

**Jochen Türk, Claudia vom Eyser,  
K. Palmu, R. Otterpohl und T.C. Schmidt**



*Institut für Energie-  
und Umwelttechnik e.V.*

# **Verhalten von Spurenstoffen bei der HTC von Klärschlamm**

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



ALLIANZ  
INDUSTRIE  
FORSCHUNG

# **NEST-HTC**

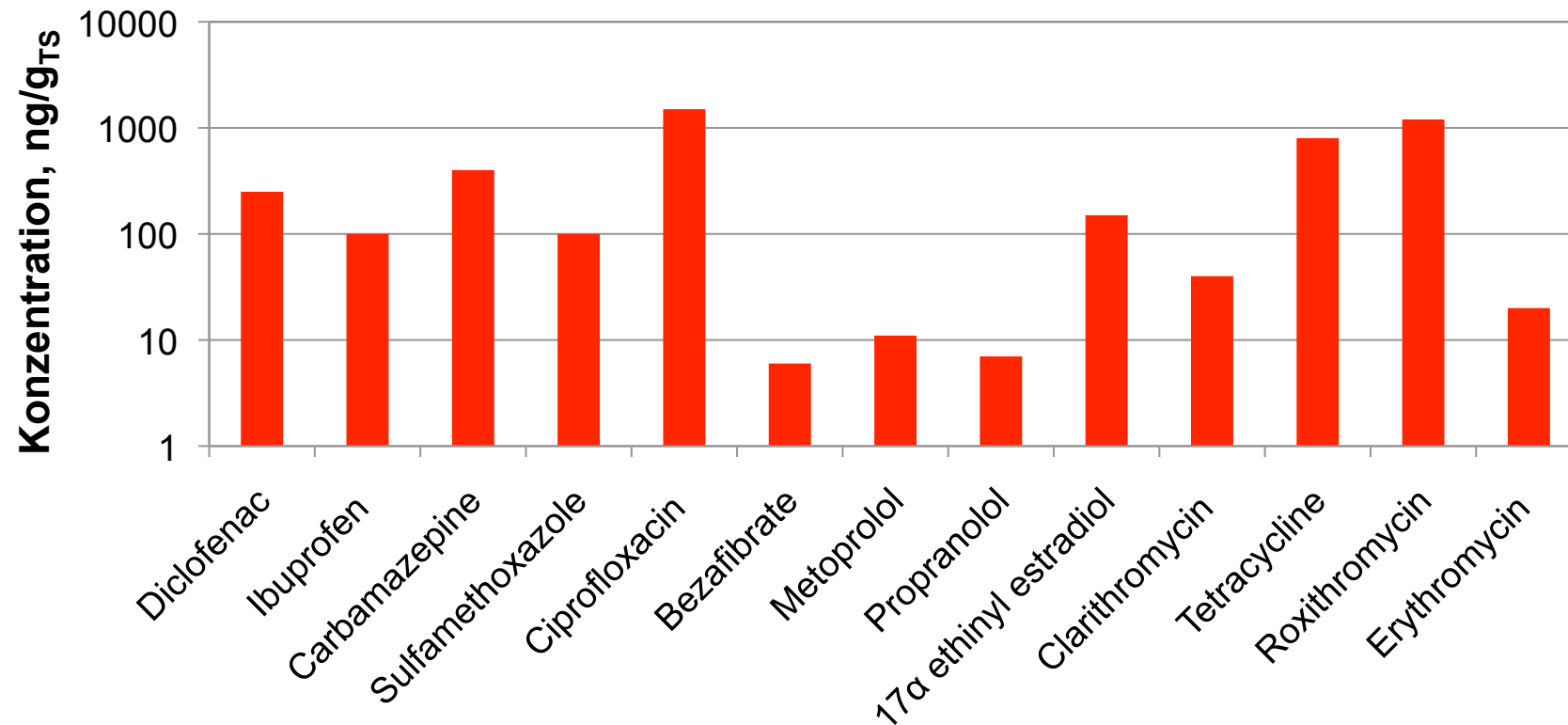


Technische Universität Hamburg-Harburg

# **TUHH**

1. Einleitung
  - Spurenstoffe in Klärschlamm
  - Klärschlammaufbereitung mittels HTC
2. Hydrothermale Karbonisierung am IUTA
3. Ergebnisse
  - Arzneimittel
  - Perfluorierte Substanzen (PFC)
  - Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Dioxine & Furane, polychlorierte Biphenyle (PCB)
4. Zusammenfassung

## Spurenstoffe im Klärschlamm



es/  
};  
.....

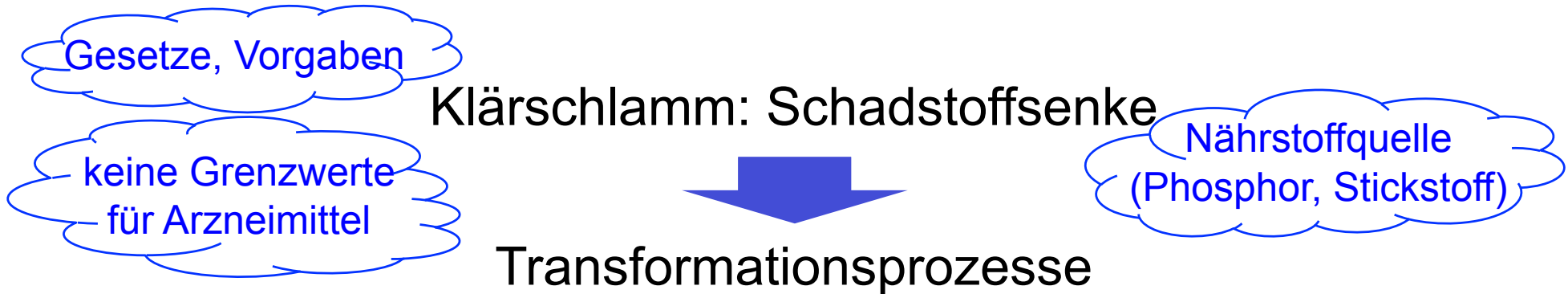
Nieto et al., 2007; Nieto et al., 2010; Jones-Lepp et al., 2007; Nieto et al., 2008; Lillenberg et al., 2009; Göbel et al., 2005; Maoz & Chefetz, 2010; Ternes et al., 2005; Radjenovic et al., 2009; Ding et al., 2011

Gewässer

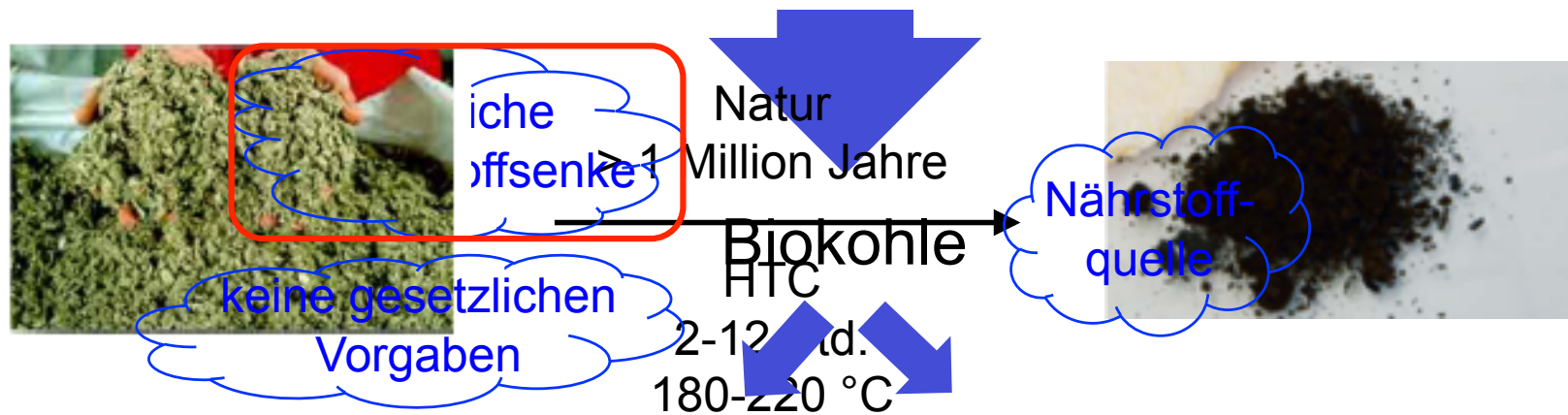
Klärschlamm

chmannche n--mannlich\_17-2271256  
29.jpg; [http://www.duden.de/\\_media\\_/full/T/Toilette-201020507447.jpg](http://www.duden.de/_media_/full/T/Toilette-201020507447.jpg);  
[http://www.herborner-pumpen.de/img/ueb\\_ersicht-pumpen-fuer-klaeranlage.jpg](http://www.herborner-pumpen.de/img/ueb_ersicht-pumpen-fuer-klaeranlage.jpg)

## Klärschlamm und Biokohle

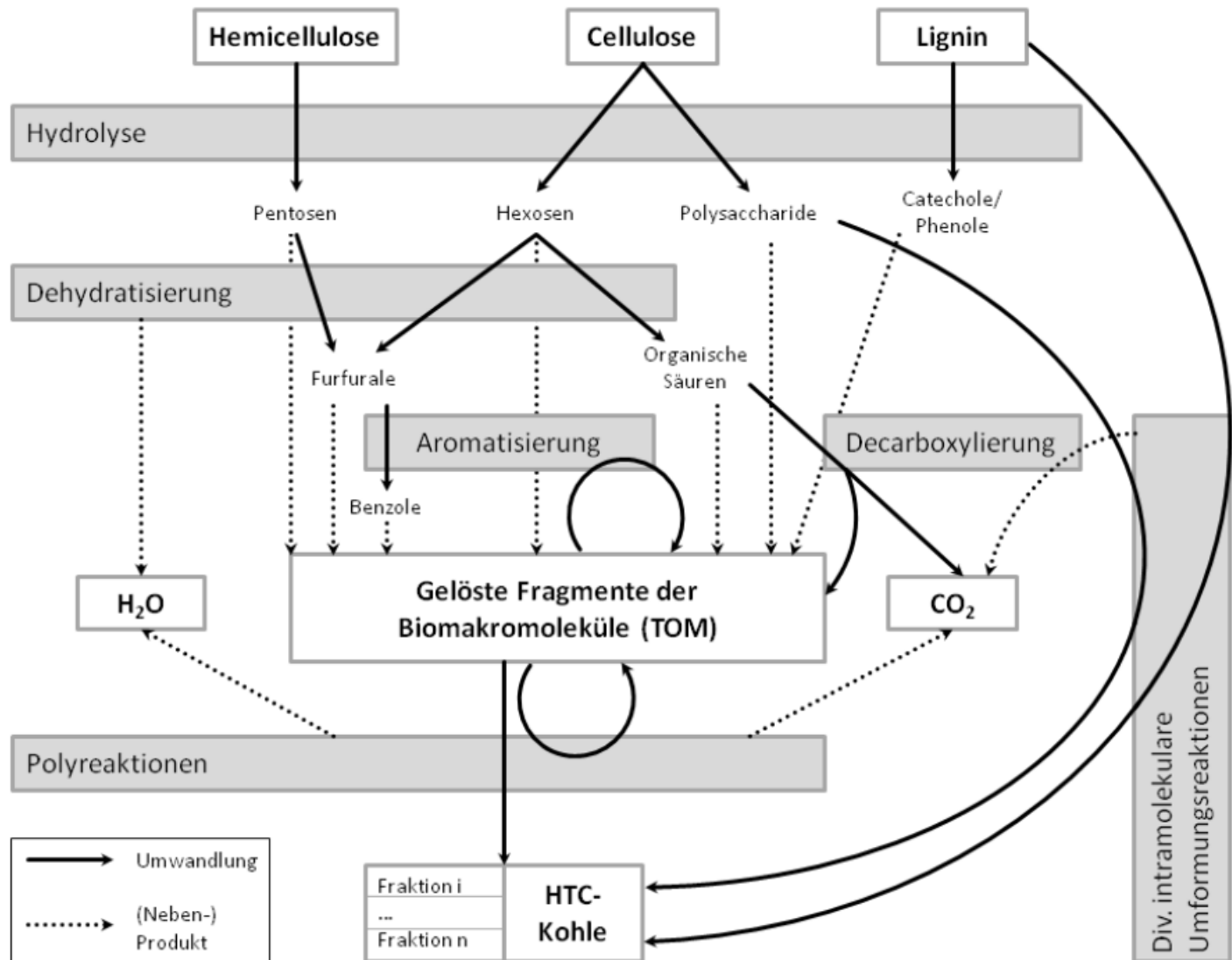


## Hydrothermale Carbonisierung (HTC)



landwirtschaftliche Verwertung Verbrennung

# HTC Prozess



1. Einleitung
  - Spurenstoffe in Klärschlamm
  - Klärschlammaufbereitung mittels HTC
2. Hydrothermale Karbonisierung am IUTA
3. Ergebnisse
  - Arzneimittel
  - Perfluorierte Substanzen (PFC)
  - Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Dioxine & Furane, polychlorierte Biphenyle (PCB)
4. Zusammenfassung

## Büchi Limbo

### Typische Prozessparameter:

- 50 g Klärschlamm
- 17 mL Wasser
- 500 min<sup>-1</sup>
- 210 °C
- 4 Stunden
- etwa 15 bar



200 mL

bis 350 °C

bis 350 bar

Edelstahl





# Probenvorbereitung



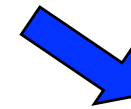
## Klärschlamm

[http://www.um.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/18972/una\\_bg\\_misc\\_008.jpg](http://www.um.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/18972/una_bg_misc_008.jpg)



## Hydrothermale Karbonisierung

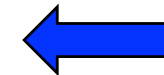
<http://www.buchiglas.com/de/produkte/druck-reaktoren-ruehrautoklaven/limbo.html>



## Filtration



<http://milian-media.s3.amazonaws.com/img/picts/mixijnyz.jpg>



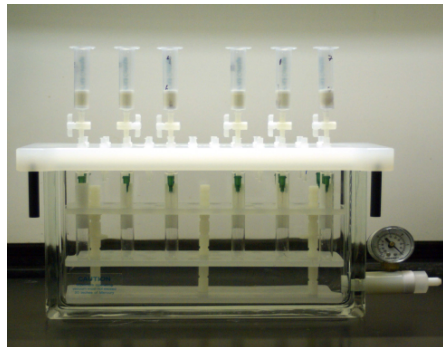
## Gefriertrocknung



## Extraktion



## Aufreinigung



[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/da/SPE\\_Manifold.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/da/SPE_Manifold.jpg)



## Analytik



Qualitätskontrolle   Klärschlamm   Biokohle

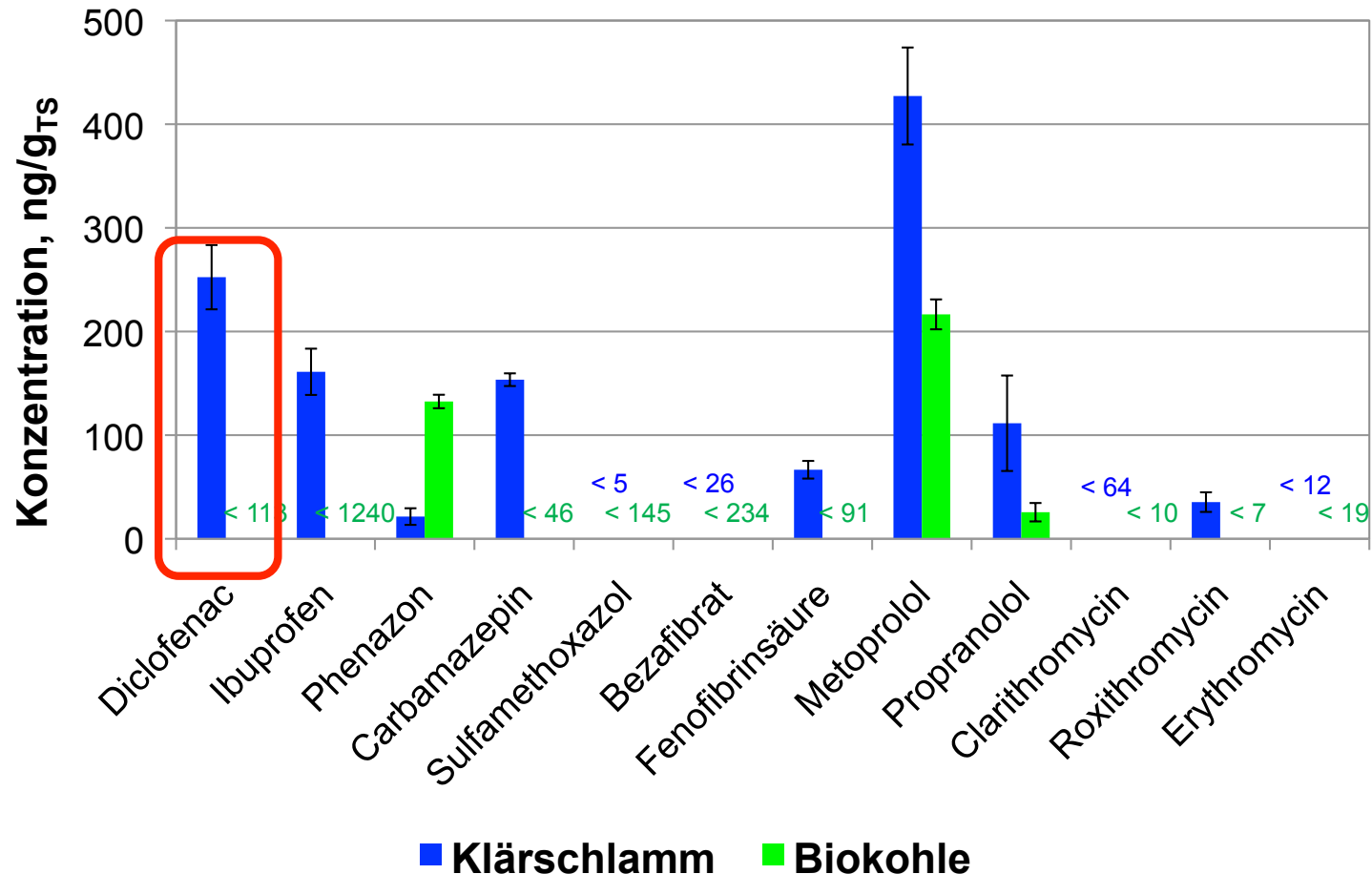


1. Einleitung
  - Spurenstoffe in Klärschlamm
  - Klärschlammaufbereitung mittels HTC
2. Hydrothermale Karbonisierung am IUTA
3. Ergebnisse
  - Arzneimittel
  - Perfluorierte Substanzen (PFC)
  - Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Dioxine & Furane, polychlorierte Biphenyle (PCB)
4. Zusammenfassung

## Abbauverhalten Arzneimittel während der HTC

- Unterschiedliche Substanzklassen
- Unterschiedliches Adsorptionsverhalten
- Standardaddition über das Gesamtverfahren
- ASE Extraktion: 100 °C, 100 bar, 1 x 15 min, 10% Spülvolumen
- Filtration (0,25 µm)
- LC-MS/MS Messung

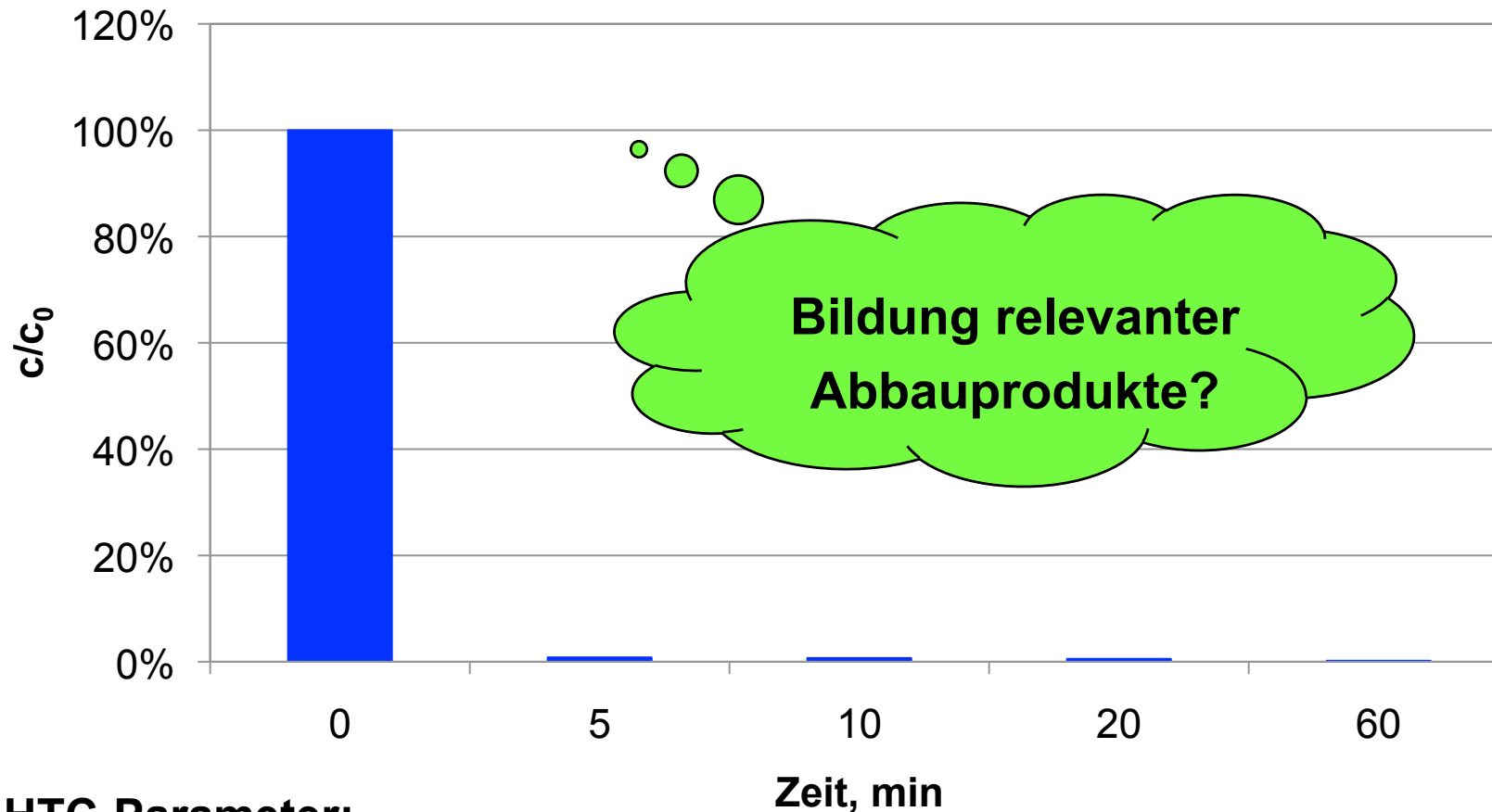
## Abbauverhalten Arzneimittel während der HTC



### HTC-Parameter:

50 g Klärschlamm (Rheinhausen), 17 mL Wasser, 500 min<sup>-1</sup>, 210 °C, 4 Std.

## Abbauverhalten Arzneimittel während der HTC Diclofenac Abbau



### HTC-Parameter:

Diclofenac,  $c_0 = 10 \text{ mg/kg}$ , HTC bei  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ , unterschiedliche Laufzeit

## Abbauverhalten Arzneimittel während der HTC Diclofenac Abbau

Name	Masse [Da]	Ionisationsmodus	Retentionszeit [min]	Intensität*
I	239	positive	21.1	+
II	257	positive	22.1	++
III	270	negative	21.1	+
IV	272	negative	20.6	+
V	282	positive	22.4	++
VI	285	positive	22.9	<b>Decarboxy-Diclofenac</b>
VII	298	negative	21.3	
VIII	313	positive	23.0	++
IX	327	positive	23.1	+++
X	331	positive/negative	19.7	+++
XI	345	positive/negative	20.2	++
XII	353	positive	23.4	++
XIII	353	positive	19.8	++
IX	367	positive	20.3	+

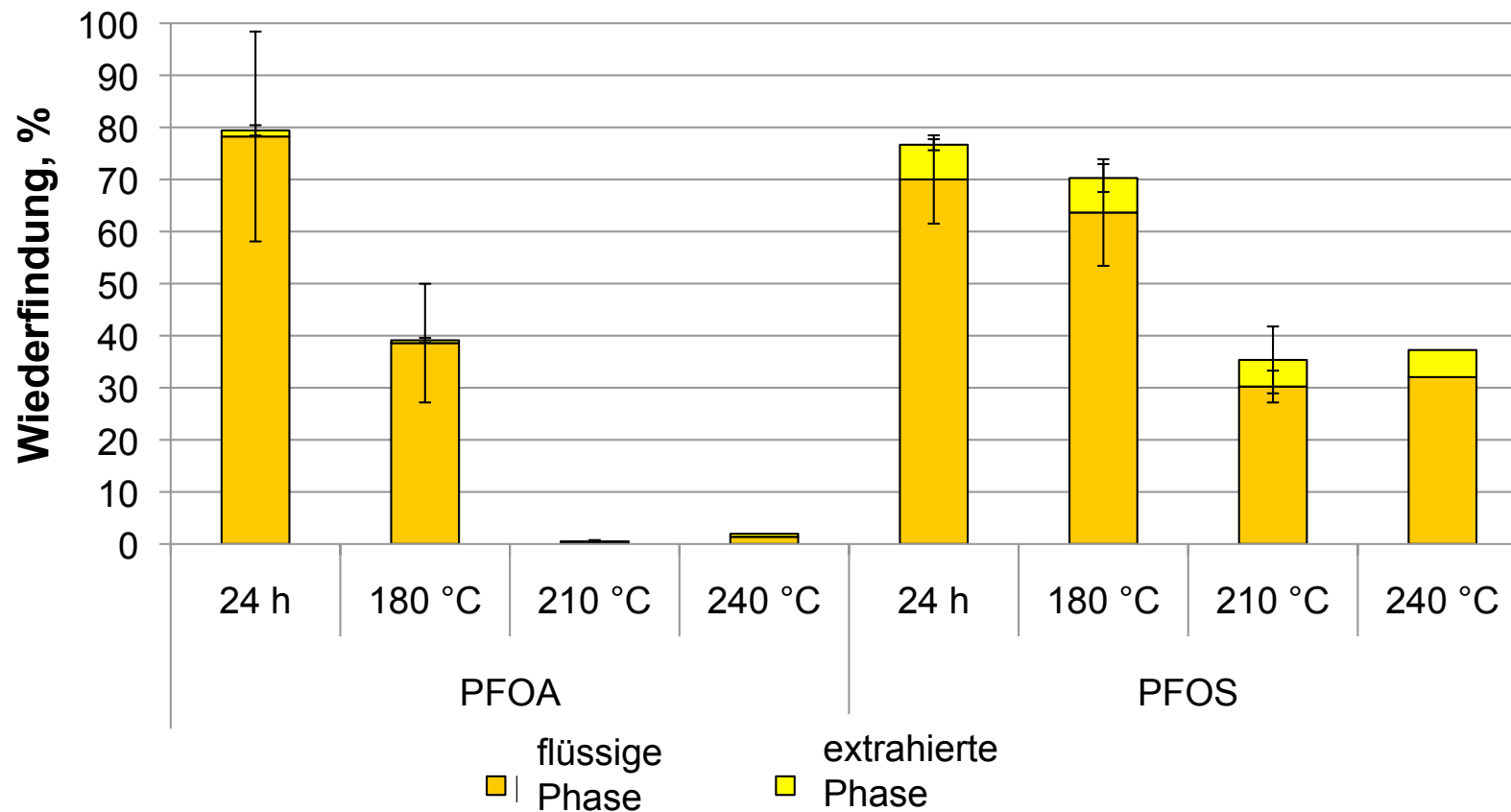
\* Ermittelt über die Peakfläche: +  $\triangle < 1e7$ ; ++  $\triangle > 1e7$ ; +++  $\triangle > 2e7$

## Perfluorierte Substanzen (PFC)

- Starke Adsorption, thermisch sehr stabil
- DIN Entwurf zur Bestimmung von PFC in Schlamm (DIN 38414-14)
- Standardaddition über das gesamte Verfahren
- ASE Extraktion: 70 °C, 100 bar, 2 x 7 min
- SPE Aufreinigung
- Filtration (0,25 µm)
- LC-MS/MS Messung

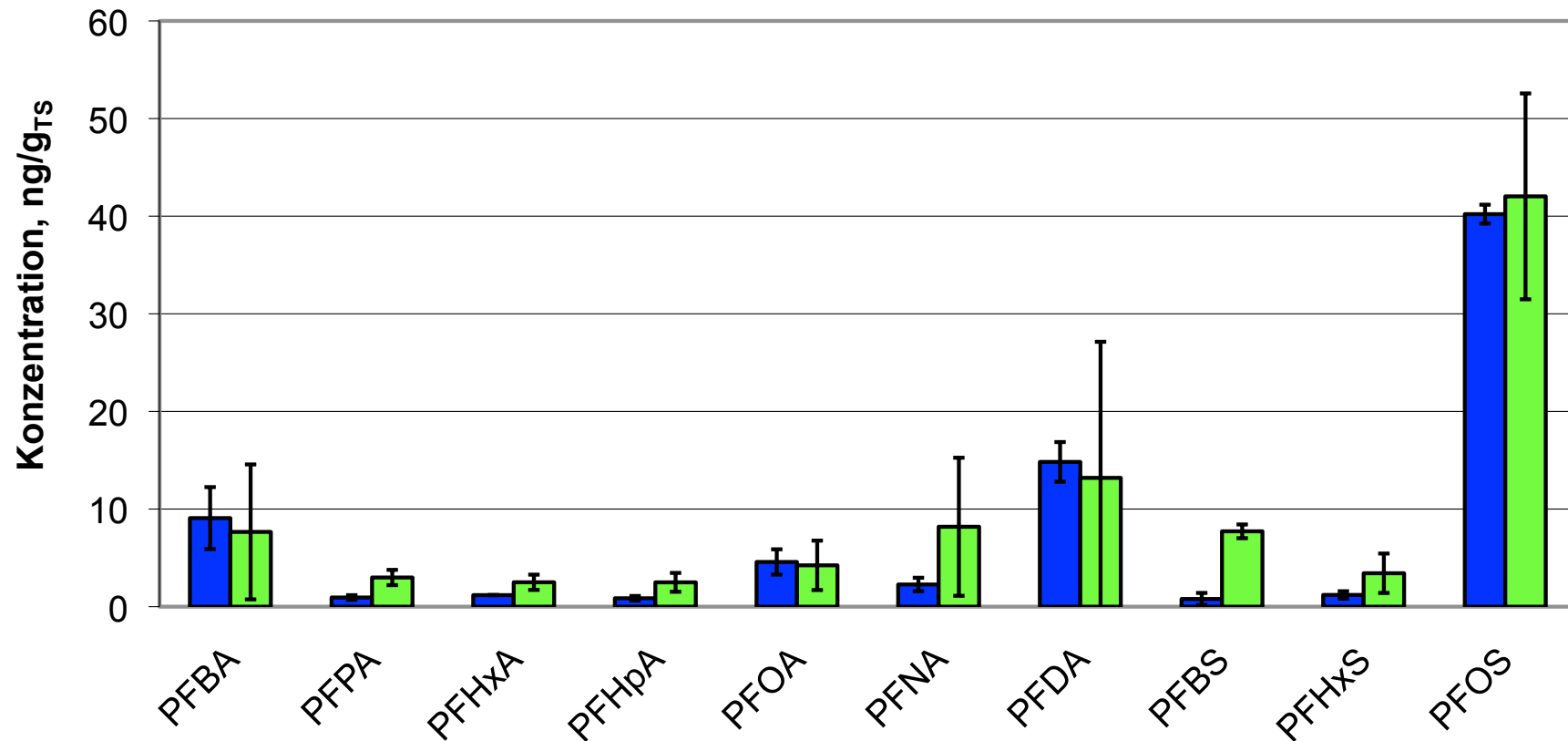


## Perfluorierte Substanzen (PFC) – Inert Versuche



→ PFOS temperaturstabiler als PFOA

## Perfluorierte Substanzen (PFC) während der HTC



→ Keine signifikanten Änderungen der PFC Konzentrationen während der HTC

## **Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Dioxine & Furane (PCDD/F) und Polychlorierte Biphenyle (PCB) während der HTC**

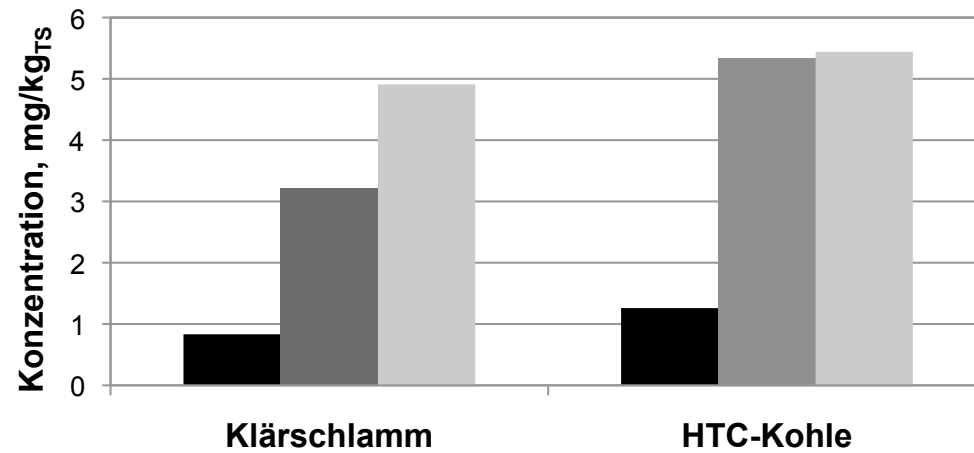
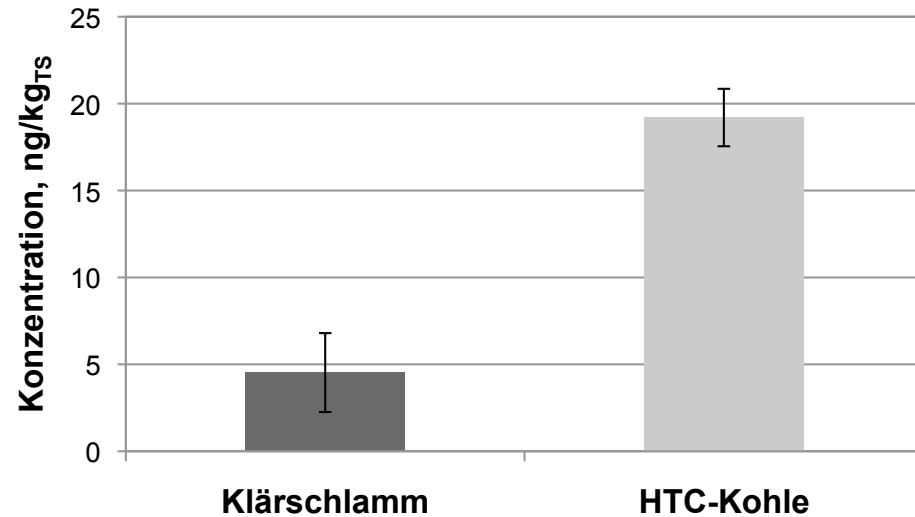
- Teilweise Grenzwerte für Klärschlamm vorhanden
- Validierte Verfahren zur Untersuchung von Klärschlamm vorhanden
- 16 prioritäre PAK, 6 DIN PCB, 7 Dioxine und 10 Furane
- PAK, Dioxine und Furane können bei Pyrolyseprozessen entstehen
- Forderung nach gesetzlichen Regelungen für Biokohle

## Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Dioxine & Furane, Polychlorierte Biphenyle

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), mg/kg<sub>TS</sub>

Dioxine & Furane, ng/kg<sub>TS</sub>

Polychlorierte Biphenyle, mg/kg<sub>TS</sub>



■ Probenahme 1 ■ Probenahme 2 ■ Probenahme 3

1. Einleitung
  - Spurenstoffe in Klärschlamm
  - Klärschlammaufbereitung mittels HTC
2. Hydrothermale Karbonisierung am IUTA
3. Ergebnisse
  - Arzneimittel
  - Perfluorierte Substanzen (PFC)
  - Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Dioxine & Furane, polychlorierte Biphenyle (PCB)
4. Zusammenfassung

## ▪ Arzneimittel

- Einige Arzneimittelwirkstoffe werden während der HTC abgebaut
- Beispiel Diclofenac: Charakterisierung von Transformationsprodukten
- weitergehende Untersuchungen laufen derzeit

## ▪ PFC

- keine signifikante Reduktion der PFC Belastung durch die HTC
- PFOS temperaturstabiler als PFOA

## ▪ PAK, Dioxine & Furane, PCB

- keine signifikante Änderung der PAK Belastung durch die HTC
- Leichte Zunahme der Dioxin- und Furankonzentration  
(bisher keine Grenzwertüberschreitung festgestellt)
- keine signifikante Änderung der PCB Belastung durch die HTC

**Die Verwendung von HTC-Kohle ist nach bisherigen Untersuchungen  
nicht problematisch.**

**Die Belastung mit Spurenstoffen konnte zum Teil verringert werden.**



Vielen Dank für Ihre  
Aufmerksamkeit!



Tabelle 1: Grenzwerte für Schwermetalle und organische Schadstoffe in der geltenden Fassung der Klärschlammverordnung sowie in der geplanten Neufassung.

		geltende AbklärV	neue AbklärV
Blei (Pb)	(mg/kg TM)	900	120 (150) <sup>1</sup>
Cadmium (Cd)	(mg/kg TM)	10	2,5 (3) <sup>1</sup>
Chrom (Cr)	(mg/kg TM)	900	100 (120) <sup>1</sup>
Kupfer (Cu)	(mg/kg TM)	200	700 (850) <sup>1</sup>
Nickel (Ni)	(mg/kg TM)	200	20 (100) <sup>1</sup>
Quecksilber (Hg)	(mg/kg TM)	2	1,6 (2) <sup>1</sup>
Zink (Zn)	(mg/kg TM)	2.500	1.500 (1.200) <sup>1</sup>
AOX 1)	(mg/kg TM)	500	400
StoP 2)	(mg/kg TM)	-	1
PCB 3)	(mg/kg TM)	0,2	0,1
PCDD/F 4)	(mg/kg TM)	100	20
PFT 5)	(mg/kg TM)	-	0,1 <sup>1)</sup>

<sup>1</sup> Werte für Schlämme > 5 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i.d. Trockenmasse. <sup>2)</sup> bis 31.12.2011: 0,2.  
 1) adsorbierbare organisch-gebundene Halogene. 2) Benzo(a)pyren. 3) polychlorierte Biphenyle; Grenzwerte jeweils für die Kongenere Nr. 28,52,101, 138, 153,180. 4) polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane. 5) Summe aus Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS).