

Optimierte HTC-Biokohlen zur Verbesserung des Wasser- und Nährstoffhaushaltes landwirtschaftlicher Böden

Florian Rekate, Hans-Günter Ramke, Klaus Dittert

Abschlussbericht

zum gemeinsamen Projekt der
Abteilung für Pflanzenernährung und Ertragsphysiologie
im Department für Nutzpflanzenwissenschaften der Universität Göttingen und der
Fachgruppe Abfallwirtschaft und Deponietechnik, Fachbereich Umweltingenieur-
wesen und angewandte Informatik, Hochschule Ostwestfalen-Lippe

Projektlaufzeit 14.12.2011 – 30.06.2016

Göttingen, 2017

**Gefördert durch die
Deutsche Bundesstiftung Umwelt**

Förderkennzeichen 29875-35/0



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

Projektbearbeiter

Prof. Dr. Klaus Dittert (**Antragsteller und Projektkoordination**)

Abteilung Pflanzenernährung und Ertragsphysiologie,

Department für Nutzpflanzenwissenschaften der Fakultät für Agrarwissenschaften,

Georg-August -Universität Göttingen

Carl-Sprengel-Weg 1, 37075 Göttingen

Tel. 0551 3925569, Fax 0551 3925570

Email: klaus.dittert@agr.uni-goettingen.de

Prof. Dr.-Ing. Hans-Günter Ramke (**Projektpartner**)

FG Abfallwirtschaft und Deponietechnik, Fachbereich Umweltingenieurwesen und angewandte Informatik, Hochschule Ostwestfalen-Lippe, Standort Höxter

An der Wilhelmshöhe 44, 37671 Höxter

Tel: 05271 687-130, Fax 05271 687-200

E-Mail: hans-guenter.ramke@hs-owl.de

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen	iii
Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Begriffe.....	iv
1. Kurzfassung	Fehler! Textmarke nicht definiert.
2. Einleitung - Umweltrelevanz und Projektkonzept.....	4
2.1 Das Verfahren der Hydrothermalen Karbonisierung.....	4
2.2 Organische Bodensubstanz, landwirtschaftliche Stoffkreisläufe, HTC-Biokohle	5
2.3 Zielsetzung und konzeptioneller Ansatz des Vorhabens	5
3. Einfluss der Karbonisierungsdauer und der Ausbringmenge von HTC-Biokohlen auf Kohlenstoff-Umsetzungen und Treibhausgasemissionen von Böden	7
4. Einfluss verschiedener Karbonisierungstemperaturen von HTC-Biokohlen aus Gärresten auf die Stabilität der Biokohlen nach Anwendung als Bodenverbesserer und deren Einfluss auf die Abgabe klimarelevanter Gase (CO ₂ , N ₂ O).....	11
5. Vergleichende Untersuchung der Wirkung von HTC-Biokohle und pyrolytischer Biokohle auf deren Umsetzungsaktivität und Effekte auf Klimagasemissionen aus Böden ..	Fehler! Textmarke nicht definiert.
6. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen zur Erfassung von Stabilitätsparametern an HTC- und pyrolytischer Biokohle	19
6.1 Chemische Charakterisierung von Biokohlen mittels Extraktion nach Polarität im Soxhlet und anschließender IR-Spektroskopie der Extrakte	19
6.2 Ramanspektroskopische Untersuchungen an HTC- und pyrolytischer Biokohle sowie deren Umsetzungsprodukte mit Montmorillonit und Rinderserumalbumin	22
7. Öffentlichkeitsarbeit	25
8. Fazit	26
9. Zitierte Literatur.....	28

Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen

Tabelle 1: Prozessparameter der Herstellung der HTC-Biokohlen	19
Abbildung 1: Kumulative Kohlenstoffdioxidemissionen aus einem Ackerboden nach Applikation von schwach und intensiv karbonisierten HTC-Biokohlen (2 Stunden/4 Stunden bei 180°C)	8
Abbildung 2: Kumulative Lachgasemissionen aus einem Ackerboden nach Applikation von schwach und intensiv karbonisierten HTC-Biokohlen (2 Stunden/4 Stunden bei 180°C)	8
Abbildung 3: Verlauf der täglichen CO ₂ -Emissionen aus einem Sandboden in einem Gefäßversuch nach Einarbeitung von Gärresten (FR) und HTC-Biokohlen aus Gärresten, die bei unterschiedlichen Temperaturen (HC 150-230) und Schwefelsäurezugabe (+SA) karbonisiert wurden, sowie einem unbehandelten Kontrollboden (Control)	11
Abbildung 4: Verlauf der täglichen N ₂ O-Emissionen aus einem Sandboden in einem Gefäßversuch nach Einarbeitung von Gärresten (FR) und HTC-Biokohlen aus Gärresten, die bei unterschiedlichen Temperaturen (HC 150-230) und Schwefelsäurezugabe (+SA) karbonisiert wurden, sowie einem unbehandelten Kontrollboden (Control)	12
Abbildung 5: Kumulative CO ₂ -Emissionen aus einem Sandboden in einem Gefäßversuch nach Einarbeitung von Gärresten (FR) und HTC-Biokohlen aus Gärresten, die bei unterschiedlichen Temperaturen (HC 150-230) und Schwefelsäurezugabe (+SA) karbonisiert wurden, sowie einem unbehandelten Kontrollboden (Control)	12
Abbildung 6: Kumulative N ₂ O-Emissionen aus einem Sandboden in einem Gefäßversuch nach Einarbeitung von Gärresten (FR) und HTC-Biokohlen aus Gärresten, die bei unterschiedlichen Temperaturen (HC 150-230) und Schwefelsäurezugabe (+SA) karbonisiert wurden, sowie einem unbehandelten Kontrollboden (Control)	13
Abbildung 7: Kumulative CO ₂ -Emissionen aus einem Sandboden nach Einarbeitung von Gärresten (BR), pyrolytischer Biokohle aus Gülle (BC) und HTC-Kohle aus Buchenschnitzeln (HC) in einem Gefäßversuch	16
Abbildung 8: Kumulative N ₂ O-Emissionen aus einem Sandboden nach Einarbeitung von Gärresten (BR), pyrolytischer Biokohle aus Gülle (BC) und HTC-Kohle aus Buchenschnitzeln (HC) in einem Gefäßversuch	17
Abbildung 9: Verlauf der täglichen CO ₂ -Emissionen aus einem Sandboden nach Einarbeitung von Gärresten (BR), pyrolytischer Biokohle aus Gülle (BC) und HTC-Kohle aus Buchenschnitzeln (HC) in einem Gefäßversuch	17
Abbildung 10: Verlauf der täglichen N ₂ O-Emissionen aus einem Sandboden nach Einarbeitung von Gärresten (BR), pyrolytischer Biokohle aus Gülle (BC) und HTC-Kohle aus Buchenschnitzeln (HC) in einem Gefäßversuch	18
Abbildung 11: IR-Spektrum eines Extraktes aus der Soxhlet-Extraktion von HTC-Biokohle	20
Abbildung 12: Raman-Spektrum einer pyrolytischen Biokohle aus Miscanthus	23
Abbildung 13: Raman-Spektren von pyrolytischen Biokohlen aus Buche (BK Buche) und deren Umsetzungsprodukten mit Rinderserumalbumin (BK Buche+BSA) und Montmorillonit (BK Buche+MMT)	24

Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Begriffe

HTC-Biokohle Die Hydrothermale Carbonisierung (HTC) ist ein Verfahren zur chemisch-physikalischen Umwandlung von Biomasse. Unter der HTC wird die Verkohlung organischer Materialien in wässriger Phase unter erhöhten Temperaturen und Drücken verstanden.

Pyrolytische Biokohle Bei der Pyrolyse wird vorzugsweise holzige Biomasse bei hohen Temperaturen und unter Sauerstoffabschluss verkohlt.

Inkohlung Bezeichnet den Prozess der Kohlebildung, bei dem unter Luftabschluss und in der Natur unter dem Druck auflagernder Gesteinsschichten organische Verbindungen entfernt werden. Zurück bleibt elementarer Kohlenstoff, der sich somit im Verhältnis zu allen übrigen Stoffen anreichert.

CO₂ Kohlendioxid, wichtigstes Treibhausgas

N₂O Lachgas, Di-Stickstoffmonoxid, dritt-wichtigstes Permanentgas unter den Treibhausgasen

IR-Spektroskopie*) Infrarotspektroskopie ist ein physikalisches Analyseverfahren, das mit infraroter Strahlung (Wellenlänge: 800 nm bis 1 mm) arbeitet. Das Verfahren gehört zu den Methoden der Molekülspektroskopie, die auf der Anregung von Energiezuständen in Molekülen beruhen. Die IR-Spektroskopie wird zur quantitativen Bestimmung von bekannten Substanzen genutzt, deren Identifikation anhand eines Referenzspektrums erfolgt, oder zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen.

Raman-Spektroskopie*) Unter Raman-Spektroskopie versteht man die spektroskopische Untersuchung der inelastischen Streuung von Licht an Molekülen oder Festkörpern (Raman-Streuung). Sie dient u. a. der Untersuchung der Materialeigenschaften z. B. von Halbleitern oder Pigmenten. Um bei Molekülen Raman-Spektroskopie anwenden zu können, muss sich die Polarisierbarkeit bei Rotation oder Schwingung des Moleküls ändern. Bei der Raman-Spektroskopie wird die zu untersuchende Materie mit monochromatischem Licht bestrahlt, üblicherweise aus einem Laser. Im Spektrum des an der Probe gestreuten Lichts werden neben der eingestrahlten Frequenz noch weitere Frequenzen beobachtet. Die Frequenzunterschiede zum eingestrahlten Licht entsprechen den für das Material charakteristischen Energien.

*) Quelle: wikipedia, zur besseren Lesbarkeit leicht gekürzt

1. Kurzfassung

Die Karbonisierung von organischer Substanz durch Inkohlung auf pyrolytischem oder hydrothermale Wege gilt als aussichtsreiche Strategie, um wertvolle Bodenhilfsstoffe zu erzeugen. Sie sollen die Fruchtbarkeit von Böden erhöhen und durch langfristige Festlegung von atmosphärischem CO₂ zum Klimaschutz beitragen. Zahlreiche Berichte über Verbesserungen von Merkmalen der Bodenfruchtbarkeit liegen vor, in wenigen Untersuchungen traten allerdings auch unerwünschte Nebenwirkungen auf. Ursachen für unterschiedliche Effekte sind in der allgemein sehr großen Heterogenität der geprüften Kohlen zu sehen, die ihre Ursachen v.a. in unterschiedlichen Ausgangssubstraten und unterschiedlichen Prozessbedingungen haben.

In dem hier vorgestellten Forschungs- und Entwicklungsprojekt standen Fragen im Mittelpunkt, inwiefern Umsetzungsprodukte von landwirtschaftlichen Reststoffen, die ohne vorherige, energieaufwändige Trocknung mit dem Verfahren der Hydrothermale Karbonisierung (HTC) aufbereitet wurden, zur Kohlenstoffsequestrierung in Böden geeignet sind und dabei möglichst positive Wirkungen auf Umwelt und Bodenfruchtbarkeit zeigen. Da es sich bei einem Großteil der Berichte von positiven Wirkungen um pyrolytisch erzeugte Biokohlen handelte, die nur aus getrockneten Ausgangsstoffen erzeugt werden können, wurden hier vergleichende Ansätze gewählt, um die deutlich seltener geprüften HTC-Kohlen zu evaluieren.

Im vorliegenden Forschungs- und Entwicklungsvorhaben war ursprünglich vorgesehen, ein großes Spektrum verschiedener HTC-Biokohlen zu produzieren und von einigen HTC-Biokohletypen auch größere Mengen zu erzeugen, um deren Wirksamkeit in landwirtschaftlichen Feldversuchen zu prüfen. Dieses Konzept musste im Verlauf des Projekts sehr stark geändert werden, weil sich bereits im ersten Jahr die Sicherheitsansprüche an die experimentelle Erzeugung der HTC-Biokohlen geändert haben und es seitens der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Ostwestfalen-Lippe nicht möglich war, die Vielfalt und insbesondere die Mengen an HTC-Biokohlen bereitzustellen. Das Teilprojekt zur Prüfung der Biokohlen im Feldversuch, das ursprünglich durch Kollegen des Göttinger Instituts für Zuckerrübenforschung beantragt worden war, konnte daher seine Untersuchungen nicht aufnehmen, so dass all diese Aktivitäten und dementsprechend auch die bewilligten Mittel im Einvernehmen mit der DBU storniert wurden.

Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit an prüffähigen HTC-Biokohle-Mengen wurden auch die ursprünglich vorgeschlagenen Laborstudien modifiziert. In den Mittelpunkt des Vorhabens rückte daher eine Reihe von Laborstudien zur Wirkungen von verschiedenen HTC-Biokohlen auf die Freisetzung von klimarelevanten Spurengasen, die in früheren Berichten über pyrolytische Biokohlen als besonders positive Nebenwirkung für diesen Biokohle-Typ herausgestellt worden sind. Des Weiteren wurden zwei spektroskopische Studien durchgeführt, die sich mit Fragen des Inkohlungsgrades befassten, somit Grundlagen für die Beurteilung der Dauerhaftigkeit der möglichen Kohlenstoffsequestrierung und der langfristigen Wirksamkeit auf die Bodenfruchtbarkeit bereitstellen.

Kurzfassung

In einem ersten Inkubationsversuch wurden die Emissionen an CO₂ und N₂O aus einem sandigen Ackerboden nach Biokohleapplikation über einen Zeitraum von 12 Tagen gaschromatografisch bestimmt. Im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle führte die Applikation der HTC-Biokohlen zu einem deutlichen Anstieg der CO₂-Flüsse aus dem Boden. Erwartungsgemäß stiegen die CO₂-Emissionen durch eine Erhöhung der applizierten Kohlemengen von 0,2 Gew.-% auf 1,2 Gew.-% stark an. Insbesondere während der ersten zwölf Tage wurden stark erhöhte CO₂-Flüsse beobachtet. Durch eine Verlängerung der Karbonisierungszeit im Herstellungsprozess der HTC-Biokohlen von 2 h auf 4 h wurden die CO₂-Emissionen um bis zu 14 % verringert. Die Prüfung der N₂O-Emissionen unter feuchten Bodenbedingungen, die die Denitrifikation fördern, zeigte nach HTC-Biokohle-Beimengung von 0,2 Gew.-% im Vergleich zur Kontrolle sehr stark erhöhte Emissionen. Bei Applikation von 1,2 Gew.-% zeigte sich über den 12-tägigen Zeitraum im Vergleich zur Kontrolle eine Verminderung, die sehr wahrscheinlich durch spezifische Effekte der sehr großen Biokohlemengen auf die Denitrifikation zu erklären ist. Ein eindeutiger Effekt der unterschiedlichen Karbonisierungszeiten von zwei und vier Stunden auf die Lachgasemissionen konnte nicht festgestellt werden.

In einem Folgeversuch wurde in einem sehr ähnlichen Ansatz über 33 Tage die Applikation von HTC-Biokohlen aus Gärresten geprüft, welche bei unterschiedlichen Temperaturen (150°C, 170°C, 230°C sowie 230°C + Zugabe von Schwefelsäure) hergestellt wurden. Die Kontrollböden ohne organische Zuschlagsstoffe zeigten die geringsten CO₂-Emissionen. Die bei moderaten Temperaturen (150 °C; 170 °C) karbonisierten HTC-Biokohlen führten hingegen im Vergleich zur Kontrolle und auch im Vergleich zur Variante mit unkarbonisiertem Gärrest zu deutlich erhöhten CO₂-Flussraten. Erst die HTC-Kohlen, die bei vergleichsweise hohen Temperaturen von 230 °C hergestellt worden waren, erreichten das Niveau des unkarbonisierten Gärrests. Die Verwendung von Schwefelsäure als Zuschlagsstoff während des Prozesses führte zu merklich verringerten CO₂-Emissionen im Vergleich zum Gärrest. Die N₂O-Flüsse in den Varianten mit HTC-Kohlen aus Gärrest waren im Vergleich zur Kontrolle und zum unkarbonisierten Gärrest erhöht. Insbesondere in den ersten 12 Tagen des Versuchs wurden durch die HTC-Biokohlen erhebliche Emissionen an N₂O verursacht. Im Gegensatz hierzu führte die mit Schwefelsäure versetzte Kohle zu den geringsten N₂O-Emissionen aller Prüfglieder.

In einer dritten Versuchsreihe zur Gasemission wurde der Einfluss von HTC-Biokohlen aus Bullengülle, pyrolytischer Biokohle aus Buche sowie von Gärresten im Zusammenwirken mit einem sandigen Ackerboden bestimmt. Am Tag 8 erfolgte eine mineralische Düngung (äquiv. zu ca. 150 kg N ha⁻¹). Vergleichend wurden auch eine gedüngte und eine ungedüngte Kontrolle ohne organische Boden-Zuschlagsstoffe geprüft. Von den beiden Kontrollböden (+/- N-Düngung) wurden die geringsten Mengen an CO₂ emittiert – das Prüfglied mit pyrolytischen Biokohlen zeigte einen lediglich geringfügigen Anstieg der CO₂-Emissionen im Vergleich zu den Kontrollen. Sowohl bei der hydrothermal umgesetzten Bullengülle als auch bei den unkarbonisierten Gärresten zeigte sich unabhängig von einer mineralischen Düngung ein starker Anstieg der gasförmigen Kohlenstoffverluste in Form von CO₂. Hinsichtlich der Lachgasemissionen führte die Anwendung der pyrolytischen Biokohlen zu einer Reduktion der Emissionen im Vergleich zu den

Kontrollen. Sowohl die HTC-Kohle als auch die unkarbonisierten Gärreste verursachten einen sehr deutlichen Anstieg der N_2O -Gesamtabgabe aus dem Boden, da besonders in den ersten 5 Tagen nach der mineralischen Düngung die N_2O -Flüsse stark anstiegen.

Die letzte Untersuchung befasste sich zunächst mit der Analyse von Extrakten aus der Soxhlet-Extraktion verschiedener Biokohlen mittels Infrarot-Spektroskopie, um Informationen über verbliebene aktive Verbindungsgruppen in den Biokohlen zu gewinnen. Für das Extraktionsmittel mit der höchsten Polarität ergaben sich die höchsten extrahierbaren Massenanteile der HTC-Biokohlen, was einen hohen Gehalt an polaren Verbindungen vermuten lässt und durch die Analyse der Spektren bestätigt wurde. Die Analyse der Extrakte ergab einen hohen Gehalt an polaren, sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen. Dazu gehören Hydroxyl-, Carbonyl-, und Carboxylgruppen. Auch Etherbrücken und phenolische Verbindungen konnten in den Extrakten identifiziert werden. Des Weiteren enthielten die Extrakte sowohl aliphatischen als auch aromatisch gebundenen Kohlenstoff. All dies wird dahingehend interpretiert, dass in den geprüften HTC-Biokohlen noch hohe Anteile an wenig karbonisierten Ausgangsstoffen vorliegen.

In den anschließenden Raman-spektroskopischen Untersuchungen wurden in pyrolytisch erzeugten Biokohlen substantielle Anteile grafitischer Strukturen nachgewiesen, die als klarer Beleg für einen hohen Karbonisierungsgrad und damit auf eine hohe Abbau-Stabilität dieser pyrolytisch erzeugten Biokohlen bei Verwendung als Bodenverbesserer zu bewerten sind. Bei den geprüften hydrothermal erzeugten Biokohlen (HTC-Biokohlen) fehlten diese Strukturen ganz. Dies ist erneut als klarer Hinweis zu sehen, dass die Karbonisierung zumindest bei den hier geprüften HTC-Biokohlen wenig bis kaum vorangeschritten war. Dieser Befund unterstützt die aus den Spurengasemissionsstudien gewonnenen Erkenntnisse, dass es in den geprüften HTC-Biokohlen im Gegensatz zu den geprüften pyrolytischen Biokohlen sehr substantielle Anteile der C-Skelette in einem nicht-stabilisierten Zustand vorliegen, so dass sie mikrobiell zersetzbar sind und nicht zur dauerhaften C-Sequestrierung beitragen.

Für zukünftige Forschungs- und Entwicklungsarbeiten kann abgeleitet werden, dass die hydrothermale Karbonisierung für die hier geprüften Karbonisierungsbedingungen mit Temperaturen von 150-230 °C und Karbonisierungszeiten von 2-4 Stunden Dauer zumindest bei der hier geprüften technischen Umsetzung nicht zu Biokohle-Bodenzuschlagsstoffen führte, die hinsichtlich C-Sequestrierung oder ihrer Wirkung auf die Lachgasemission aus gedüngten Böden als günstig zu bewerten sind. Der einzige positiv überraschende Befund lag in der Wirkung des Zuschlagstoffs Schwefelsäure während des Prozesses der hydrothermalen Carbonisierung. Unter sonst gleichen Karbonisierungsbedingungen war hierdurch offensichtlich eine etwas stabilere HTC-Biokohle entstanden, die zu geringeren CO_2 - und deutlich geringeren N_2O -Freisetzungen führte. Eine genauere Betrachtung der Ursachen dieses Phänomens war im vorliegenden Projekt leider nicht möglich.

2. Einleitung - Umweltrelevanz und Projektkonzept

2.1 Das Verfahren der Hydrothermalen Karbonisierung

Die Hydrothermale Karbonisierung (HTC) ist ein Verfahren zur chemisch-physikalischen Umsetzung von Biomasse, das auf dem natürlichen Prozess der Inkohlung von organischem Material basiert. Grundlegende Erkenntnisse wurden bereits vor ca. 100 Jahren erarbeitet, doch das Verfahren wurde für eine technische Nutzung erst Mitte des letzten Jahrzehnts wiederentdeckt und deutlich weiterentwickelt. Von Hydrothormaler Karbonisierung wird gesprochen, wenn – meist pflanzliche – Biomasse unter den folgenden Bedingungen umgesetzt wird (vergleiche Funke und Ziegler 2010):

- Suspendierung der Biomasse in wässriger Phase
- Temperaturen zwischen 180 °C und 250 °C
- Drücke im Bereich des jeweiligen Siededrucks und höher
- Reaktionsdauer zwischen 1 h bis zu 12 h (und deutlich mehr)

Funke und Ziegler (2010) gliedern in ihrem Übersichtsbeitrag die Prozesse der Hydrothermalen Karbonisierung in mehrere Phasen:

- Hydrolyse
- Dehydratisierung
- Decarboxylierung
- Polymerisation
- Aromatisierung (unter Umständen)

Die erzeugte HTC-Biokohle weist demnach infolge der Dehydratisierung und Decarboxylierung deutlich geringere O/C- und H/C-Molverhältnisse auf als das Ausgangssubstrat. Sie ähnelt in der Regel auch in der Energiedichte einer Braunkohle. Arbeiten von Ramke et al (2010) belegen, dass sich Unterschiede in den Inkohlungsbedingungen durch Variation der Prozessführung erheblich auf die physikalischen Charakteristika und die genannten Molverhältnisse auswirken. Dabei betrug die Kohlenstoffausbeute – der in der HTC-Biokohle enthalten gebliebene Kohlenstoff – bei den meisten Substraten unter üblichen Karbonisierungsbedingungen ca. 75 %. Die Kohlenstoff-Effizienz des Verfahrens kann damit im Vergleich mit anderen Konversionstechniken als hoch bezeichnet werden. Der große Vorteil der Hydrothermalen Karbonisierung besteht darin, dass Ausgangssubstrate mit hohem Wassergehalt verwendet werden können, eine vorherige Trocknung also entfällt, und dass nach dem Prozess die wässrige Phase wesentlich besser von der entstandenen HTC-Biokohle abgetrennt werden kann als bei unbehandelter Biomasse. Unklar ist allerdings auch heute noch, ob die bei den exothermen Karbonisierungsreaktionen freiwerdende Energie ausreicht, um den Prozess im großtechnischen Maßstab energieautark durchzuführen.

2.2 Organische Bodensubstanz, landwirtschaftliche Stoffkreisläufe, HTC-Biokohle

Die organische Substanz eines Bodens ist von zentraler Bedeutung für seine Fruchtbarkeit. Sie trägt maßgeblich bei zu seinen Funktionen als Speicher, Filter und Puffer für Stoffe wie Wasser, Pflanzennährelemente und Schadstoffe sowie als Lebensraum für Bodenorganismen und sie ermöglicht das vitale Wachstum höherer Pflanzen. Für eine gute Bodenfruchtbarkeit ist je nach Bodenart ein spezifischer Gehalt an organischer Substanz erforderlich. Der Gehalt an organischer Bodensubstanz ergibt sich aus der regelmäßig zugeführten Menge und der Qualität von humusreproduktionswirksamen organischen Reststoffen und deren Um- und Abbauraten in Abhängigkeit von den Klimabedingungen. Damit ist die organische Bodensubstanz zugleich Quelle und Senke von Kohlenstoff. In ihr ist ein erheblicher Teil des globalen Kohlenstoffs gespeichert (Lal 2008).

Die aktuelle Förderung der Energiegewinnung aus erneuerbaren Ressourcen im Rahmen der nationalen Klimaschutzstrategie dürfte zukünftig zu einer sehr starken Verwertung landwirtschaftlicher Biomasse für energetische Zwecke (u.a. Getreidestroh zur Verbrennung oder als Rohstoff für BtL, Biogasgewinnung auf Basis Mais oder Zuckerrübe) führen. Damit kann eine sinkende Zufuhr von humusreproduktionswirksamen Stoffen mit negativen Auswirkungen auf den Humushaushalt und die Funktionsfähigkeit landwirtschaftlicher Böden vorhergesagt werden. Eine nachhaltige Energiegewinnung aus erneuerbaren Ressourcen erfordert daher eine gezielte Rückfuhr organischer Substanz, die die genannten Bodenfunktionen erfüllen kann, die allerdings gleichzeitig eine gewisse Langlebigkeit aufweisen sollte.

Flüssigmiste aus Tierhaltung (Gülle) und Gärreste aus Biogasanlagen wurden in Deutschland im Jahr 2010 in einer Menge von 191 Mio. m³ auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht (Statistisches Bundesamt 2011). Neben der Zufuhr von Nährstoffen ist damit eine beträchtliche Einbringung von organischem Kohlenstoff verbunden. Allerdings werden von diesem Kohlenstoff nur 25 - 30 % in mittelfristig stabilen Humus überführt (VDLUFA 2004), eine wirklich langfristige C-Festlegung ist mit diesen Wirtschaftsdüngemitteln nicht möglich. Sie können nur durch regelmäßig wiederkehrende Anwendung zur Erhöhung der C-Vorräte der Böden und zur Bodenfruchtbarkeit beitragen. Die Hydrothermale Karbonisierung von Gülle und Gärresten könnte dazu beitragen, die Abbaustabilität des enthaltenen Kohlenstoffs zu steigern. Da diese Düngemittel in großen Mengen anfallen, liegt die große Chance des HTC-Verfahrens darin, dass auf die energieaufwändige Trocknung der Ausgangssubstrate verzichtet werden kann.

2.3 Zielsetzung und konzeptioneller Ansatz des Vorhabens

Im ursprünglichen Antrag zum vorliegenden Vorhaben wurde beantragt und bewilligt, dass in drei Teilprojekten eine schrittweise Optimierung der HTC-Biokohle-Erzeugung nach Maßgabe wichtiger Kriterien aus den Disziplinen Bodenökologie/Bodenphysik, Pflanzenbau und Pflanzenernährung vorgenommen wird. Geplant waren ein Teilprojekt 1 zur „HTC-Prozessoptimierung und HTC-Biokohle-Charakterisierung“, ein Teilprojekt 2 mit dem Titel „Pflanzennährelemente,

ihre Verfügbarkeit und Aufnahme“ und ein Teilprojekt 3 zur Prüfung der Wirkung von HTC-Biokohle auf „Bodenphysikalische Effekte und Pflanzenwachstum im Feld“.

Die über mehrere Jahre vor Projektbeginn in der Hochschule Ostwestfalen-Lippe betriebene Labor-Versuchsanlage zur Erzeugung von HTC-Biokohlen wurde gegen Ende des ersten Projektjahres einer Sicherheitsprüfung unterzogen und daraufhin nahezu vollständig stillgelegt. Sie blieb im Folgenden für lange Zeit nicht nutzbar. Die ursprünglich geplante, stufenweise Optimierung des HTC-Prozesses nach pflanzenbaulichen Kriterien konnte daher nicht wie vorgesehen erfolgen; die Erzeugung der erforderlichen HTC-Biokohlemengen für die Feldversuche entfiel dadurch sogar ganz, so dass Teilprojekt 3, das erst im zweiten Projektjahr mit Feldstudien starten sollte, in Rücksprache mit der DBU vollständig storniert wurde.

Abweichend vom ursprünglichen Konzept wurde der Forschungsschwerpunkt des Projekts daraufhin verändert, sodass nunmehr der erste thematische Schwerpunkt auf Fragen der Abbaustabilität der in dieser Hinsicht bis dato nur wenig charakterisierten HTC-Biokohlen gelegt wurde. Analog zum ursprünglichen Konzept wurden HTC-Biokohlen geprüft, die unterschiedlich intensiv karbonisiert worden waren. Konkret wurde der Prozess unterschiedlich lange gefahren und bei unterschiedlichen HTC-Temperaturen durchgeführt, um Auskünfte über den Einfluss dieser Stellgrößen bezüglich der Abbaustabilität von HTC-Biokohlen in Böden abzuleiten. Auch der Einfluss unterschiedlicher Mischungsverhältnisse von HTC-Biokohlen mit Boden, die typischen Aufwandmengen für landwirtschaftliche Böden entsprachen, wurde geprüft. Die Nutzung eines manuellen Hauben- und eines automatisierten Gasanalyse-Systems gestattete es, mit dieser Messanordnung parallel zum Studium der Kohlenstoff-Abbauraten (CO_2 -Freisetzung) auch die Lachgas-Freisetzungsraten zu erfassen. Der zweite thematische Schwerpunkt lag daher bei Untersuchungen zur Wirkung von HTC-Biokohlen auf die Freisetzungsdynamik des klimarelevanten Spurengases Lachgas (N_2O). Für pyrolytisch erzeugte Biokohlen lagen mehrere Berichte über Minderungswirkungen bei Verwendung als Bodenhilfsstoff vor, für HTC-Biokohlen gab es eine widersprüchliche Datenlage.

Um die erstgenannte, vorwiegend deskriptive Studie der Abbaustabilität mit qualitativen Daten zu stützen, wurde schließlich der dritte thematische Schwerpunkt auf spektroskopische Studien an HTC-Biokohlen gesetzt, um vergleichend zu pyrolytischen Biokohlen zu erkennen, welche abbaustabilen Strukturen in HTC-Biokohlen identifiziert werden können, die zukünftig möglicherweise als Qualitätskriterium bei der Erzeugung von Biokohlen herangezogen werden können.

3. Einfluss der Karbonisierungsdauer und der Ausbringungsmenge von HTC-Biokohlen auf Kohlenstoff-Umsetzungen und Treibhausgasemissionen von Böden

Dass das H:Corg-Verhältnis in Biokohlen, also die Intensität der Karbonisierung der Biokohlen, und die gewählte Aufwandmenge an Biokohle als Bodenverbesserer wichtige Steuergrößen ihrer Wirkungen auf die Treibhausgasemissionen aus Böden ist, hat sich bereits in frühen Studien mit pyrolytischen Biokohlen gezeigt (Spokas et al. 2009, Spokas und Reicosky, 2009). In einem erst kürzlich erschienenen umfangreichen Review-Artikel zum Einfluss von Biokohlen auf die Klimagasemissionen stellen Kammann et al. (2017) erneut heraus, dass die Einflussgrößen aus dem Bereich der Biokohle-Eigenschaften nach wie vor größtenteils unzureichend bekannt sind und dass Feld- und Laborstudien benötigt werden, um die wirkenden Mechanismen genauer zu verstehen. Für HTC-Biokohlen besteht ein erwarteter Zusammenhang zwischen Karbonisierungsdauer, die mit Prozesskosten verbunden ist, und ihrer Wirkung auf CO₂- und Lachgasfreisetzungen. Die folgende Studie soll einen Beitrag zum Prozessverständnis für die spezifischen Eigenschaften unterschiedlich karbonisierter HTC-Biokohlen liefern.

Material und Methoden

Zur Bestimmung der gasförmigen Emissionen an N₂O und CO₂ aus landwirtschaftlichen Böden wurden jeweils 8kg luftgetrockneter Ackerboden mit Biokohle vermengt. Die Aufwandmengen der Kohlen entsprachen Ausbringungsmengen von 0, 5 und 30t_{TM}/ha bei einer unterstellten mittleren Einarbeitungstiefe von 18cm. Der Versuchsboden wurde auf 65% seiner Wasserhaltefähigkeit angefeuchtet und in Gefäße aus PVC gefüllt. Um die Abgabe von gasförmigen Verbindungen zu bestimmen, wurden die Gefäße bei 27°C inkubiert und zur Probenahme mit einem Deckel gasdicht verschlossen. Durch ein Gummi-Septum wurden nach 0, 20 und 40 Minuten manuell 25ml der bodennahen Atmosphäre mit einer handelsüblichen Injektionsspritze entnommen und gaschromatografisch auf ihre Treibhausgaskonzentrationen hin untersucht. Über den Anstieg der Konzentration an CO₂ und N₂O in den verschlossenen Gefäßen wurden die Emissionsraten errechnet (Hutchinson und Mosier 1981).

Als Prüfboden wurde ein luftgetrockneter humoser Sandboden von einem Ackerstandort in Ehra-Lessien mit einem niedrigen Gehalt an anorganischen Stickstoffverbindungen (26kgN/ha) verwendet. Es wurde der Einfluss einer HTC-Biokohle geprüft, die aus nicht melassierten Rübenschnitzeln produziert worden war. Die Karbonisierung erfolgte bei 180°C.

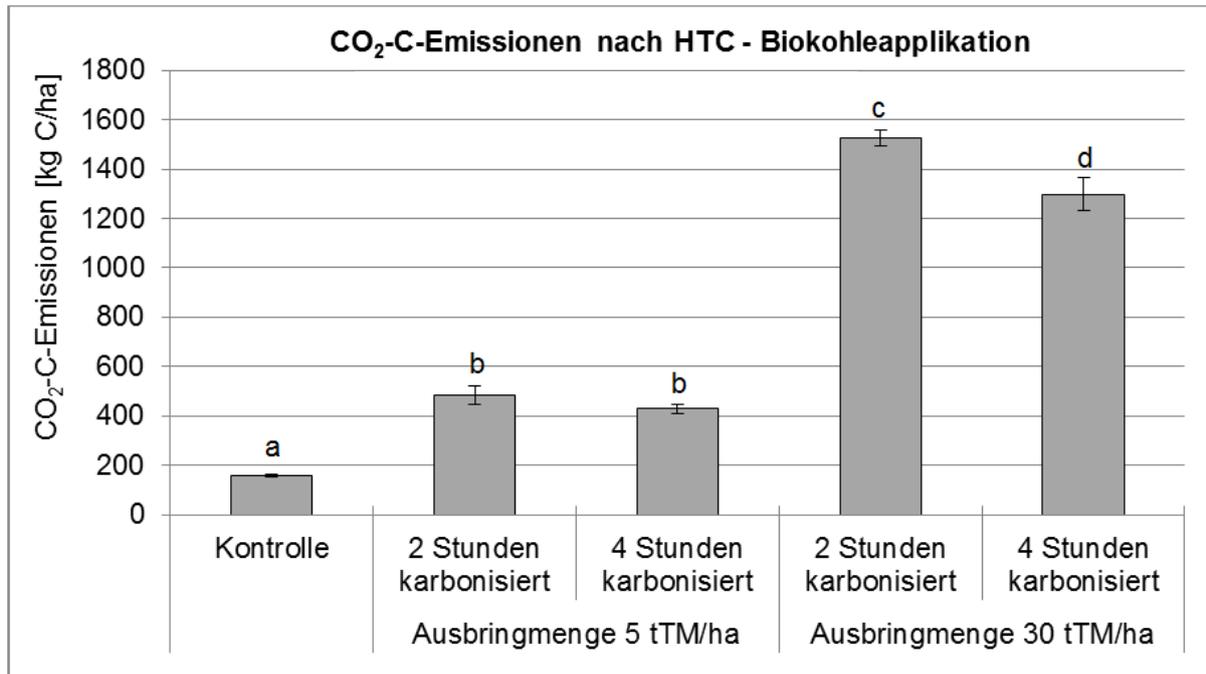


Abb. 1: Kumulative Kohlenstoffdioxidemissionen aus einem Ackerboden nach Applikation von schwach und intensiv karbonisierten HTC-Biokohlen (2 Stunden/4 Stunden bei 180°C). Einarbeitungstiefe 18cm; Ausbringungsmenge äquivalent zu 5 und 30tTM/ha, Karbonisierungssubstrat: Zuckerrübenschnitzel, Versuchszeitraum:12 Tage

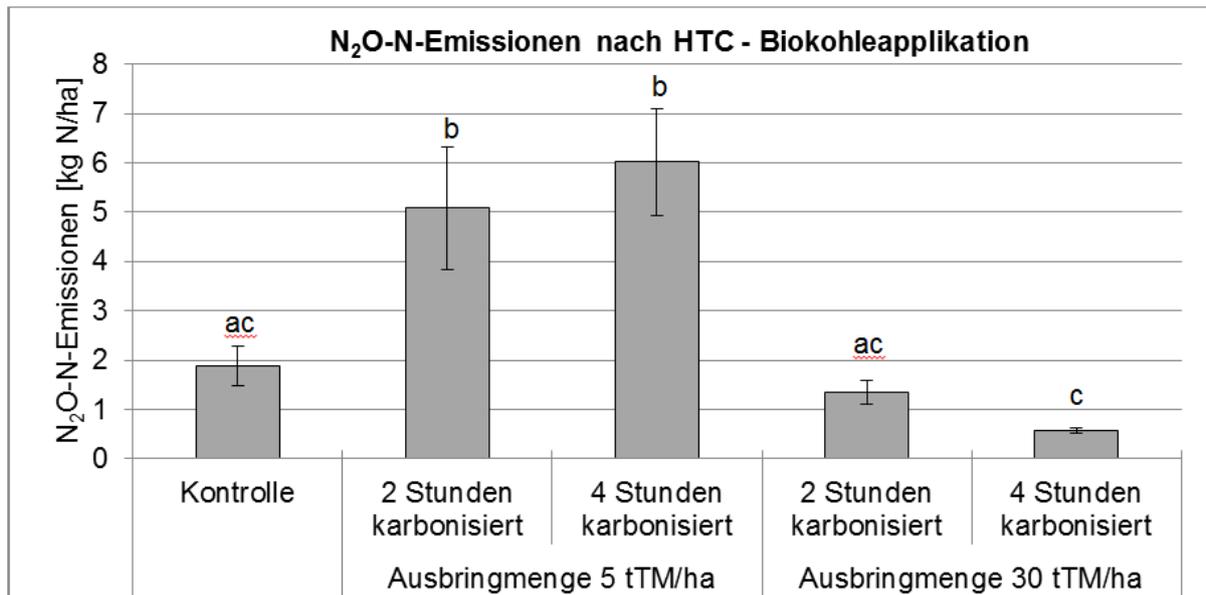


Abb. 2: Kumulative Lachgasemissionen aus einem Ackerboden nach Applikation von schwach und intensiv karbonisierten HTC-Biokohlen (2 Stunden/4 Stunden bei 180°C). Einarbeitungstiefe 18cm; Ausbringungsmenge äquivalent zu 5 und 30tTM/ha, Karbonisierungssubstrat: Zuckerrübenschnitzel, Versuchszeitraum: 12 Tage

Die pyrolytisch erzeugten Kohlen aus Miscanthus wurden von der Firma PYREG GmbH produziert. Die Biokohle wurde vor der Einarbeitung in den Boden getrocknet und auf 2mm vermahlen. Die statistische Auswertung erfolgte mit der Prozedur „Mixed“ des Programms SAS, wobei ein gemischt lineares statistisches Modell zugrunde lag (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA).

Ergebnisse

Die Applikation der HTC-Biokohlen aus Rübenschneitzeln führte in den vier geprüften Behandlungen zu einem signifikanten Anstieg der CO₂-Emissionen im Vergleich zur Kontrolle (Abb. 1). Insbesondere in den ersten drei Tagen nach Versuchsbeginn wurden hohe Emissionsraten festgestellt. Wie erwartet lagen die gasförmigen Kohlenstoffverluste bei den Behandlungen mit einer Ausbringungsmenge von 30tTM/ha deutlich (3-fach erhöht) über denen der niedrigeren Ausbringungsmenge von 5tTM/ha, was durch die um den Faktor 6 erhöhte applizierte Menge an HTC-Trockenmasse zu erklären ist. Vor dem Hintergrund eines geringen Gehalts an anorganischen Stickstoffverbindungen des Prüfbodens von 26kgN/ha ist davon auszugehen, dass der mikrobielle Abbau der Biokohlen zu CO₂ insbesondere bei den hohen Ausbringungsmengen von 30tTM/ha stickstofflimitiert war.

Die Verdopplung der Karbonisierungszeit der HTC-Biokohlen von zwei auf vier Stunden führte zu einer signifikanten Abnahme der Emissionen an CO₂. Dies ließ sich sowohl bei den niedrigen Aufwandmengen von 5tTM/ha (-11,1%), als auch bei den Behandlungen mit hohen Aufwandmengen von 30tTM/ha (-14,9%), beobachten. Die längere Karbonisierungsdauer führte offenkundig zu einem höheren Karbonisierungsgrad und damit zu einem geringeren Gehalt an nicht bzw. unvollständig karbonisierten Substanzen. Somit führte die Verdopplung der Karbonisierungszeiten von zwei auf vier Stunden zu einer signifikant erhöhten Abbaustabilität der Biokohlen im Boden. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass über den zwölf-tägigen Versuchszeitraum die gasförmigen Kohlenstoffverluste mit 4,5% bis 7,6% des mit der Kohle applizierten Kohlenstoffs auf einem sehr hohen Niveau lagen. Die Untersuchungsbefunde liefern damit sehr deutliche Hinweise, dass durch die Applikation von hydrothermal erzeugten Biokohlen auf landwirtschaftlichen Böden eine langfristige Kohlenstoffsequestrierung nur eingeschränkt erreicht wird.

Ebenso wie die CO₂-Emissionen wurde auch die Freisetzung von N₂O aus dem Boden durch die Applikation von HTC-Biokohlen untersucht (Abb. 2). Zunächst ist festzuhalten, dass die Karbonisierungsdauer der HTC-Biokohlen keinen eindeutigen Einfluss auf die Emission von N₂O aus den Versuchsgefäßen hatte (Abb. 2). Bemerkenswert ist dann, dass die niedrigen Ausbringungsmengen von 5tTM/ha zu einem signifikanten Anstieg der Lachgasemissionen um den Faktor 2-3 im Vergleich zur Kontrolle führten, während die hohen Ausbringungsmengen von 30tTM/ha eher eine leichte Abnahme der N₂O-Freisetzung im Vergleich zur Kontrolle zur Folge hatten. Der letztere Trend war allerdings statistisch nicht absicherbar. Die Abnahme der N₂O-Freisetzung im Vergleich zur Aufbringungsmenge 5tTM/ha hingegen war statistisch signifikant. Aus diesen Befunden wird geschlossen, dass die unvollständig ablaufende Denitrifikation als Hauptquelle für die Lachgasemissionen verantwortlich ist. Läuft die Denitrifikation vollständig ab, so wird Nitrat in mehreren Stufen zu molekularem Stickstoff N₂ reduziert. Dies stellt aus agronomischer Sicht einen sehr unerwünschten Verlust des Pflanzennährstoffs Stickstoff dar, hat jedoch aufgrund der hohen Anteile von molekularem Stickstoff N₂ in der Erdatmosphäre keinerlei Klimarelevanz. Der Prozess der Denitrifikation erfolgt in hiesigen Ackerböden überwiegend durch heterotrophe Mikroorganismen unter Sauerstoffmangel, wie beispielsweise nach Starkregenereignissen. Den

beteiligten Mikroorganismen steht unter sehr nassen Bodenbedingungen nicht ausreichend Sauerstoff als Elektronenakzeptor für ihren oxidativen Energiestoffwechsel zur Verfügung, so dass viele Organismen Nitrat als Oxidationsmittel verwenden können und diesen dabei zu elementarem Stickstoff N_2 reduzieren. Die beteiligten Mikroorganismenpopulationen sind also auf leicht abbaubare organische Kohlenstoffverbindungen angewiesen. Sie werden für den Aufbau von mikrobieller Biomasse und als Energiequelle für den mikrobiellen Stoffwechsel benötigt. Ist die Versorgung mit organischen Kohlenstoffverbindungen in Relation zum verfügbaren Elektronenakzeptor Nitrat eher knapp, so verläuft der Prozess der Denitrifikation eher unvollständig bis zum N_2O und gasförmige Intermediärprodukte wie N_2O treten als Emissionen auf. Vor diesem Hintergrund lassen sich die deutlich höheren N_2O -Emissionen bei der Aufwandmenge von 5tTM/ha im Vergleich zu 30tTM/ha erklären. Es scheint wahrscheinlich, dass bei einer Aufwandmenge von 5tTM/ha die damit verbundene Bereitstellung von abbaubaren organischen Kohlenstoffverbindungen in einer Größenordnung lag, die eine vorwiegend die unvollständige Denitrifikation begünstigte, so dass vorwiegend N_2O emittierte. Im Gegensatz hierzu bedeutete die Applikation von 30tTM/ha ein so großes Angebot an abbaubaren organischen Kohlenstoffverbindungen, dass es im Boden zu einem Mangel an Elektronenakzeptoren (oxidierte N-Spezies wie Nitrat) kam, so dass der Prozess der Denitrifikation überwiegend sehr vollständig ablief, also zur Emission von N_2 führte, was mit der eingesetzten Prüfmethode nicht explizit nachgewiesen werden konnte, in Laborstudien mit anderen Kohlenstoffverbindungen jedoch in den letzten Jahren mehrfach gezeigt werden konnte (Köster et al. 2015).

Die Studie belegt daher sehr deutlich, dass die geprüften HTC-Biokohlen auch in der Variante mit längerer Karbonisierungsdauer erhebliche Anteile an abbaubarer organischer Substanz enthielten, deren Abbaudynamik im Boden anhand der CO_2 -Freisetzungsraten klar belegt wurde. Eine spezifische Hemmung der Emissionen an klimaschädlichem Lachgas N_2O konnte nicht nachgewiesen werden. Die beobachtete, nicht-signifikante Verminderung der N_2O -Emissionen in der Prüfvariante mit sehr hoher Ausbringungsmenge von 30tTM/ha geht mit großer Wahrscheinlichkeit nicht auf einen Biokohle-spezifischen Effekt zurück, sondern schlicht auf die insgesamt sehr große Menge an leicht zersetzbarer organischer Substanz.

4. Einfluss verschiedener Karbonisierungstemperaturen von HTC-Biokohlen aus Gärresten auf die Stabilität der Biokohlen nach Anwendung als Bodenverbesserer und deren Einfluss auf die Abgabe klimarelevanter Gase (CO₂, N₂O)

Für diesen Versuch wurden HTC-Biokohlen aus Gärresten bei unterschiedlichen Temperaturen (150°C, 170°C, 230°C sowie 230°C + Schwefelsäure) karbonisiert. Diese Varianten wurden zusammen mit unkarbonisierten Gärresten und mit einer Kontrolle in einem Inkubationsversuch geprüft. Durch diese Untersuchung sollten Informationen gewonnen werden, in wie weit durch eine Anpassung der Temperatur im Karbonisierungsprozess und durch Zugabe eines anorganischen Zuschlagsstoff wie z.B. Schwefelsäure die Stabilität der Biokohlen nach Applikation auf landwirtschaftliche Böden verbessert werden kann.

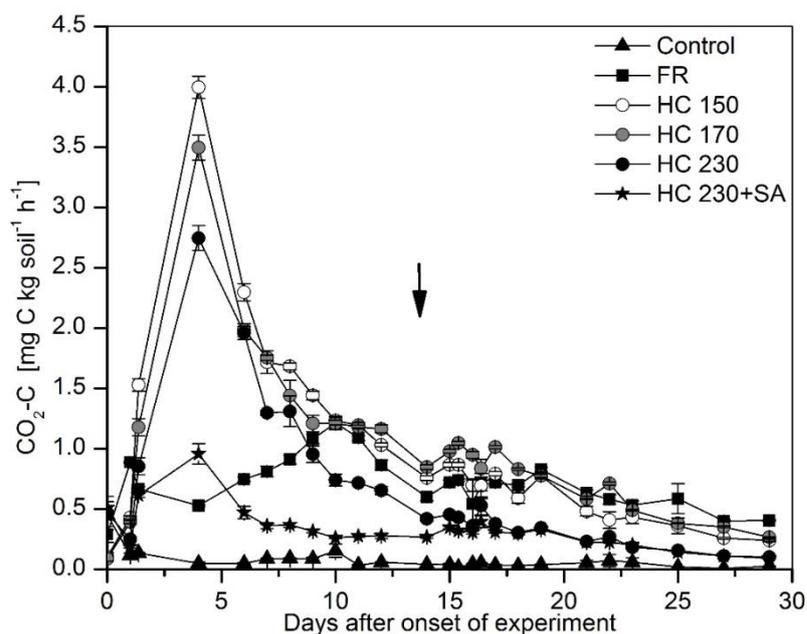


Abb. 3: Verlauf der täglichen CO₂-Emissionen aus einem Sandboden in einem Gefäßversuch nach Einarbeitung von Gärresten (FR) und HTC-Biokohlen aus Gärresten, die bei unterschiedlichen Temperaturen (HC 150-230) und Schwefelsäurezugabe (+SA) karbonisiert wurden, sowie einem unbehandelten Kontrollboden (Control). Die zugegebenen Mengen entsprechen 15,7 g TM/ kg Boden. Alle Gefäße wurden am Tag 12 (Pfeil) mit 79 mg N/ kg Boden in Form von KAS gedüngt. Die Fehlerbalken geben den Standardfehler des Mittelwertes (n=4) wieder. In einigen Fällen ist der Fehlerbalken kleiner als das jeweilige Symbol.

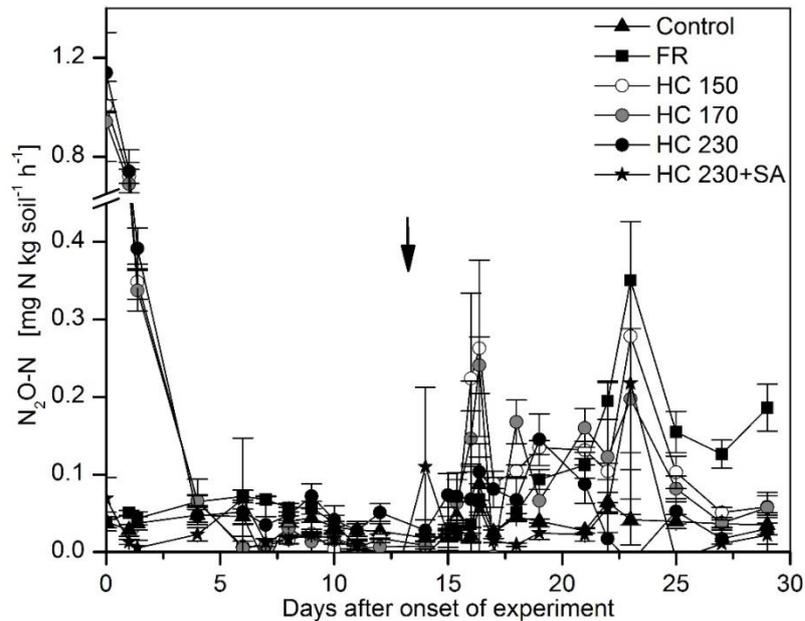


Abb. 4: Verlauf der täglichen N₂O-Emissionen aus einem Sandboden in einem Gefäßversuch nach Einarbeitung von Gärresten (FR) und HTC-Biokohlen aus Gärresten, die bei unterschiedlichen Temperaturen (HC 150-230) und Schwefelsäurezugabe (+SA) karbonisiert wurden, sowie einem unbehandelten Kontrollboden (Control). Die zugegebenen Mengen entsprechen 15,7 g TM kg Boden⁻¹. Alle Gefäße wurden am Tag 12 (Pfeil) mit 79 mg N kg Boden⁻¹ in Form von KAS gedüngt. Die Fehlerbalken geben den Standardfehler des Mittelwertes (n=4) wieder. In einigen Fällen ist der Fehlerbalken kleiner als das jeweilige Symbol.

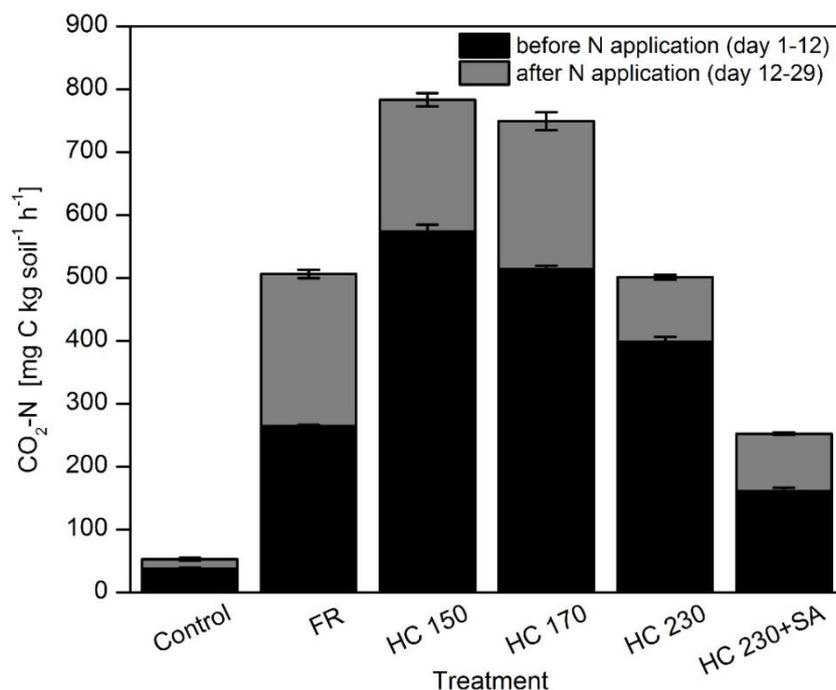


Abb. 5: Kumulative CO₂-Emissionen aus einem Sandboden in einem Gefäßversuch nach Einarbeitung von Gärresten (FR) und HTC-Biokohlen aus Gärresten, die bei unterschiedlichen Temperaturen (HC 150-230) und Schwefelsäurezugabe (+SA) karbonisiert wurden, sowie einem unbehandelten Kontrollboden (Control). Die zugegebenen Mengen entsprechen 15,7 g TM kg Boden⁻¹. Alle Gefäße wurden am Tag 12 mit 79 mg N kg Boden⁻¹ in Form von KAS gedüngt. Der schwarze Anteil der Säulen beschreibt die Emissionen vor der N-Düngung. Die Fehlerbalken geben den Standardfehler des Mittelwertes (n=4) wieder.

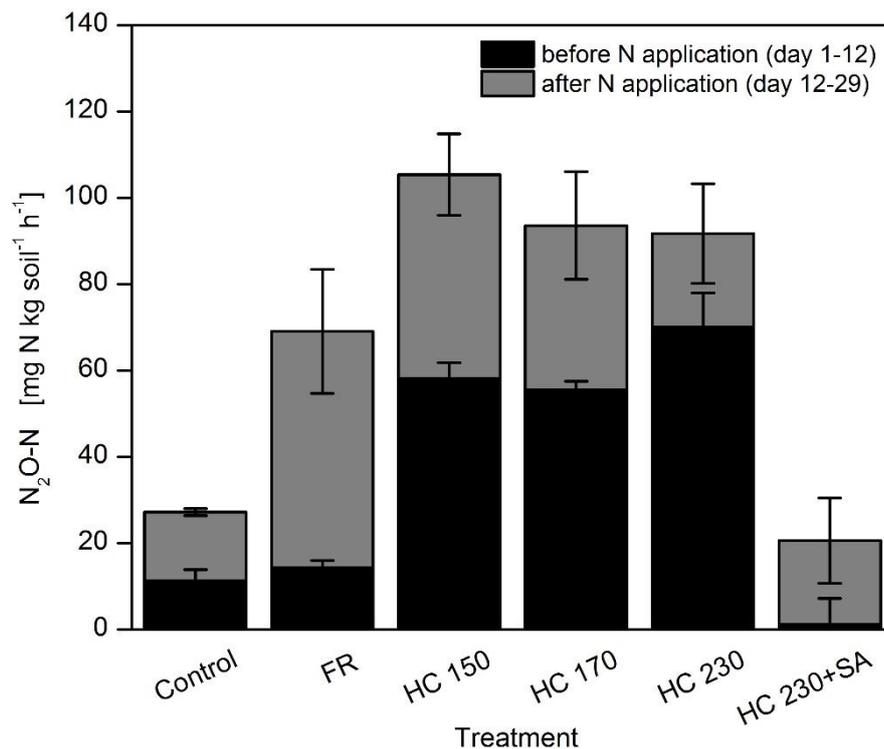


Abb. 6: Kumulative N_2O -Emissionen aus einem Sandboden in einem Gefäßversuch nach Einarbeitung von Gärresten (FR) und HTC-Biokohlen aus Gärresten, die bei unterschiedlichen Temperaturen (HC 150-230) und Schwefelsäurezugabe (+SA) karbonisiert wurden, sowie einem unbehandelten Kontrollboden (Control). Die zugegebenen Mengen entsprechen $15,7 \text{ g TM kg Boden}^{-1}$. Alle Gefäße wurden am Tag 12 mit $79 \text{ mg N kg Boden}^{-1}$ in Form von KAS gedüngt. Der schwarze Anteil der Säulen beschreibt die Emissionen vor der N-Düngung. Die Fehlerbalken geben den Standardfehler des Mittelwertes ($n=4$) wieder.

Wie in Anbetracht der vorangegangenen eigenen Studien zu erwarten, lagen die gasförmigen Kohlenstoffverluste aus der Bodenmatrix in den Behandlungen mit organischen Bodenverbessernern oder Gärresten deutlich über jenen der Kontrolle. Über den gesamten Versuchszeitraum emittierten die Böden mit moderat karbonisierter Biokohle (HC 150; HC 170) größere Mengen an CO_2 als die Bodenbehandlungen mit dem unkarbonisierten Gärrest. Insbesondere in den ersten 12 Tagen nach Versuchsbeginn bzw. Einarbeitung der organischen Stoffe waren die CO_2 -Flussraten besonders hoch. In der zweiten Versuchshälfte (Tag 12-29) lagen die CO_2 -Emissionen in den Behandlungen mit Biokohle unter denen des unkarbonisierten Gärrests. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die organische Substanz während des Inkohlungsprozesses sowohl in eine labile Fraktion als auch in eine stärker stabilisierte Fraktion überführt wurde. Insbesondere in den Behandlungen mit intensiv karbonisierten Biokohlen (HC 230; HC 230 + SA) waren die CO_2 -Flussraten deutlich niedriger als in den Behandlungen mit moderat karbonisierten Kohlen. Die Zugabe von Schwefelsäure während des Inkohlungsprozesses erhöhte die Stabilität der Biokohlen nach Applikation in den Böden sehr deutlich.

Die Abgabe des Klimagases N_2O aus den behandelten Böden wurde durch die Zugabe der unterschiedlichen Biokohlen und Zuschlagstoffe ebenfalls stark beeinflusst. Die Böden, die infolge

der Zufuhr von Biokohle/Gärrest hohe CO_2 -Flüsse aufwiesen, emittierten auch größere Mengen an N_2O . Insbesondere in den ersten 12 Tagen wiesen die Behandlungen HC 150, HC 170 und HC 230 neben hohen CO_2 -Flüssen auch starke gasförmige Lachgasemissionen auf. Dies unterstreicht die Bedeutung der labilen Kohlenstoffanteile als Energiequelle für die mikrobielle Bildung von Lachgas eindrucksvoll. Analog zu den CO_2 -Flüssen war die Abgabe von N_2O aus der Bodenmatrix in den Behandlungen mit Biokohle im Vergleich zum unkarbonisierten Gärrest verringert. Die Ansäuerung der intensiv karbonisierten Biokohlen mit Schwefelsäure (HC 230 + SA) führte zu einer sehr erheblichen Verringerung der N_2O -Bildung im Vergleich zu allen anderen Prüfgliedern. Dieser Befund ist zum einen mit großer Wahrscheinlichkeit durch die vergleichsweise geringe Verfügbarkeit von Kohlenstoff und zum anderen mit der massiven Beeinflussung der denitrifizierenden Boden-Mikroorganismen durch die pH-Wert-Absenkung im Boden zu erklären. Die Studie zeigt erneut, dass durch die Intensität der Karbonisierung der organischen Ausgangsstoffe eine deutliche Veränderung der Abbaustabilität des Kohlenstoffkörpers erreicht werden kann. Es ist durchaus denkbar, dass bei Betrachtung eines längeren Untersuchungszeitraums die gasförmigen Kohlenstoffverluste nach Biokohleapplikation geringer ausfallen als nach Anwendung eines unkarbonisierten Gärrests.

Insgesamt ist bei der vorliegenden Untersuchung aber erneut festzuhalten, dass die mit der Biokohle-Gabe verbundene erhebliche Zufuhr an labilem Kohlenstoff in allen Behandlungen mit nicht angesäuerter Biokohle im Vergleich zum unbehandelten Kontrollboden zu deutlich erhöhten Flussraten an CO_2 und N_2O führte. Eine Linderung der Gesamt-Klimagas-Emissionsituation durch HTC-Biokohleapplikation, wie sie für pyrolytische Biokohlen in publizierten Studien gezeigt wurde (Kammann et al. 2012, Schimmelpfennig et al. 2014), kann für HTC-Biokohlen auf der Basis der vorliegenden Studie nicht konstatiert werden.

5. Vergleichende Untersuchung der Wirkung von HTC-Biokohle und pyrolytischer Biokohle auf deren Umsetzungsaktivität und Effekte auf Klimagasemissionen aus Böden

Sowohl für hydrothermal als auch für pyrolytisch erzeugte Biokohlen ist in der Vergangenheit mehrfach gezeigt worden, dass sie die Bedingungen in Böden erheblich verändern und sowohl fördernden als auch hemmenden Einfluss auf die mikrobielle Lachgasbildung haben können (Malghani et al. 2013, Schimmelpfennig et al. 2014). Obwohl für diese Studie nun keine HTC-Biokohlen mit unterschiedlichen Karbonisierungsintensitäten mehr zur Verfügung standen, sollte hier vergleichend geprüft werden, wie sich die Emissionsdynamik nach Bodeneinarbeitung einer HTC-Biokohle aus einem flüssigen Wirtschaftsdünger (hier Gülle) in Relation zu einem vergleichbaren flüssigen Wirtschaftsdünger, der nicht karbonisiert wurde, und im Vergleich zu einer pyrolytischen Biokohle verhält.

Herkunft und Produktionsmethode der getesteten organischen Bodenzuschlagstoffe

In diesem Experiment wurden drei unterschiedliche organische Zuschlagstoffe in einem Inkubationsversuch untersucht: Gärreste aus einer Biogasanlage, HTC- und pyrolytische Biokohle. Die Gärreste stammten aus einer Biogasanlage bei Duderstadt (Niedersachsen), die mit Mais- und Grassilage betrieben wurde. Die Gärreste wurden mit Wasser gewaschen, um mineralische Stickstoffanteile zu entfernen. Die genutzte HTC-Kohle wurde vom Institut für Abfallwirtschaft und Deponietechnik der Hochschule Ostwestfalen-Lippe in einem 50L-HTC-Reaktor aus Rindergülle produziert. Die pyrolytische Biokohle aus Buchenschnitzeln wurde von der Firma PYREG GmbH (Dörth, Rheinland-Pfalz) hergestellt.

Aufbau des Gefäßversuches

Der Boden für diesen Gefäßversuch stammte aus Ehra-Lessien in Niedersachsen, ca. 23 km nördlich von Wolfsburg. Er wurde im August 2012 aus den oberen 20 cm eines biologisch bewirtschafteten Feldes entnommen. Der Boden wurde luftgetrocknet, auf 1 mm gesiebt und homogenisiert. Bereits zehn Tage vor Versuchsbeginn wurde der Boden auf 60% der Wasserhaltekapazität (WHC) eingestellt. Für den Versuch wurden die untersuchten Gärreste, Biokohle und HTC-Kohle bei 105°C getrocknet, vermahlen (< 1mm) und vorsichtig in den Boden eingearbeitet. Die Menge an eingearbeiteten Zuschlagstoffen entsprach 1,57 Gew. % des Bodens, was übertragen auf Feldbedingungen einer Aufwandmenge von 25t TM ha⁻¹ bei einer Einarbeitungstiefe von 20 cm gleich kam. In gleicher Weise wurde der Boden für die Spurengasmessungen behandelt. Jeweils 5,7 kg der Bodenmischungen wurde in PVC-Töpfe gefüllt und auf 70% WHC eingestellt. Die Töpfe wurden mit einem Deckel gasdicht verschlossen, so dass ein Luftraum von ca. 2500 cm³ verblieb. In den Deckeln waren zwei Anschlüsse für den Luftaustausch. Über einen Einlass wurden die Gefäße kontinuierlich mit 30 mL min⁻¹ synthetischer Luft versorgt, der Auslass war über ein automatisiertes Mehrwegeventil mit einem Gaschromatografen verbunden.

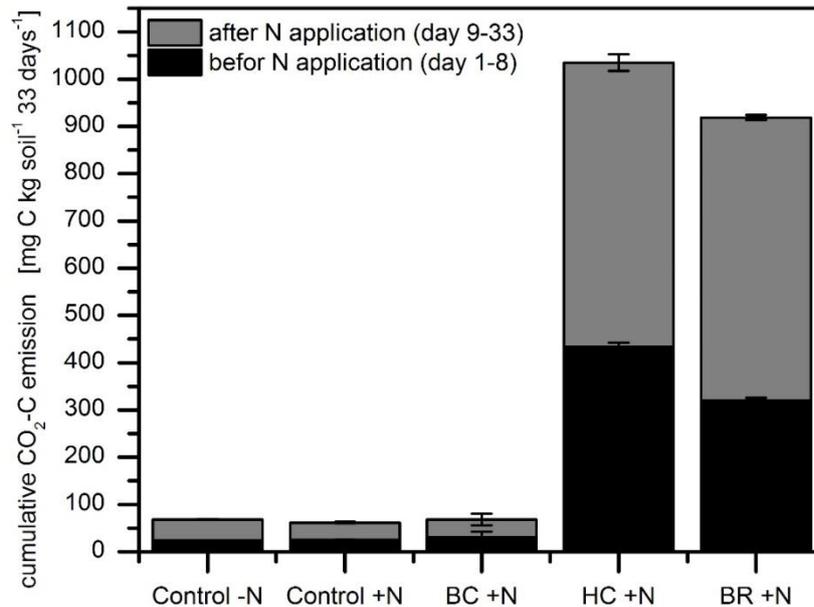


Abb. 7: Kumulative CO₂-Emissionen aus einem Sandboden nach Einarbeitung von Gärresten (BR), pyrolytischer Biokohle aus Gülle (BC) und HTC-Kohle aus Buchenschnitzeln (HC) in einem Gefäßversuch. Die zugegebenen Mengen entsprechen 15,19 t C ha⁻¹. Alle Gefäße (mit Ausnahme der Kontrolle ohne N, Control-N) wurden am Tag 8 mit 150 kg N ha⁻¹ in Form von KAS gedüngt. Die Fehlerbalken geben den Standardfehler des Mittelwertes (n=3) wieder. Während der 33-tägigen Versuchsdauer wurden pro Gefäß 104 Gasproben aus dem Luftraum direkt über der Bodenoberfläche entnommen.

Über einen Zeitraum von 33 Tagen wurden an jedem Gefäß insgesamt 104 Gasproben automatisch entnommen und die Konzentrationen von CO₂ und N₂O bestimmt. Acht Tage nach Versuchsbeginn wurden alle Töpfe mit Ausnahme der ungedüngten Kontrolle mit 0,47 g N pro Gefäß in Form von NH₄NO₃ gedüngt, dies entspricht 150 kg ha⁻¹. Der Dünger wurde in bidestilliertem Wasser gelöst und vorsichtig auf die Bodenoberfläche getropft, um eine Bodenverschlämzung zu vermeiden.

Ergebnisse

Betrachtet man die kumulativen CO₂-Emissionen (Abb. 7), die als Maß für die Abbaubarkeit bzw. Stabilität der zugeführten Kohlenstoffkörper dienen, so führten im Vergleich zur mit Mineralstickstoff gedüngten und zur ungedüngten Kontrolle alle organischen Zuschlagsstoffe zu einer verstärkten Abgabe von CO₂ aus der Bodenmatrix. Dies lässt klar auf mikrobielle Umsetzungen von Teilen der zugeführten C-Quellen schließen. Dabei zeigte sich jedoch auch ein sehr großer Einfluss des Karbonisierungsverfahrens. Die Applikation der HTC-Biokohlen führte im Vergleich zu beiden Kontrollen und im Vergleich zum unkarbonisierten Gärrest zu einer sehr ausgeprägten Abgabe von CO₂ aus der Bodenmatrix. Dies lässt sich mit einem hohen Gehalt an un-

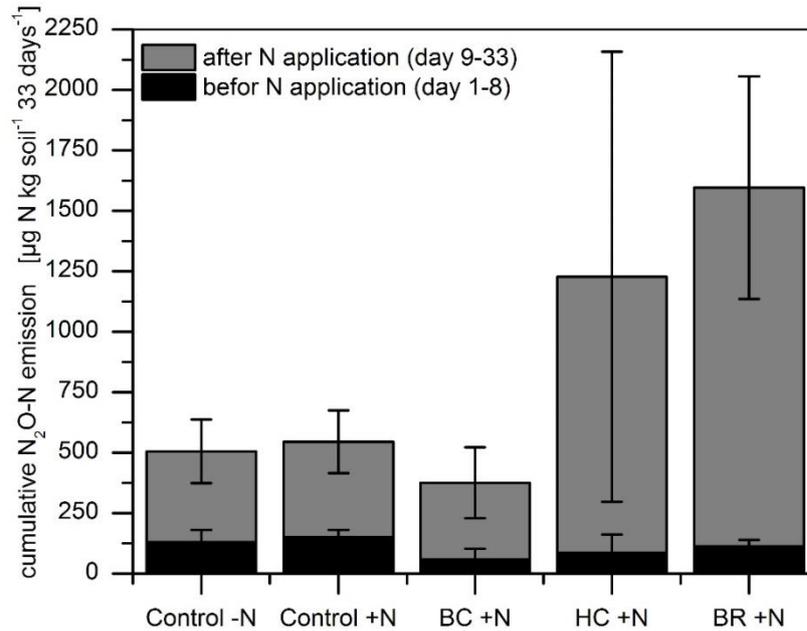


Abb. 8: Kumulative N₂O-Emissionen aus einem Sandboden nach Einarbeitung von Gärresten (BR), pyrolytischer Biokohle aus Gülle (BC) und HTC-Kohle aus Buchenschnitzeln (HC) in einem Gefäßversuch. Die zugegebenen Mengen entsprechen 15,19 t C ha⁻¹. Alle Gefäße (mit Ausnahme der Kontrolle ohne N, Control-N) wurden am Tag 8 mit 150 kg N ha⁻¹ in Form von KAS gedüngt. Die Fehlerbalken geben den Standardfehler des Mittelwertes (n=3) wieder. Während der 33-tägigen Versuchsdauer wurden pro Gefäß 104 Gasproben aus dem Luftraum direkt über der Bodenoberfläche entnommen.

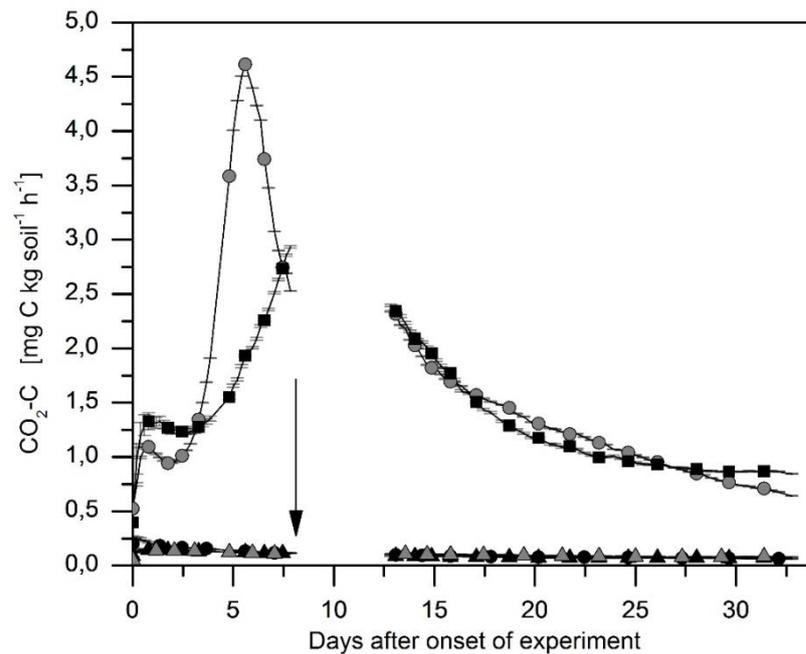


Abb. 9: Verlauf der täglichen CO₂-Emissionen aus einem Sandboden nach Einarbeitung von Gärresten (BR), pyrolytischer Biokohle aus Gülle (BC) und HTC-Kohle aus Buchenschnitzeln (HC) in einem Gefäßversuch. Die zugegebenen Mengen entsprechen 15,19 t C ha⁻¹. Alle Gefäße (mit Ausnahme der Kontrolle ohne N, Control-N) wurden am Tag 8 mit 150 kg N ha⁻¹ in Form von KAS gedüngt. Die Fehlerbalken geben den Standardfehler des Mittelwertes (n=3) wieder. Während der 33-tägigen Versuchsdauer wurden pro Gefäß 104 Gasproben aus dem Luftraum direkt über der Bodenoberfläche entnommen.

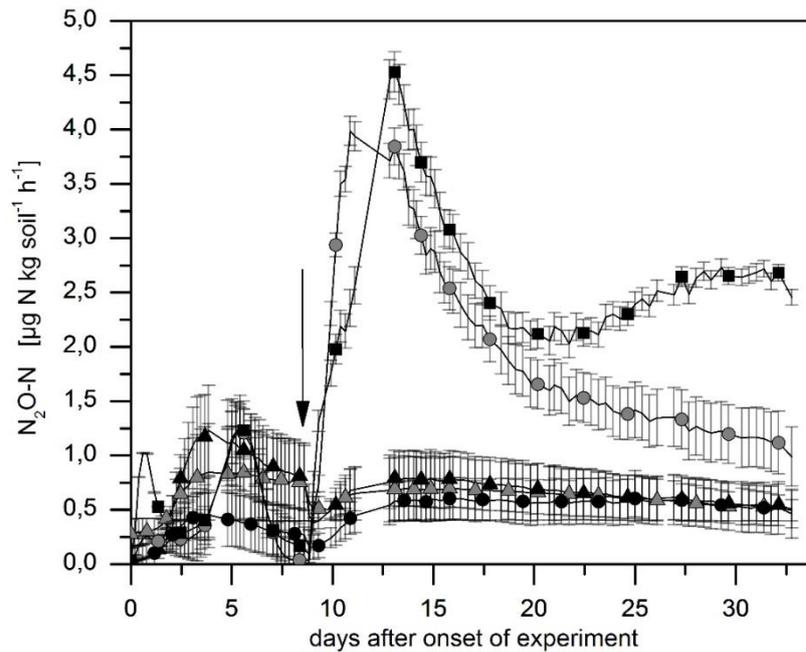


Abb. 10: Verlauf der täglichen N_2O -Emissionen aus einem Sandboden nach Einarbeitung von Gärresten (BR), pyrolytischer Biokohle aus Gülle (BC) und HTC-Kohle aus Buchenschnitzeln (HC) in einem Gefäßversuch. Die zugegebenen Mengen entsprechen $15,19 \text{ t C ha}^{-1}$. Alle Gefäße (mit Ausnahme der Kontrolle ohne N, Control-N) wurden am Tag 8 mit 150 kg N ha^{-1} in Form von KAS gedüngt. Die Fehlerbalken geben den Standardfehler des Mittelwertes ($n=3$) wieder. Während der 33-tägigen Versuchsdauer wurden pro Gefäß 104 Gasproben aus dem Luftraum direkt über der Bodenoberfläche entnommen.

vollständig karbonisiertem Material in den HTC-Biokohlen erklären, das in Folge der Aufspaltung der Kohlenstoffverbindungen während des Karbonisierungsprozesses nicht zu stabilen Kohlenstoffstrukturen umgesetzt wurde. Diese labilen Kohlenstoffverbindungen wurden zügig mineralisiert. Die Emission von CO_2 nach Applikation von pyrolytisch erzeugten Biokohlen fiel im Vergleich zur HTC-Biokohle sehr erheblich geringer aus und lag nur unwesentlich über dem Niveau der kohlenstofffreien Kontrollen. Hier wird deutlich, dass der für pyrolytische Biokohlen charakteristische hohe Gehalt an stabilisierten Kohlenstoffverbindungen zu einer geringen Mineralisation und somit hohen Stabilität der Kohlen im Boden führte. Die Freisetzung von Lachgas wurde ebenfalls deutlich durch die Applikation der verschiedenen kohlenstoffhaltigen Zuschlagsstoffe beeinflusst (Abb. 8 und Abb. 10). Die Zuschlagsstoffe, die einen hohen Gehalt an verfügbaren Kohlenstoffverbindungen aufwiesen (HTC-Biokohle und Gärrest), führten zu einem starken Anstieg der N_2O -Emissionen, was erneut bestätigt, wie wichtig die Verfügbarkeit von leicht abbaubaren Kohlenstoffverbindungen für die Lachgasbildung ist.

6. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen zur Erfassung von Stabilitätsparametern an HTC- und pyrolytischer Biokohle

Zur Charakterisierung der Karbonisierungsprodukte aus hydrothermal karbonisierter und pyrolytischer Erzeugung hinsichtlich ihrer chemischen Bindungsformen wurde eine Kombination aus Infrarot- und Ramanspektroskopie gewählt, die eine Reihe komplementärer Informationen liefern. Die Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) zeigt Bindungen zwischen unterschiedlichen Atomen (heteronukleare Bindungen) an, wohingegen die Ramanspektroskopie Bindungen zwischen gleichen Atomen (homonukleare Bindungen) detektiert und insbesondere bei der Analyse von Kohlenstoffverbindungen weitergehende Informationen zum Aufbau ganzer Verbindungen liefern kann.

6.1 Chemische Charakterisierung von Biokohlen mittels Extraktion nach Polarität im Soxhlet und anschließender IR-Spektroskopie der Extrakte

Durch IR-Spektroskopie können Informationen über Bindungen zwischen Atomen unterschiedlicher Art gewonnen werden, sodass bei der Analyse von HTC-Biokohlen eine Vielzahl unterschiedlicher Bindungen in den zugehörigen Spektren zu erwarten sind. Die Extraktion löslicher Verbindungen aus der Biokohle-Trockenmasse verfolgt zwei Hauptziele. Zum einen sollen Rückschlüsse auf den Gehalt an löslichen Kohlenstoffverbindungen gezogen werden und zum anderen die Konzentration an funktionellen Gruppen erhöht und somit die Analyse im FT-IR-Spektrometer optimiert werden. Störende Einflüsse des Kohlenstoffskeletts auf die Lage der

Tabelle 1: Prozessparameter der Herstellung der HTC-Biokohlen

Bezeichnung	Inputsubstrat	Mittlere Temperatur [°C]	Druck [bar]	Verweilzeit [h]
HTC GS	Gärsubstrat (Fermenter)	193,66	55,54	4,61
HTC GR	Gärreste (Nachgärer)	209,40	47,29	6,00
HTC GrMs	Gärreste + Maissilage	213,00	55,22	6,68
HTC GrSep	Separierte Gärreste	212,56	31,85	5,62
HTC GüStr	Bullengülle + Weizenstroh	221,76	39,73	8,55

Die in Tabelle 1 aufgeführten HTC-Biokohlen wurden in der HTC-Testanlage der Hochschule Ostwestfalen am Standort in Höxter hergestellt.

Banden im Infrarotspektrum oder eine Überlagerung von Peaks kann so entgegengewirkt werden. Das hochpolare Methanol eluierte hierbei die abtrennbaren polaren Verbindungen, Tetrahydrofuran-Bindungen mittlerer Polarität und Toluol unpolare Bindungen.

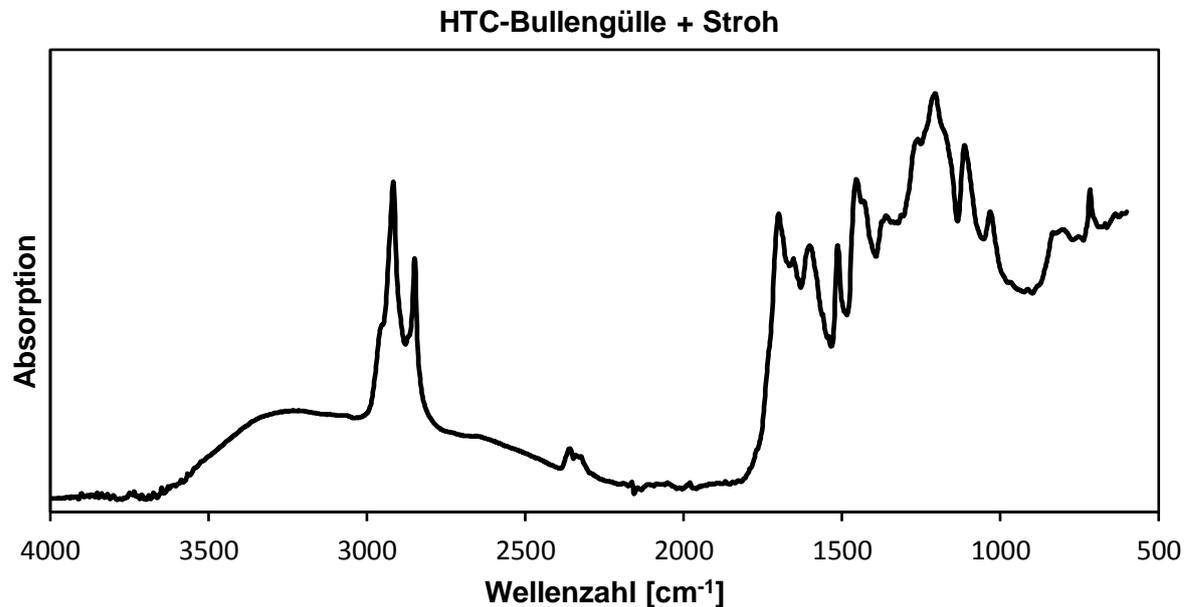


Abb. 11: IR-Spektrum eines Extraktes aus der Soxhlet-Extraktion von HTC-Biokohle. Inputmaterial der Karbonisierung: Bullengülle+Stroh; Extraktionsmittel: Methanol

Durch die anschließende Analyse der Extrakte im Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) konnten Spektren gewonnen werden, die anhand von funktionellen Gruppen einen charakteristischen Fingerabdruck der eluierbaren Biokohlebestandteile abbilden. Hierbei zeigten sich keine Unterschiede zwischen den Spektren der geprüften Biokohleextrakte hinsichtlich charakteristischer Banden und somit hinsichtlich der vorherrschenden aktiven Gruppen. Im Folgenden sollen den detektierten Banden, soweit möglich, entsprechende funktionelle Gruppen zugeordnet werden und so das konvertierte organische Material beschrieben werden. In Abb. 11 ist das IR-Spektrum von hydrothermal karbonisierter Bullengülle + Stroh dargestellt, welches exemplarisch zur Spektrendiskussion verwendet wird. Im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 2500 cm^{-1} finden sich Banden, die durch Valenzschwingungen aktiver Gruppen mit Wasserstoffatomen verursacht werden (Stuart 2004). In den Spektren wurde eine breite Bande bei 3500 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} WZ detektiert, welche vermutlich von O-H-Gruppen assoziierter Hydroxylgruppen stammen. Für diese Interpretation spricht die Bande bei 1270 cm^{-1} WZ, welche ebenfalls auf O-H-Gruppen hindeutet (Stuart 2004; Günzler und Gremlich 2012). Da im Fingerprintbereich des Spektrums von 1400 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} eine Vielzahl kleinerer Peaks auftritt, ist davon auszugehen, dass enthaltene Hydroxylgruppen sowohl dimer als auch polymer assoziiert sind. Die angesprochenen Peaks deuten somit auf phenolische und/oder alkoholische Gruppen hin, könnten jedoch auch durch unkarbonisierte Zellulose bedingt sein. C-H-Bindungen aus Alkinen verursachen zwar ebenfalls Peaks in diesem Spektrenbereich (3300 cm^{-1} – 3270 cm^{-1}), jedoch ließen sich keine Dreifachbindungen (charakteristische Peaks bei 2500 cm^{-1} – 2000 cm^{-1}), also weder zwischen C

und H noch zwischen anderen Elementen nachweisen. Da die Präsenz von Dreifachbindungen generell auszuschließen ist, können somit Alkine als Inhaltstoffe des geprüften Materials ausgeschlossen werden. Die in diesem Bereich auftretenden Banden können dem atmosphärischen Kohlendioxid (2400 cm^{-1}) bzw. atmosphärischem Wasser (2000 cm^{-1}) zugeordnet werden (Günzler und Gremlich 2012) und sind somit nicht zur Beschreibung der geprüften Biokohlen heranzuziehen. Der Spektren-Bereich um 3000 cm^{-1} liefert zudem weitere Informationen über die Art der Kohlenstoffbindungen, da Valenzschwingungen aromatischer C-H-Bindungen Peaks bei Wellenzahlen $> 3000\text{ cm}^{-1}$ verursachen. Die auftretenden Banden verfügen jedoch nur über eine geringe Intensität und könnten somit durch den sehr breiten Peak der detektierten OH-Bindungen überlagert worden sein. Obwohl im vorliegenden Spektrum keine derartige Bande zu beobachten ist, können aromatische Kohlenstoffsysteme für die geprüften Kohlen nicht ausgeschlossen werden. Die für aromatische Strukturen charakteristischen Peaks der Aromatenfinger sollten zudem bei 2000 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} auftreten. In diesem Bereich des IR-Spektrums wurde lediglich eine kleine Peakschulter beobachtet. Jedoch kann auch hierdurch die Anwesenheit von aromatischen Strukturen nicht abschließend geklärt werden, da die angesprochenen Banden nur von geringer Intensität sind, nur bei größeren Schichtdicken auftreten und durch den Peak des atmosphärischen Wassers überlagert sein könnten. Aromatische Strukturen zeigen zusätzlich charakteristische Substitutionsbanden (C – H Deformationsschwingungen) im Bereich zwischen den Wellenzahlen von 910 cm^{-1} bis 660 cm^{-1} . (Günzler und Gremlich 2012; Stuart 2004). Die aufgenommenen Spektren zeigen eine breite Schulter im Bereich von 600 cm^{-1} bis 830 cm^{-1} , welche einen markanten Peak bei der Wellenzahl 720 cm^{-1} und einen Peak geringerer Intensität (805 cm^{-1}) aufweisen. Dies lässt auf einen Substitutionsgrad von ≥ 1 schließen (Günzler und Gremlich 2012; Stuart 2004). C-H-Valenzschwingungen aliphatischer Kohlenstoffketten treten hingegen bei geringeren Wellenzahlen von 3000 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1} auf. In diesem Bereich wurden asymmetrische (2923 cm^{-1}) sowie symmetrische (2852 cm^{-1}) C-H-Valenzschwingungen detektiert, die CH_2 -Gruppen zuzuordnen sind. Für diese Interpretation spricht ebenfalls, dass bei 1457 cm^{-1} Peaks zu beobachten sind, die durch Deformationsschwingungen von CH_2 -Gruppen verursacht wurden. Der deutlich abgegrenzte Peak im Fingerprint-Bereich der IR-Spektren bei 720 cm^{-1} wird sehr wahrscheinlich durch Schaukelschwingungen von mindestens vier in Form einer Kette angeordneten CH_2 -Gruppen verursacht. Als Ursprung dieser aliphatischen Ketten sind unkarbonisierte Zellulose, sphärische Kohlepartikel oder Intermediärprodukte aus der HTC-Reaktion denkbar. Im Spektrum finden sich zudem Peaks bei 1115 cm^{-1} , die durch symmetrische Valenzschwingungen von C-O-C Bindungen verursacht werden. Dies ist vor dem Hintergrund der geringen thermischen Stabilität dieser Bindungen auffallend und kann als Hinweis auf eine nicht erfolgte Karbonisierung von Lignin oder einen unzureichenden Wärmeübergang in größere organische Aggregate während des Karbonisierungsprozesses angesehen werden. Eine Neubildung von Etherbrücken im Kern von sphärischen Kohlepartikeln in Folge von Nukleation ist ebenfalls denkbar. C=O Doppelbindungen lieferten hingegen charakteristische Peaks in allen Extrakten. Diese können jedoch nicht durch Carbonsäureanhydride verursacht worden sein, da hierzu das charakteristische Duplett, verursacht durch

symmetrische und asymmetrische Schwingungen, fehlt. Die beschriebenen Schwingungen könnten sowohl durch Carbonyl- als auch Carboxylgruppen verursacht worden sein. Es ließen sich deutliche C-H-Valenzschwingungen beobachten. Diese weisen keine bzw. kaum aromatische Strukturen auf. Die Anwesenheit von Phenolen kann sowohl durch O-H-Deformationsschwingungen (1390 cm^{-1} bis 1315 cm^{-1}) als auch charakteristische Peaks von Acryl-OH (1217 cm^{-1} und 1271 cm^{-1}) nachgewiesen werden und kann durch nicht umgesetztes Lignin aus der Ausgangssubstanz erklärt werden (Pandey und Kim 2011). Der Peak bei einer Wellenzahl $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ beruht auf C=O Valenzschwingung. Diese können von Carboxyl-, Carbonylgruppen oder auch Ketonen stammen. In der Literatur wird zudem darauf hingewiesen, dass durch die Dehydratisierung von Hydroxylgruppen diese Doppelbindungen entstehen, und somit Intermediärprodukte aus der Karbonisierung anzeigen könnten. Ein weiterer Ursprung der C=O Bindungen könnte Hemicellulose sein. Dies ist jedoch eher unwahrscheinlich, da Hemicellulose während des Inkohlungsprozesses meist schnell zu Zuckern hydrolysiert. Der Peak bei 1654 cm^{-1} zeigt C=C Valenzschwingung an, die nicht von aromatischen Strukturen stammen, da diese bei niedrigeren Wellenlängen um 1600 cm^{-1} lokalisiert sind. Ursächlich für die Entstehung von C=O könnte eine Dehydratisierung von Hydroxylgruppen sein (Kang et al. 2012).

6.2 Ramanspektroskopische Untersuchungen an HTC- und pyrolytischer Biokohle sowie deren Umsetzungsprodukte mit Montmorillonit und Rinderserumalbumin

Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie ermöglicht die Raman-Spektroskopie den Nachweis von Atombindungen zwischen gleichen Atomen (homonukleare Bindungen). Es können Aussagen über die chemische Modifikation und Materialeigenschaften wie Zusammensetzung, Kristallstruktur- und Kristallorientierung gewonnen werden. Ziel dieser Teilstudie war es, eine qualitative Beurteilung verschiedener Biokohlen durchzuführen und eventuell vorhandene graphitische Strukturen im Material nachzuweisen, die als Beleg für fortgeschrittene Karbonisierung herangezogen werden können. Die Kombination von IR- und Ramanspektroskopie bietet eine umfassende Beschreibung der vorliegenden Atombindungen. Potentiell bioverfügbare Verbindungen sind ebenso wie rekalcitrante Kohlenstoffbindungen als chemische Zielobjekte dieser Studien zu sehen. Daher eignet sich die Kombination aus Infrarot- und Ramanspektroskopie zur Strukturaufklärung von C-C, C=C und C=X Bindungen.

Für die Untersuchungen wurde ein dispersives Raman-Spektrometer der Firma Kaiser-Optical-System Inc. (Ann Arbor, MI, USA) eingesetzt. Das Spektrometer besitzt eine Auflösung von 5 cm^{-1} . Die Leistung an der Probe war ca. 10 mW und die Aufnahmezeit betrug 60 s. Neben den in Tabelle 1 aufgeführten HTC-Biokohlen wurden auch pyrolytische Biokohlen aus Buche, getrockneten Gärresten und Miscanthus untersucht. Um eine mögliche Interaktion von graphitischen Strukturen mit biologischen und mineralischen Bodenbestandteilen abzubilden, wurden unter Verwendung einer Mikroschnellmühle Mischproben aus pyrolytischen Biokohlen und den Modellsubstanzen Rinderserumalbumin und Montmorillonit präpariert und vergleichend im RAMAN Spektrometer analysiert.

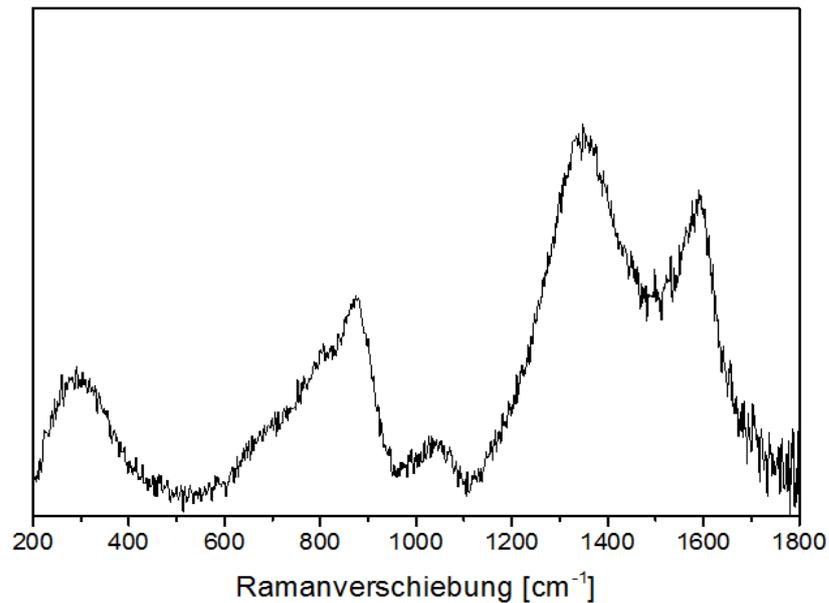


Abb. 12: Raman-Spektrum einer pyrolytischen Biokohle aus Miscanthus; Anregungswellenlänge 785 nm; Leistung: 10 mW; Aufnahmezeit: 60s

Im Ramanspektrum der pyrolytischen Biokohlen ließen sich fünf Banden nachweisen (Abb. 12). Jedoch lassen nur die D- und G-Bande Rückschlüsse auf die vorherrschenden Bindungsarten des Kohlenstoffs zu. Die G-Bande bei 1550 cm^{-1} wird durch Longitudinalschwingungen von Kohlenstoffatomen in sp^2 -Hybridisierung verursacht. Diese können sowohl in Ringen als auch in Molekülketten organisiert sein (Fitzer et al. 1987; Nemanich und Solin 1979; Johnson und Thomas 1984). Für ihr Auftreten ist somit ein System aus mehreren sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen Voraussetzung. Im Ramanspektrum von pyrolysierte Buche wurde eine intensive Bande bei 1585 cm^{-1} beobachtet, sodass sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome in größeren Systemen in dieser Biokohle zweifelsfrei nachgewiesen sind. Diese Art der Hybridisierung zeigt das Vorhandensein von Kohlenstoffatomen mit nur drei Bindungspartnern des C-Atoms an, was auf das Vorhandensein von C=C-Bindungen, also Kohlenstoffdoppelbindungen schließen lässt. Im Ramanspektrum von hydrothermal umgewandelter Bullengülle (Abb. nicht gezeigt) konnte die entsprechende Bande nicht gefunden werden, was vor dem Hintergrund der hohen Empfindlichkeit der Ramanspektroskopie für sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffe größere aromatische Kohlenstoffstrukturen dieser Biokohlen unabhängig von ihrer Gestalt ausschließt und somit als Hinweis auf einen geringeren Karbonisierungsgrad interpretiert werden kann. Die D-Bande tritt als zweite intensive Bande in amorphen Kohlenstoffkörpern bei 1385 cm^{-1} auf. Ursächlich hierfür ist eine zentrische Schwingung von Kohlenstoffatomen in Ringsystemen (A_{1g} Mode) (Johnson und Thomas 1984; Dines et al. 1991; Tuinstra und König 1970). Auch diese Bande konnte lediglich in den Spektren der pyrolytisch erzeugten Biokohlen gefunden werden (Abb. 13). Somit sind in den untersuchten pyrolytischen Biokohlen höherorientierte aromatische Kohlenstoffsysteme nachgewiesen. Wird Diamant, dessen Kohlenstoff ausschließlich sp^3 -hybridisiert ist, ramanspektroskopisch untersucht, so wird ausschließlich eine markante D-Bande gefunden (Tuinstra und

König 1970). Es ist somit davon auszugehen, dass steigende Gehalte an aus Strukturdefekten resultierenden sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen in den hauptsächlich aromatischen Ring-systemen der Biokohlen zu einem Anstieg der D-Bande führen. Vor diesem Hintergrund spricht das in Abb. 12 gezeigte Raman Spektrum von pyrolysiertem Miscanthus für einen signifikanten Anteil an sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff. Da die Ramanspektroskopie für sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome im Vergleich zu sp^2 -hybridisierten eine deutlich geringe Empfindlichkeit aufweist, die D-Bande jedoch deutlich ausgeprägt ist, ist davon auszugehen, dass die detektierten Ring-systeme von einer Vielzahl an Defekten durchzogen sind. Das Intensitätsverhältnis (ID/IG) dieser Banden zueinander lässt somit Rückschlüsse auf die Größe der sp^2 -Aggregationen zu. Wenn dieses Verhältnis kleiner wird, sind Kohlenstoffatome mehr in Molekülketten organisiert, wobei im Gegenzug ein höheres Verhältnis für eine Zunahme der Atome in zweidimensionalen Ring-systemen steht.

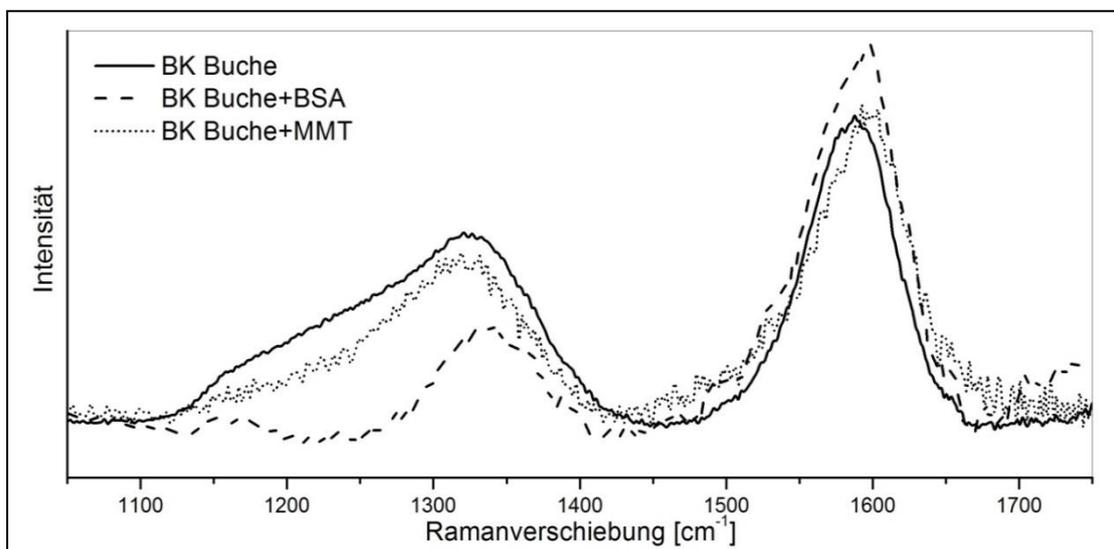


Abb. 13: Raman-Spektren von pyrolytischen Biokohlen aus Buche (BK Buche) und deren Umsetzungsprodukten mit Rinderserumalbumin (BK Buche+BSA) und Montmorillonit (BK Buche+MMT). Wellenlänge: 785 nm; Leistung: 10mW; Aufnahmezeit: 60 s

Die Umsetzungsprodukte „BK Buche+BSA“ und „BK Buche+MMT“ zeigten jeweils eine Abnahme der D-Bande und eine Zunahme der G-Bande (Abb. 13) im Vergleich zur pyrolysierten Buche ohne Mischungspartner. Da eine chemische Umsetzung der aromatischen Systeme mit den Modellsubstanzen oder durch die Probenpräparation auszuschließen ist, müssen die Veränderungen im Spektrum - im Vergleich zur Variante „BK Buche“ - auf nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen den Substanzen zurückzuführen sein. Neben der Hybridisierung des Kohlenstoffs beeinflussen weitere Faktoren die Intensität der Banden. So führen große Pakete von Graphen-Schichten zu einer höheren Intensität der G-Bande und geringe Scherwinkel zwischen graphenen Ebenen zu einer niedrigeren Intensität der D-Bande. Vor diesem Hintergrund ist es als wahrscheinlich anzusehen, dass die geprüften Mustersubstanzen intensiv mit den graphenen Strukturen der Biokohle in Wechselwirkung getreten sind und so eine räumliche Annähe-

rung der Ebenen und ebenso eine parallele Ausrichtung der Ebenen zueinander bewirken. Anzumerken ist, dass ein hoher Anteil an sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, insbesondere wenn sie in räumlicher Nähe zueinander auftreten, die planare Gestalt der graphenen Strukturen schwächt und eine Art Scharnierfunktion einnimmt. Der Einfluss dieser Interaktion auf die Funktion der Mustersubstanzen im Boden bzw. im Fall von Rinderserumalbumin auch auf dessen Abbau kann durch diese Ergebnisse nicht beziffert werden.

Zwischenfazit der spektroskopischen Untersuchung

Die vorgestellten spektroskopischen Messreihen zeigten einen hohen Gehalt an polaren, sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen in den HTC-Biokohlen. Dazu gehören Hydroxyl-, Carbonyl-, und Carboxylgruppen. Auch Etherbrücken und phenolische Verbindungen konnten in den Extrakten identifiziert werden. Die Extrakte wiesen sowohl aliphatischen als auch aromatisch gebundenen Kohlenstoff auf. Dies sind klare Belege für hohe Anteile an wenig karbonisierten Ausgangsstoffen, die über den Prozess der hydrothermalen Karbonisierung hinweg in den Kohlen verblieben sind. Die Raman-spektroskopischen Untersuchungen zeigten nur in den pyrolytisch erzeugten Biokohlen substantielle Anteile grafitischer Strukturen, die bei den geprüften hydrothermal erzeugten Biokohlen (HTC-Biokohlen) vollkommen fehlten. Dies ist erneut als klarer Hinweis zu sehen, dass die Karbonisierung zumindest bei den hier geprüften HTC-Biokohlen wenig bis kaum vorangeschritten war.

7. Öffentlichkeitsarbeit

Präsentationen auf nationalen und internationalen Tagungen

2014 „Konversion von Biomasse“ Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. 12. - 14.05.2014 in Rothenburg a.d. Fulda. Posterbeitrag sowie Abstract und Artikel im Tagungsband: „Spektroskopische Charakterisierung und biologische Bewertung von thermisch konvertierter Biomasse als Bodenverbesserer in der Landwirtschaft“

2014 „From Basic Understanding to Better Crops“ Plant Nutrition 2014 International Conference Deutsche Gesellschaft für Pflanzenernährung; Halle (Saale) 10-12.09.2014. Posterbeitrag: „Impacts of HTC-biochars on the emissions of CO₂ and N₂O greenhouse gases after application as a soil conditioner“

2015 „Boden, Nährstoffe, Wasser – Forschung für die nachhaltige und effiziente Nutzung von Ressourcen“ Deutsche Gesellschaft für Pflanzenernährung (DGP) Tagung Göttingen, 17.-18.09.2015, zwei Posterbeiträge: „HTC-Biokohlen als Bodenverbesserer. Einfluss variierter Prozesstemperaturen auf die Abgabe klimarelevanter Gase und die Stickstoffdynamik im Boden“; „Raman-spektroskopische Analyse von pyrolytischen Biokohlen und deren Wechselwirkung mit Rinderserum-Albumin und Wyoming-Montmorillonit“

Publikationen der Studien in internationalen wissenschaftlichen Fachzeitschriften sind in Vorbereitung.

8. Fazit

Zentrales Ziel der Karbonisierung von organischem Material zur Erzeugung von Biokohlen ist eine Umsetzung der enthaltenen kohlenstoffreichen Hauptkomponenten hin zu höherorientierten Kohlenstoff-Verbindungen. Vor dem Hintergrund einer langfristigen Kohlenstoffspeicherung/C-Sequestrierung sind insbesondere Strukturen mit einem hohen Anteil an C-C-Bindungen, welche über eine hohe Stabilität gegenüber mikrobiellem Abbau verfügen, als besonders wertgebend anzusehen. Da Biokohlen, unabhängig vom Produktionsverfahren, stets ein Vielstoffgemisch darstellen, ist eine Beschreibung der Kohlenstoffverbindungen oft mit einer aufwändigen Präparation oder Aufreinigung der Probe verbunden. Die Verwendung der in Kapitel 6 dargestellten schwingungsspektroskopischen Methoden ermöglichte es, ohne aufwändige Aufreinigung der Messproben und damit verbundene Artefakte die chemische Natur der erzeugten Kohlenstoffkörper zu beschreiben. Insbesondere in der Prozessoptimierung und Prozessüberwachung können die verwendeten Methoden zukünftig zu einem besseren Verständnis des Prozesses beitragen und zu einem besser definierten und homogeneren Produkt führen. Eine Analyse der Biokohlen direkt während der Produktion ist ebenfalls denkbar. Eine mögliche Verwendung dieser Methoden ist daher im Bereich der Produktion von Biokohlen zu sehen. Das Verfahren erscheint besonders für eine Qualitätskontrolle von pyrolytischen Biokohlen geeignet. Auch für weiter entwickelte Verfahren der Erzeugung von Hydrothermalen Biokohlen, die höhere Karbonisierungsgrade erreichen als im Falle der hier geprüften HTC-Biokohlen, wäre der Einsatz der hier angewendeten spektroskopischen Verfahren denkbar.

Aufgrund des im Prozess der Hydrothermalen Karbonisierung offensichtlich aber immer unvermeidlichen Anteils an nicht karbonisierten C-Bindungsformen lassen sich anhand der spektroskopischen Verfahren nur eingeschränkt Rückschlüsse auf das C-Sequestrierungspotential unterschiedlicher HTC-Biokohlen ziehen. Mit den in den Kapiteln 3-5 dargestellten Untersuchungen konnten durch direkte Messungen der gasförmigen Kohlenstoffverluste aus der Bodenmatrix nach Anwendung unterschiedlicher HTC-Biokohlen und auch im Vergleich zu pyrolytischer Biokohle realistische und vergleichbare Prüfreihe erstellt werden und die Biokohlen hinsichtlich ihres Treibhausgas-Bildungspotentials verglichen werden. Hier zeigte sich, dass aus den geprüften HTC-Biokohlen sehr im Gegensatz zu den pyrolytischen Biokohlen nach Einarbeitung in den Boden innerhalb der 33-tägigen Messkampagne sehr erhebliche Mengen an $\text{CO}_2\text{-C}$ freigesetzt wurden, die erwünschte C-Sequestrierung somit massiv hinter jener der pyrolytischen Biokohlen zurückblieb. Dieselbe Untersuchung zeigte im Gegensatz zur erhofften Minderung eine fördernde Wirkung der HTC-Biokohleanwendung auf die Emission des Klimagases N_2O (Lachgas). Diese Förderung lag in ähnlicher Größenordnung, wie sie bei Anwendung eines

unkarbonisierten Biogas-Gärrests beobachtet wurde, während die Anwendung einer pyrolytischen Kontroll-Biokohle eine leichte Verminderung gegenüber einer unbehandelten Boden-Variante aufwies.

Im ursprünglichen Antrag zu dem vorliegenden Projekt war geplant, in weiteren Labor- und Feldversuchen Aussagen zu Wirkungen von HTC-Biokohlen bei Verwendung als Boden-Hilfsstoff auf bodenphysikalische Eigenschaften und die Dynamik der Pflanzennährstoffe im Boden zu prüfen. Diese Fragen konnte aufgrund technischer Schwierigkeiten bei der experimentellen Erzeugung der HTC-Biokohlen nicht geprüft werden. Hier sei den Leserinnen und Lesern die Publikation von Abel et al. (2013) und der kürzlich erschienene Übersichtsartikel von Fang et al. (2018) empfohlen.

9. Zitierte Literatur

- Abel S, Peters A, Trinks S, Schonsky H, Facklam M und Wessołek G 2013. Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil. *Geoderma* 202, 183-191.
- Dines TJ, Tither D, Dehbi A und Matthews A 1991. Raman spectra of hard carbon films and hard carbon films containing secondary elements. *Carbon*. 29, 225-231.
- Fang J, Zhan L, Sik Ok Y und Gao B 2018 Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 57, 15-21
- Fitzer E, Ganter E, Rozploch F und Steinert D 1987. Application of laser-Raman spectroscopy for characterization of carbon fibres. *High Temperature-High Pressure*. 19, 537-544.
- Funke A und Ziegler F 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuel. Bioprod. Bior.* 4, 160–177.
- Günzler H und Gremlich HU 2012. IR-Spektroskopie. Eine Einführung. 4th ed. Hoboken. John Wiley & Sons.
- Hutchinson GL und Mosier AR 1981. Improved soil cover method for measurements of nitrous oxide fluxes. *Soil Science Society of America Journal* 45, 311-316.
- Johnson CA und Thomas KM 1984. Applications of Raman microprobe spectroscopy to the characterization of carbon deposits on catalysts. *Fuel*. 63, 1073-1080.
- Kammann C, Ippolito J, Hagemann N, Borchard N, Cayuela ML, Estavillo JM, Fuertes-Mendizabal T, Jeffery S, Kern J, Novak J, Rasse D, Saarnio S, Schmidt HP, Spokas K und Wrage-Mönnig N 2017. Biochar as a tool to reduce the agricultural greenhouse gas burden - knowns, unknowns and future research needs. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 25, 114-139.
- Kammann C, Ratering S, Eckhard C und Müller C 2012. Biochar and hydrochar effects on greenhouse gas (carbon dioxide, nitrous oxide, and methane) fluxes from soils. *J. Environ. Qual.* 41: 1052-1066.
- Kang S, Li X, Fan J und Chang J 2012. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, D-xyllose, and wood meal. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 9023–9031.
- Köster JR, Cardenas L, Bol R, Lewicka-Szczebak D, Senbayram M, Well R, Gieseemann A und Dittert K 2015. Anaerobic digestates lower N₂O emissions compared to cattle slurry by affecting rate and product stoichiometry of denitrification - an N₂O isotopomer case study. *Soil Biology & Biochemistry* 84, 65-74.
- Lal R 2008 Carbon sequestration. *Philosophical transactions - Royal Society. Biological Sciences* 363, 815 -830

- Malghani S, Gleixner G und Trumbore SE 2013. Chars produced by slow pyrolysis and hydrothermal carbonization vary in carbon sequestration potential and greenhouse gases emissions. *Soil Biol. Biochem.* 62, 137-146.
- Nemanich RJ und Solin SA 1979. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. *Physical Review B.* 20, 392-401.
- Pandey MP und Kim CS 2011. Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods. *Chem. Eng. Technol.* 34, 29–41.
- Ramke H-G, Blöhse D, Lehmann H-J und Fettig J 2010. Hydrothermale Carbonisierung organischer Siedlungsabfälle. In: Wiemer K, Kern M (Hrsg.). 22. Kasseler Abfall- und Bioenergieforum - Bio- und Sekundärrohstoffverwertung, Kassel, 20.-22.04.2010.
- Schimmelpfennig S, Müller C, Grünhage L, Koch C und Kammann C 2014. Biochar, hydrochar and uncarbonized feedstock application to permanent grassland—Effects on greenhouse gas emissions and plant growth. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 191, 39-52.
- Spokas KA, Koskinen WC, Baker JM und Reicosky DC 2009. Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil. *Chemosphere* 77, 574-581.
- Spokas K und Reicosky D. 2009. Impacts of sixteen different biochars on soil greenhouse gas production. *Annals of Environmental Science* 3, 179-193.
- Stuart BH, 2004. *Infrared spectroscopy: Fundamentals and Applications.* Wiley (Analytical Techniques in the Sciences).
- Tuinstra F und Koenig JL 1970. Raman spectrum of graphite. *J Chem Phys.* 53, 1126-1130.
- VDLUFA, 2004. Humusbilanzierung: Methode zur Beurteilung und Bemessung der Humusversorgung von Ackerland. <http://www.vdlufa.de/joomla/Dokumente/Standpunkte/08-humusbilanzierung.pdf>