *Zur Vergasung von Rest- und Abfallholz in Wirbelschichtreaktoren für dezentrale Energieversorgungsanlagen*. Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2005.
- [31] Quanrun Liu, He He, Haipeng Li, Jianbo Jia, Guangxu Huang, Baolin Xing, Chuanxiang Zhang, and Yijun Cao. Characteristics and kinetics of coal char steam gasification under microwave heating. *Fuel*, 256:115899, 2019.
- [32] P. L. Walker and A. Almagro. Activation of pre-chlorinated anthracite in carbon dioxide and steam. *Carbon*, 33(2):239–241, 1995.
- [33] Anika Carolyn Juhl. *Poröse Kohlenstoffe für Lithium-Schwefel-Batterien*. Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg, Dezember 2017.

- [34] G. I. Razdyakonova, O. A. Kokhanovskaya, and V. A. Likholobov. Influence of environmental conditions on carbon black oxidation by reactive oxygen intermediates. *Procedia Engineering*, 113:43–50, 2015.
- [35] Rainer Janu, Verena Mrlik, Doris Ribitsch, Jakub Hofman, Petr Sedláček, Lucie Bielská, and Gerhard Soja. Biochar surface functional groups as affected by biomass feedstock, biochar composition and pyrolysis temperature. *Carbon Resources Conversion*, 4:36–46, 2021.
- [36] Lina María Romero Millán, Fabio Emiro Sierra Vargas, and Ange Nzihou. Catalytic effect of inorganic elements on steam gasification biochar properties from agrowastes. *Energy & Fuels*, 33(9):8666–8675, 2019.
- [37] Xiaoge Chen, S. Jeyaseelan, and N. Graham. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. *Waste Management*, 22(7):755–760, 2002.
- [38] Lingjun Kong, ShuangHong Tian, Rongshu Luo, Wei Liu, YuTing Tu, and Ya Xiong. Demineralization of sludge-based adsorbent by post-washing for development of porosity and removal of dyes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(8):1473–1480, 2013.
- [39] Kari B. Fitzmorris, Isabel M. Lima, Wayne E. Marshall, and Robert S. Reimers. Anion and cation leaching or desorption from activated carbons from municipal sludge and poultry manure as affected by ph. *Water environment research : a research publication of the Water Environment Federation*, 78(12):2324–2329, 2006.
- [40] A. Ros, M.A. Lillo-Ródenas, E. Fuente, M.A. Montes-Morán, M.J. Martín, and A. Linares-Solano. High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere*, 65(1):132–140, 2006.
- [41] A. Bagreev, S. Bashkova, D. C. Locke, and T. J. Bandosz. Sewage sludge-derived materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide. *Environmental science & technology*, 35(7):1537–1543, 2001.
- [42] Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol, and Kenneth S.W. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (iupac technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10):1051–1069, 2015.
- [43] Shan-Shan Chang, Bruno Clair, Julien Ruelle, Jacques Beauchêne, Francesco Di Renzo, Françoise Quignard, Guang-Jie Zhao, Hiroyuki Yamamoto, and Joseph Gril. Mesoporosity as a new parameter for understanding tension stress generation in trees. *Journal of experimental botany*, 60(11):3023–3030, 2009.

- [44] M. Thommes. Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie Ingenieur Technik*, 82(7):1059–1073, 2010.
- [45] Stephen Brunauer, P. H. Emmett, and Edward Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2):309–319, 1938.
- [46] Elliott P. Barrett, Leslie G. Joyner, and Paul P. Halenda. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. i. computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1):373–380, 1951.
- [47] Westsächsische Hochschule Zwickau. *Praktikum "Physikalische Chemie": Dynamische Differenz Kalorimetrie*, März 2009.
- [48] Donald Graham. Characterization of physical adsorption systems. iii. the separate effects of pore size and surface acidity upon the adsorbent capacities of activated carbons. *The Journal of Physical Chemistry*, 59(9):896–900, 1955.
- [49] J. J. Kipling and R. B. Wilson. Adsorption of methylene blue in the determination of surface areas. *Journal of Applied Chemistry*, 10(3):109–113, 1960.
- [50] Noureddine Barka, Khalid Ouzaouit, Mohamed Abdennouri, and Mohammed El Makhfouk. Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(1):52–60, 2013.
- [51] Emily Vorsatz. *Aktivierung von hydrothermal vorbehandelten Klärschlämmen*. Praktikumsbericht, Westsächsische Hochschule Zwickau, Februar 2021.
- [52] Philippe Trens, Nathalie Tanchoux, Anne Galarneau, Daniel Brunel, Bice Fubini, Edoardo Garrone, François Fajula, and Francesco Di Renzo. A macrothermodynamic approach to the limit of reversible capillary condensation. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 21(18):8560–8564, 2005.
- [53] Wen-hong Li, Qin-yan Yue, Bao-yu Gao, Xiao-Juan Wang, Yuan-Feng Qi, Ya-Qin Zhao, and Yan-jie Li. Preparation of sludge-based activated carbon made from paper mill sewage sludge by steam activation for dye wastewater treatment. *Desalination*, 278(1-3):179–185, 2011.
- [54] BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Richard-Willstätter-Str. 11, 12489 Berlin. *BAM-P105 Bericht zur Zertifizierung des Referenzmaterials*, Januar 2009.

## A Anhang

### A1 Physikalische Aktivierung: Berechnungen

#### korrigierter Stickstoffdurchfluss

Das Durchflussmessgerät wurde für Luft bei  $T_{Kal} = 20\text{ °C}$  und  $p_{Kal} = 1,2\text{ bar}$  Absolutdruck geeicht. Betrieben wurde es jedoch mit Stickstoff bei ca.  $24\text{ °C}$  und  $1\text{ bar}$  Absolutdruck. Die angezeigte Durchflussmenge von vier Skalenteilen bedarf einer Korrektur. Der Korrekturfaktor  $K_q$  wird folgendermaßen berechnet:

$$K_q = K_D \cdot K_P \cdot K_T = \sqrt{\frac{D_{Luft}}{D_{N_2}}} \cdot \sqrt{\frac{p_{N_2}}{p_{Kal}}} \cdot \sqrt{\frac{T_{Kal}}{T_{N_2}}} \quad (\text{A.1})$$

$$K_q = \sqrt{\frac{1,293 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \text{ i. N.}}{1,251 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \text{ i. N.}}} \cdot \sqrt{\frac{1,0\text{ bar}}{1,2\text{ bar}}} \cdot \sqrt{\frac{293\text{ K}}{297\text{ K}}} \quad (\text{A.2})$$

$$q_{neu} = K_q \cdot q_{alt} = 0,9218 \cdot 4 \frac{1}{\text{h}} = 3,69 \frac{1}{\text{h}} \quad (\text{A.3})$$

Dabei stellt  $D$  die Dichte des jeweiligen Mediums,  $q_{neu}$  den korrigierten und  $q_{alt}$  den unkorrigierten Durchflussstrom dar.

#### Verhältnis Wasserdampf zu Stickstoff im Stickstoff-Wasserdampf-Gemisch

Das Massenverhältnis des Wasserdampfes zum Stickstoff im Stickstoff-Wasserdampf-Gemisch lässt sich über die Zustandsgleichung für ideale Gase berechnen.

$$m = n \cdot M = \frac{p \cdot V \cdot M}{R \cdot T} \quad (\text{A.4})$$

Die identischen Volumina sowie die Gaskonstante lassen sich bei der Berechnung des Verhältnisses  $\eta$  herauskürzen.

$$\eta = \frac{m_{H_2O}}{m_{N_2}} = \frac{p_{H_2O} \cdot M_{H_2O} \cdot T_{N_2}}{p_{N_2} \cdot M_{N_2} \cdot T_{H_2O}} \quad (\text{A.5})$$

Das Wasser wurde mithilfe eines Thermostates auf  $40\text{ °C}$  erwärmt. Der Sättigungsdampfdruck von Wasser bei  $40\text{ °C}$  liegt bei  $66,464\text{ mbar}$ .

$$\eta = \frac{66,5\text{ mbar} \cdot 18\text{ g/mol} \cdot 279\text{ K}}{(600\text{ mbar} - 66,5\text{ mbar}) \cdot 32\text{ g/mol} \cdot 313\text{ K}} = 0,0665 \quad (\text{A.6})$$

## A2 Rohdaten

### Texturale Eigenschaften der Hydrokohlen

Tabelle A.1: Texturale Eigenschaften der Hydrokohlen.

Kohlen- bezeichnung	$A_{BET}$ in $\text{m}^2/\text{g}$	$V_P$ in $\text{cm}^3/\text{g}$	$d_{P,max.}$ in nm	$d_{P,mitt.}$ in nm
HK-O (I)	9,9	0,094	2,69	41,9
HK-O (II)	11,3	0,087	2,69	34,6
HK-M (I)	7,1	0,068	2,67	90,8
HK-M (II)	8,4	0,070	2,70	86,7

### Texturale Eigenschaften der AHK-M-800/1s

Tabelle A.2: Rohdaten Streuung von AHK-M-800/1.

$BO$ in %	$A_{BET}$ in $\text{m}^2/\text{g}$	$A_{BET}^*$ in $\text{m}^2/\text{g}$	$V_P$ in $\text{cm}^3/\text{g}$	$d_{P,max.}$ in nm	$d_{P,mitt.}$ in nm
51,68	93,0	44,9	0,147	3,90	27,8
51,48	101,9	49,4	0,172	3,84	52,1
51,68	100,7	48,6	0,160	3,94	23,9
52,00	102,7	49,3	0,172	4,03	30,2
51,52	96,8	46,9	0,176	4,01	39,9
51,52	90,8	44,0	0,168	3,85	53,0

### Texturale Eigenschaften des Glasstandards

Tabelle A.3: Rohdaten Glasstandard.

Messdatum	$A_{BET}$ in $\text{m}^2/\text{g}$	$V_P$ in $\text{cm}^3/\text{g}$	$d_{P,max.}$ in nm	$d_{P,mitt.}$ in nm
30.09.2020	190,5	0,259	4,40	4,37
10.12.2019	190,7	0,236	4,46	4,36
13.11.2019	193,1	0,251	4,34	4,37
22.10.2019	191,0	0,265	4,36	4,37
28.01.2019	193,7	0,238	4,32	4,37
08.09.2017	191,2	0,239	4,40	4,34
17.12.2015	194,8	0,236	4,27	4,35
16.07.2014	189,6	0,234	4,33	4,39

## Angepasste spezifische Oberflächen

Tabelle A.4: Angepasste  $A_{BET}$ .

	$A_{BET}$ in $m^2/g$	pos. Ordinaten Schnittpunkt + Graph steigt monoton			pos. Ordinaten Schnittpunkt		
		angepasste $A_{BET}$ in $m^2/g$	Abwei- chung in %	Anzahl Mess- punkte	angepasste $A_{BET}$ in $m^2/g$	Abwei- chung in %	Anzahl Mess- punkte
AHK-O-700/1	32	33	2,6	7	32	0,0	13
AHK-O-800/1	106	116	8,8	5	114	6,7	8
AHK-O-800/2	107	112	5,1	6	110	2,7	10
AHK-O-900/1	90	94	3,7	7	92	1,5	12
AHK-O-900/2	86	90	4,4	6	87	1,7	11
AHK-O-1000/1	116	126	8,7	4	124	7,0	7
AHK-M-700/1	46	50	9,9	5	48	5,7	9
AHK-M-800/1	97	109	12,5	3	107	10,0	5
AHK-M-800/2	147	177	20,4	2	175	19,2	3
AHK-M-800/3	153	190	23,7	2	188	22,4	3
AHK-M-800/5	165	204	23,1	2	200	21,1	4
AHK-M-900/1	184	208	13,3	4	203	10,6	7
AHK-M-900/2	173	199	15,1	4	196	13,1	6
AHK-M-1000/1	177	205	15,6	3	203	14,5	4
AHK-M-1000/2	146	176	20,2	3	171	16,7	5
AHK-M-1100/1	217	250	15,1	4	243	11,9	5

## Kalibrierung Methylenblau-Lösung

Die Kalibrierung fand an dem selben UV-VIS-Spektrometer sowie mit derselben Küvette und Wellenlänge statt wie die Messungen für die Adsorptionstests.

Tabelle A.5: Kalibrierung Methylenblau.

Konz. $c$ [mg/l]	0,00	0,27	1,35	2,70	4,05	5,40
Extinktion $E$	0,0001	0,0538	0,2754	0,5345	0,8289	1,0462

Tabelle A.6: Parameter zur UV-VIS.

Wellenlänge [nm]	665,0
Schichtdicke Küvette [cm]	1,0
Regressionsmodell	$y = A + B \cdot x$
Koeffizienten	$A = 0,0053$ $B = 0,19661/mg$
Korrelationskoeffizient	$R^2 = 0,9977$

## AAS

Tabelle A.7: Wellenlängen der untersuchten Elemente in der AAS.

Element	Fe	Cu	Ca	Zn	Ni	Cd	Cr	Mn	Au	Pb
Wellenlänge $\lambda$	248	324	422	213	232	228	357	279	242	283

Tabelle A.8: Rohdaten Elementgehalte der AHK-M.

Fe	Cu	Ca	Zn	Ni	Cd	Cr	Mn	Au	Pb
[mg/kg (Trockensubstanz)]									
12800	0	360	201	0	0	0	0	0	7
13900	0	2300	268	0	0	5	9	2	52
14800	201	10700	401	0	0	38	45	100	89
37800	426	23700	556	0	0	45	48		100
67700	446	27300	624	5	0		100		
		43700		25	1,8				
				30	2,0				
				45					
				134					

Tabelle A.9: Rohdaten Elementgehalte der AHK-O.

Fe	Cu	Ca	Zn	Ni	Cd	Cr	Mn	Au	Pb
[mg/kg (Trockensubstanz)]									
63000	315	1130	1140	10,7	0	14,3	42,9	3,6	14,3
76000	438		2150	39,3	0				
				48,9	3,6				

## Glührückstand und Aschegehalt

Tabelle A.10: Glührückstand und Aschegehalt der Hydrokohlen.

	HK-O			HK-M		
$w_R$	47,05	46,89	47,00	40,44	40,38	41,25
$A(an)$	45,22	45,04	45,33	38,12	38,42	39,14

## A3 Nicht-lineare Regression

### AHK-M-Opt

Nonlinear regression model:

$$y = L1 \cdot L2 \cdot x / (1 + L2 \cdot x)$$

Estimated Coefficients:

Tabelle A.11: Langmuir-Modell für AHK-M-Opt.

	Estimate	SE	tStat	pValue
L1	23.664	2.4747	9.5621	0.00066821
L2	33.459	144.62	0.23135	0.8284

Number of observations: 6, Error degrees of freedom: 4

Root Mean Squared Error: 2.68

R-Squared: 0.0124, Adjusted R-Squared: -0.234

F-statistic vs. zero model: 224, p-value: 7.84e-05

Nonlinear regression model:

$$y = F1 \cdot x^{1/F2}$$

Estimated Coefficients:

Tabelle A.12: Freundlich-Modell für AHK-M-Opt.

	Estimate	SE	tStat	pValue
F1	22.724	1.3705	16.581	7.7487e-05
F2	23.544	47.424	0.49646	0.64562

Number of observations: 6, Error degrees of freedom: 4

Root Mean Squared Error: 2.62

R-Squared: 0.0559, Adjusted R-Squared: -0.18

F-statistic vs. zero model: 234, p-value: 7.17e-05

**AHK-M-DW**

Nonlinear regression model:

$$y = L1 \cdot L2 \cdot x / (1 + L2 \cdot x)$$

Estimated Coefficients:

Tabelle A.13: Langmuir-Modell für AHK-M-DW.

	Estimate	SE	tStat	pValue
L1	27.233	2.7648	9.85	0.00059586
L2	2.8423	1.7088	1.6633	0.17158

Number of observations: 6, Error degrees of freedom: 4

Root Mean Squared Error: 1.95

R-Squared: 0.545, Adjusted R-Squared: 0.432

F-statistic vs. zero model: 409, p-value: 2.37e-05

Nonlinear regression model:

$$y = F1 \cdot x^{1/F2}$$

Estimated Coefficients:

Tabelle A.14: Freundlich-Modell für AHK-M-DW.

	Estimate	SE	tStat	pValue
F1	19.687	1.2536	15.705	9.6026e-05
F2	4.4826	1.6669	2.6891	0.054708

Number of observations: 6, Error degrees of freedom: 4

Root Mean Squared Error: 1.68

R-Squared: 0.663, Adjusted R-Squared: 0.578

F-statistic vs. zero model: 552, p-value: 1.3e-05

**AHK-M-HCl**

Nonlinear regression model:

$$y = L1 \cdot L2 \cdot x / (1 + L2 \cdot x)$$

Estimated Coefficients:

Tabelle A.15: Langmuir-Modell für AHK-M-HCl.

	Estimate	SE	tStat	pValue
L1	19.961	2.7307	7.3097	0.001863
L2	10.926	45.778	0.23867	0.82309

Number of observations: 6, Error degrees of freedom: 4

Root Mean Squared Error: 1.78

R-Squared: 0.015, Adjusted R-Squared: -0.231

F-statistic vs. zero model: 355, p-value: 3.15e-05

Nonlinear regression model:

$$y = F1 \cdot x^{1/F2}$$

Estimated Coefficients:

Tabelle A.16: Freundlich-Modell für AHK-M-HCl.

	Estimate	SE	tStat	pValue
F1	18.783	2.5605	7.3356	0.0018383
F2	37.458	170.01	0.22032	0.83641

Number of observations: 6, Error degrees of freedom: 4

Root Mean Squared Error: 1.78

R-Squared: 0.0121, Adjusted R-Squared: -0.235

F-statistic vs. zero model: 354, p-value: 3.16e-05

**AHK-O-Opt**

Nonlinear regression model:

$$y = L1 \cdot L2 \cdot x / (1 + L2 \cdot x)$$

Estimated Coefficients:

Tabelle A.17: Langmuir-Modell für AHK-O-Opt.

	Estimate	SE	tStat	pValue
L1	27.856	2.6386	10.557	0.00045544
L2	28.33	34.399	0.82359	0.45644

Number of observations: 6, Error degrees of freedom: 4

Root Mean Squared Error: 3.53

R-Squared: 0.155, Adjusted R-Squared: -0.0561

F-statistic vs. zero model: 163, p-value: 0.000147

Nonlinear regression model:

$$y = F1 \cdot x^{1/F2}$$

Estimated Coefficients:

Tabelle A.18: Freundlich-Modell für AHK-O-Opt.

	Estimate	SE	tStat	pValue
F1	27.002	1.4771	18.28	5.2673e-05
F2	11.153	8.0062	1.393	0.23604

Number of observations: 6, Error degrees of freedom: 4

Root Mean Squared Error: 3.17

R-Squared: 0.319, Adjusted R-Squared: 0.149

F-statistic vs. zero model: 203, p-value: 9.56e-05

**AHK-O-DW**

Nonlinear regression model:

$$y = L1 \cdot L2 \cdot x / (1 + L2 \cdot x)$$

Estimated Coefficients:

Tabelle A.19: Langmuir-Modell für AHK-O-DW.

	Estimate	SE	tStat	pValue
L1	30.798	1.2571	24.499	1.6472e-05
L2	37.919	10.938	3.4668	0.025658

Number of observations: 6, Error degrees of freedom: 4

Root Mean Squared Error: 1.79

R-Squared: 0.809, Adjusted R-Squared: 0.761

F-statistic vs. zero model: 684, p-value: 8.5e-06

Nonlinear regression model:

$$y = F1 \cdot x^{1/F2}$$

Estimated Coefficients:

Tabelle A.20: Freundlich-Modell für AHK-O-DW.

	Estimate	SE	tStat	pValue
F1	30.073	1.1734	25.629	1.3768e-05
F2	10.699	2.9073	3.6801	0.021202

Number of observations: 6, Error degrees of freedom: 4

Root Mean Squared Error: 1.94

R-Squared: 0.774, Adjusted R-Squared: 0.718

F-statistic vs. zero model: 580, p-value: 1.18e-05

**AHK-O-HCl**

Nonlinear regression model:

$$y = L1 \cdot L2 \cdot x / (1 + L2 \cdot x)$$

Estimated Coefficients:

Tabelle A.21: Langmuir-Modell für AHK-O-HCl.

	Estimate	SE	tStat	pValue
L1	34.766	3.8788	8.963	0.0008573
L2	2.5737	1.0581	2.4323	0.071802

Number of observations: 6, Error degrees of freedom: 4

Root Mean Squared Error: 1.93

R-Squared: 0.755, Adjusted R-Squared: 0.693

F-statistic vs. zero model: 513, p-value: 1.51e-05

Nonlinear regression model:

$$y = F1 \cdot x^{1/F2}$$

Estimated Coefficients:

Tabelle A.22: Freundlich-Modell für AHK-O-HCl.

	Estimate	SE	tStat	pValue
F1	24.661	0.85911	28.705	8.7663e-06
F2	3.7601	1.1739	3.2029	0.032809

Number of observations: 6, Error degrees of freedom: 4

Root Mean Squared Error: 2.04

R-Squared: 0.726, Adjusted R-Squared: 0.657

F-statistic vs. zero model: 459, p-value: 1.88e-05

## A4 Modellierung des Abbrandes

Der Abbrand entspricht dem Umsatz des Kohlenstoffs, was bei Betrachtung der Boudouard-Reaktion dem Ertrag des Kohlenmonoxids gleicht. Liegt zu Beginn der Reaktion kein CO vor, gilt für die Stoffmengenanteile  $x$ :

$$x_C = x_{CO_2} = 1 - x_{CO} \quad (\text{A.7})$$

Das chemische Gleichgewicht lautet dann:

$$K = \frac{x_{CO}^2}{1 - x_{CO}} \quad (\text{A.8})$$

Die entstehende quadratische Formel  $x_{CO}^2 + K \cdot x_{CO} - K$  kann aufgelöst werden nach:

$$x_{CO} = \frac{-K \sqrt{K^2 + 4K}}{2} \quad (\text{A.9})$$

Im folgenden Quellcode der Modellierung des Abbrandes wird der Stoffmengenanteil in den Volumenanteil umgewandelt.

```
[T,t] = meshgrid(573:20:1573,0:0.05:4);
% meshgrid erstellt 2D-Gitterkoordinaten
R = 8.314462618; % ideale Gaskonstante in J/(K mol)
H = 172500; % Reaktionsenthalpie der Boudouard-Reaktion in J/mol
S = 176.7; % Reaktionsentropie der Boudouard-Reaktion in J/(mol K)
G = H-T*S; % freie Enthalpie in J/mol
K = exp(-G./(R*T)); % chemische Gleichgewichtskonstante
BO_e = 100*(-K+sqrt(K.^2+4*K))/2;
% BO_e = Abbrand im Gleichgewicht bei Temperatur T
BO = BO_e.*(1-exp(-t));
% BO = Abbrand, temperatur- und zeitabhängig

fs = 22;
subplot(1,2,1)
surfc(T-273,t,BO)
xticks([])
yticks([])
zticks([])
title('a) 3D-Modell des Abbrandes','FontSize',fs,'FontName',
-> 'Times New Roman')
xlabel('T_A [°C]','FontSize',fs,'FontName','Times New Roman')
```

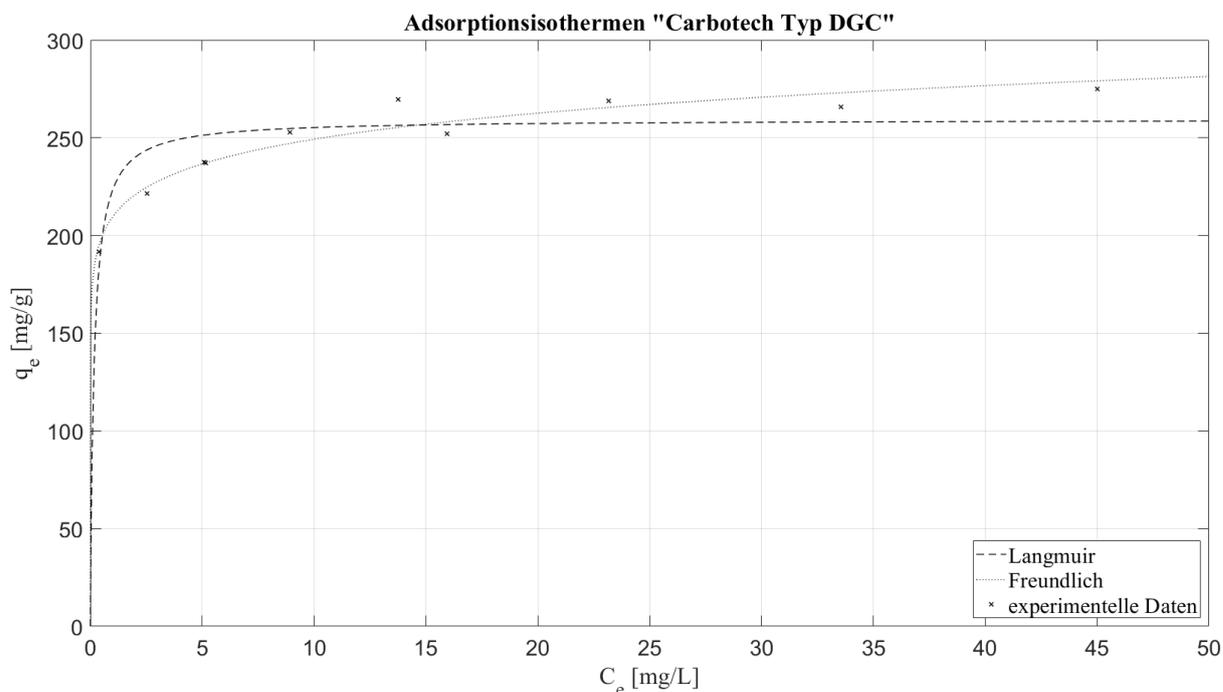
```

ylabel('k_1\cdott_A', 'FontSize', fs, 'FontName', 'Times New Roman')
zlabel('B0 [%]', 'FontSize', fs, 'FontName', 'Times New Roman')
box on
subplot(1,2,2)
surface(T-273,t,B0)
zticks([])
title('b) primitives 3D-Modell des Abbrandes', 'FontSize', fs,
'FontName', 'Times New Roman')
xlabel('T_A [°C]', 'FontSize', fs, 'FontName', 'Times New Roman')
ylabel('k_1\cdott_A', 'FontSize', fs, 'FontName', 'Times New Roman')
zlabel('B0 [%]', 'FontSize', fs, 'FontName', 'Times New Roman')
xlim([300 1100])
ax = gca;
ax.FontSize = fs;
colorbar
colormap jet
set(gcf, 'color', 'w')

```

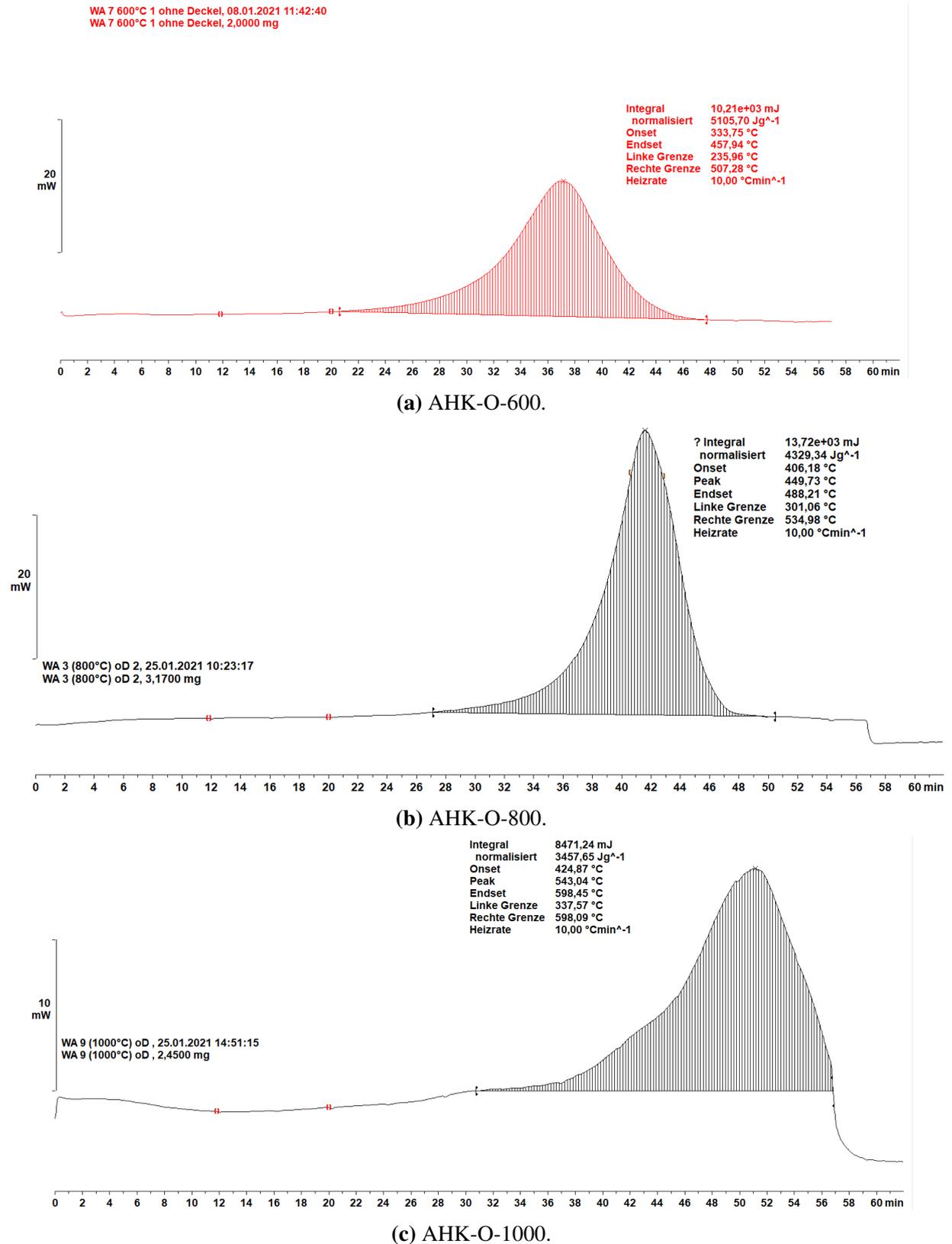
## A5 Abbildungen

### Adsorptionsisotherme KAK

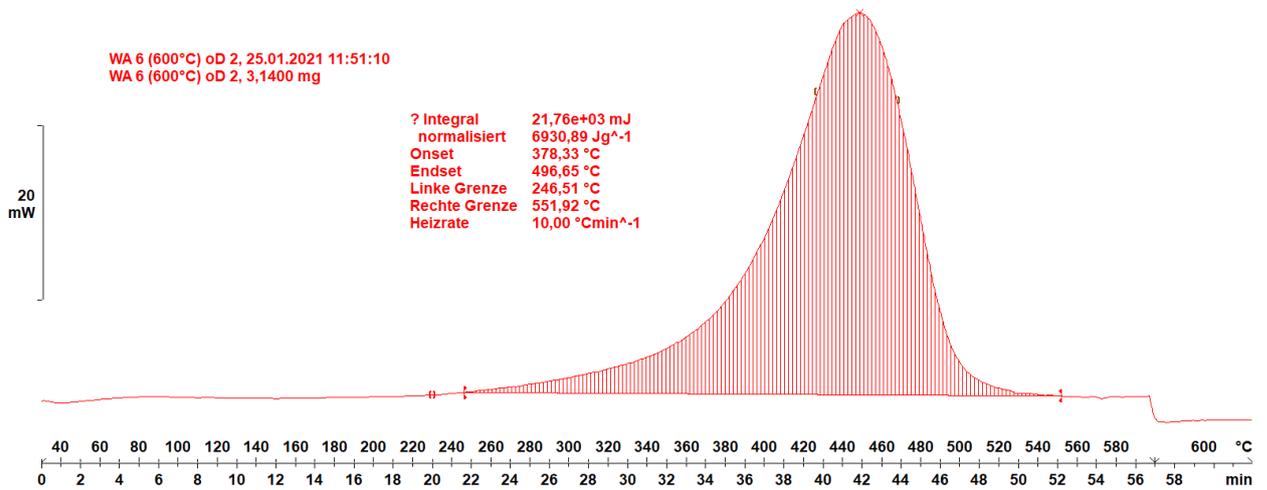


**Abbildung A.1:** Adsorptionsisotherme der konventionellen Aktivkohle.

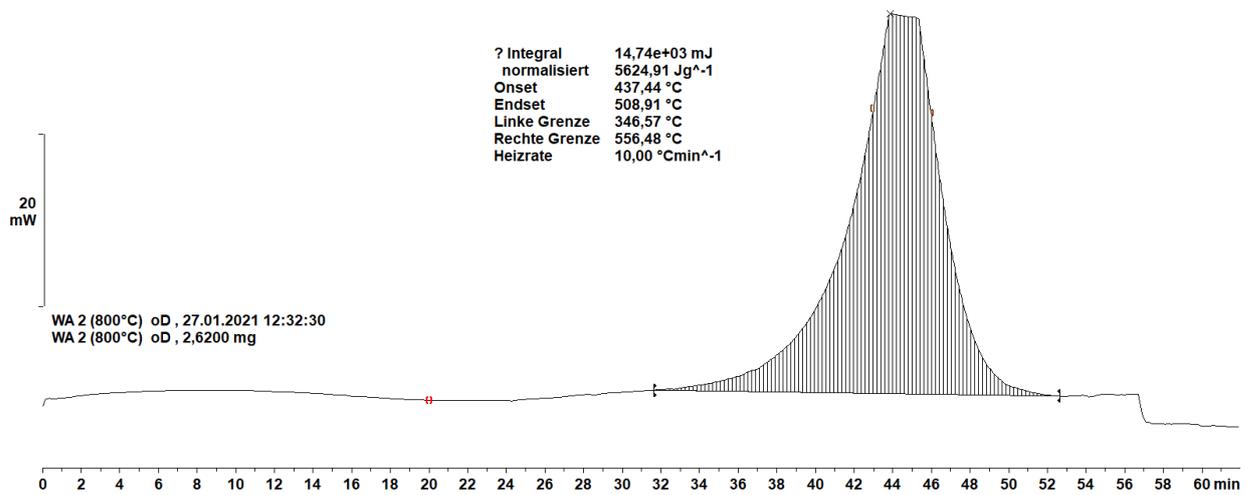
## DSC



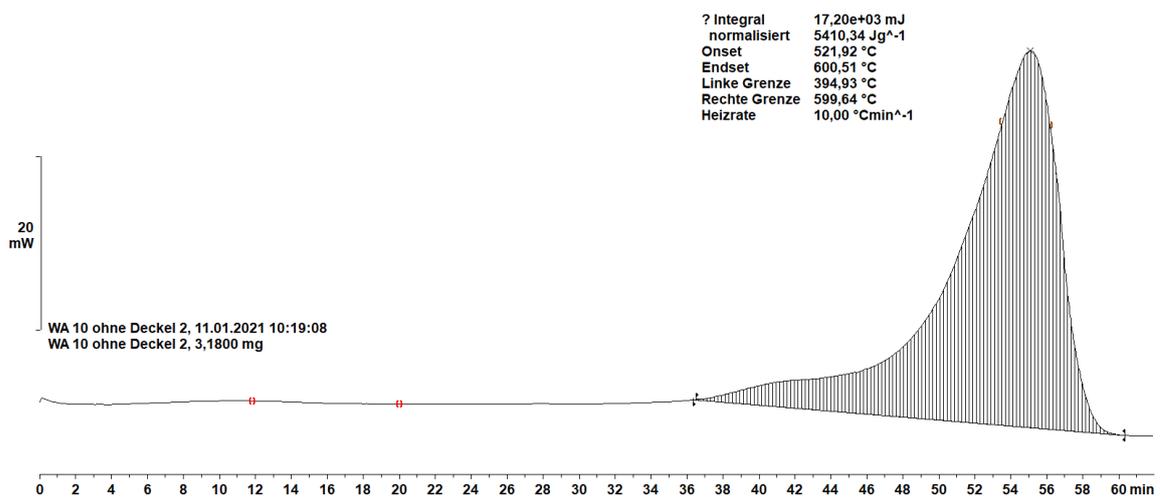
**Abbildung A.2:** DSC der aktivierten Hydrokohlen ohne Schwefelsäurebehandlung: Ermittlung der Enthalpien durch Integration des Wärmeflusses.



(a) AHK-O-600.



(b) AHK-O-800.



(c) AHK-O-1000.

Abbildung A.3: DSC der aktivierten Hydrokohlen mit Schwefelsäurebehandlung: Ermittlung der Enthalpien durch Integration des Wärmeflusses.

## Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Alle verwendeten Quellen aus publizierten oder nicht publizierten Arbeiten sind im Quellenverzeichnis angegeben. Alle Stellen, die aus fremden Arbeiten übernommen wurden, sind als diese gekennzeichnet. Die vorliegende Arbeit wurde bisher nicht zur Benotung eingereicht, weder an der Westsächsischen Hochschule Zwickau noch an einer anderen wissenschaftlichen Universität oder Hochschule.

Zwickau den 7. Juli 2021

Ort, Datum

E. Vorsatz

Emily Vorsatz