

# Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen, insbesondere Phosphor aus der Asche von Klärschlamm



Schlussbericht

für das



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

FKZ 02WA0793  
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

FKZ 02WA0794  
Fachhochschule Aachen

FKZ 02WA0795  
ATEMIS GmbH

# Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen, insbesondere Phosphor aus der Asche von Klärschlamm

für das



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

FKZ 02WA0793 Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen  
FKZ 02WA0794 Fachhochschule Aachen  
FKZ 02WA0795 ATEMIS GmbH

Aachen, im Mai 2010

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Peter Doetsch  
(Vorstandssprecher des  
Umwelt-Forums)


Univ.-Prof. Dr.-Ing. Johannes Pinnekamp  
(Projektleiter 02WA0793 sowie  
des Verbundvorhabens)

Prof. Dr. rer. nat. Walter Rath  
(Projektleiter 02WA0794)


Dr.-Ing. Markus Grömping  
(Projektleiter 02WA0795)

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter den Förderkennzeichen 02WA0793, 02WA0794 und 02WA0795 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.



## Antragsteller

	Umwelt-Forum der RWTH Aachen Univ.-Prof. Dr.-Ing. Peter Doetsch Vorstandsprecher c/o Dezernat 4.0 Technologietransfer und Forschungsförderung Templergraben 59 52056 Aachen Tel.: 0241 80 94567 E-Mail: <a href="mailto:uwf@zhv.rwth-aachen.de">uwf@zhv.rwth-aachen.de</a>
---	--

## Projektleitung

	Bearbeiter
 <p>Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen Univ.-Prof. Dr.-Ing. Johannes Pinnekamp Mies-van-der-Rohe-Str. 1 52074 Aachen Tel.: 0241 80 25207 Fax: 0241 80 22285 E-Mail: <a href="mailto:isa@isa.rwth-aachen.de">isa@isa.rwth-aachen.de</a> <a href="http://www.isa.rwth-aachen.de">www.isa.rwth-aachen.de</a></p>	Dr.-Ing. David Montag

## Projektpartner

	Bearbeiter	
 <p>Lehr- und Forschungsgebiet für Kokereiwesen, Brikettierung und Thermische Abfallbehandlung Univ.-Prof. Dr.-Ing. Jürgen Heil</p>	Lehr- und Forschungsgebiet für Kokereiwesen, Brikettierung und Thermische Abfallbehandlung der RWTH Aachen Univ.-Prof. Dr.-Ing. Jürgen Heil Wüllnerstraße 2 52062 Aachen Tel.: 0241 80 95705 Fax: 0241 80 92624 E-Mail: <a href="mailto:info@kobra.rwth-aachen.de">info@kobra.rwth-aachen.de</a> <a href="http://www.kobra.rwth-aachen.de">www.kobra.rwth-aachen.de</a>	Dipl.-Ing. Drazen Gajic
 <p>Institut für Angewandte Polymerchemie</p>	Institut für Angewandte Polymerchemie der FH Aachen Prof. Dr. Walter Rath Worringer Weg 1 52074 Aachen Tel: 0241 80 26523 Fax: 0241 80 22178 E-Mail: <a href="mailto:rath@fh-aachen.de">rath@fh-aachen.de</a>	Dipl.-Ing. Carsten Dittrich

 <p>Thermische Verfahrenstechnik</p>	<p>Aachener Verfahrenstechnik - Thermische Verfahrenstechnik (TVT) der RWTH Aachen Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Pfennig Wüllnerstr. 5 52062 Aachen Tel.: 0241 80 9 54 90 Fax: 0241 80 9 23 32 E-Mail: secretary.tvt@avt.rwth- aachen.de</p>	<p>Dr. rer. nat. Jan Kröckel  Dipl.-Ing. Tarek Abdellatif</p>
 <p>Institut für Hygiene und Umweltmedizin der RWTH Aachen</p>	<p>Institut für Hygiene und Umweltmedizin Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Dott Pauwelsstraße 30 52074 Aachen Tel.: 0241 80 88385 Fax: 0241 80 82477 E-Mail: hygiene@ukaachen.de www.hygiene.ukaachen.de</p>	<p>Dipl.-Biol. Jennifer Zimmermann</p>
 <p>Lehr- und Forschungsgebiet Abfallwirtschaft</p>	<p>Lehr- und Forschungsgebiet Abfallwirtschaft Univ.-Prof. Dr.-Ing. Peter Doetsch Mies van der Rohe Str. 1 52074 Aachen Tel.: 0241 8027252 Fax: 0241 8022663 www.lfa.rwth-aachen.de</p>	<p>Dipl.-Ing. Heio van Norden</p>
 <p>ATEMIS</p>	<p>ATEMIS GmbH Ingenieurbüro für Abwassertechnik, Energie-Management und innovative Systementwicklung Dennewartstraße 25-27 52068 Aachen Tel.: 0241 963 1890 Fax: 0241 963 1899 www.atemis.net</p>	<p>Dr.-Ing. Markus Grömping Dipl.-Ing. Alexander Seyfried</p>



**Inhalt**

1	Zusammenfassung .....	1
2	Veranlassung und Kenntnisstand .....	9
3	Projektstruktur.....	16
4	Aufbereitung und Aufkonzentrierung der Aschereststoffe .....	18
4.1	Versuchsziele.....	18
4.2	Voruntersuchungen an der unbehandelten Klärschlammasche .....	18
4.2.1	Aufbereitung.....	19
4.2.1.1	Einleitung .....	19
4.2.1.2	Material .....	19
4.2.1.3	Siebanalyse.....	21
4.2.1.4	Flotation .....	23
4.2.1.5	Magnetsortierung .....	26
4.2.1.6	Herdsortierung .....	27
4.2.1.7	Elektrosortierung.....	28
4.2.2	REM-EDX Untersuchung .....	28
4.2.3	Fazit .....	30
4.3	Versuchsreihe 1: Additivzugabe in die Klärschlammverbrennung .....	31
4.3.1	Einleitung .....	31
4.3.2	Versuchsaufbau- und durchführung.....	32
4.3.3	Versuchsergebnisse und -auswertung.....	35
4.3.3.1	Ergebnisse der statischen Versuche in der losen Schüttung .....	35
4.3.3.2	Ergebnisse der statischen Versuche in der brikettierten Form.....	40
4.3.3.3	Ergebnisse der dynamischen Versuche in der Wirbelschicht.....	41
4.3.3.4	Ergebnisse zur Schwermetallentfrachtung in der Wirbelschicht.....	45
4.3.4	Zusätzliche Verbrennungsversuche .....	48
4.4	Versuchsreihe 2: Thermische Nachbehandlung der Klärschlammasche.....	52
4.4.1	Einleitung .....	52
4.4.2	Versuchsaufbau und -durchführung.....	52
4.4.3	Versuchsergebnisse und -auswertung.....	54

4.4.3.1	Phasenveränderung der Asche.....	54
4.4.3.2	Auswirkungen auf das Laugungsverhalten .....	59
4.4.3.3	Interpretation des Laugungsverhaltens unter Berücksichtigung der Calcinationsbedingungen .....	65
4.4.4	Fazit.....	70
4.5	Versuchsreihe 3: Metallurgische Behandlung der Klärschlammasche.....	72
4.5.1	Einleitung.....	72
4.5.2	Versuchsaufbau und -durchführung .....	76
4.5.3	Versuchsergebnisse und -auswertung .....	81
4.5.3.1	Gas-Direktreduktion .....	81
4.5.3.2	Feststoff-Direktreduktion .....	85
4.6	Zusammenfassung .....	91
4.7	Literatur .....	93
5	Aufschluss der Aschen, Aufbereitung der Aufschlusslösung und Produktfällung .....	97
5.1	Versuchsziele .....	97
5.2	Untersuchungen im Labormaßstab .....	98
5.2.1	Laugung .....	98
5.2.1.1	Versuchsaufbau .....	98
5.2.1.2	Versuchsdurchführung .....	100
5.2.1.3	Versuchsergebnisse und -auswertung.....	101
5.2.2	Reinigung der Laugungslösung durch Solventextraktion .....	104
5.2.2.1	Einleitung.....	104
5.2.2.2	Versuchsaufbau .....	106
5.2.2.3	Versuchsdurchführung .....	106
5.2.2.4	Versuchsergebnisse und -auswertung.....	107
5.2.3	Aluminiumabtrennung mit alternativen Verfahren .....	123
5.2.3.1	Versuchsaufbau .....	123
5.2.3.2	Versuchsdurchführung .....	123
5.2.3.3	Versuchsergebnisse und -auswertung.....	125

5.2.4	Fällung .....	128
5.2.4.1	Versuchsaufbau .....	129
5.2.4.2	Versuchsdurchführung .....	130
5.2.4.3	Versuchsergebnisse und -auswertung .....	131
5.2.5	Zusammenstellung der wichtigsten Prozessdaten .....	144
5.2.5.1	Laugung, Extraktion und Fällung .....	144
5.2.5.2	Feste und flüssige Rückstände .....	146
5.2.5.3	Produkte .....	149
5.2.6	Verfahrensablauf/Zusammenfassung .....	152
5.3	Untersuchungen im Technikum .....	154
5.3.1	Laugung .....	154
5.3.1.1	Versuchsaufbau .....	154
5.3.1.2	Versuchsdurchführung .....	154
5.3.1.3	Versuchsergebnisse und -auswertung .....	155
5.3.2	Extraktion .....	159
5.3.2.1	Einleitung .....	159
5.3.2.2	Versuchsaufbau .....	160
5.3.2.3	Versuchsdurchführung .....	164
5.3.2.4	Versuchsergebnisse und -auswertung .....	166
5.3.3	Fällung .....	182
5.3.3.1	Versuchsaufbau .....	182
5.3.3.2	Versuchsdurchführung .....	182
5.3.3.3	Versuchsergebnisse und -auswertung .....	184
5.4	Zusammenfassung .....	191
5.5	Literatur (zitierte und verwendete) .....	193
6	Biobleaching .....	194
6.1	Einleitung .....	194
6.2	Übertragung des Biobleachingprozesses auf die Behandlung von phosphatreichen Klärschlammaschen .....	197

6.2.1	Kultivierung von <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> und <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> .....	197
6.2.2	Einfluss organischer Elektronenakzeptoren auf das Wachstum und Leachingpotenzial der Bakterien .....	199
6.2.3	Etablierung des Bioleachingperkolators im Labormaßstab .....	199
6.3	Fraktioniertes Bioleaching der Klärschlammasche.....	201
6.3.1	Material und Methoden.....	201
6.3.1.1	Leachingverhalten der Klärschlammasche .....	201
6.3.1.2	Fraktioniertes Bioleaching von Klärschlammasche .....	201
6.3.2	Ergebnisse .....	203
6.3.2.1	Bioleaching mit Schwefelmedium .....	203
6.3.2.2	Bioleachingversuche zum Vergleich von eisenhaltigem Medium mit schwefelhaltigem Medium.....	203
6.4	Bestimmung der Chromspezies in der Laugungslösung nach Bioleaching.....	207
6.4.1	Material und Methoden.....	208
6.4.2	Ergebnisse .....	208
6.5	Bioleaching von Klärschlamm .....	211
6.5.1	Einleitung.....	211
6.5.2	Material und Methoden.....	211
6.5.2.1	Klärschlammscreening .....	211
6.5.2.2	Bioleaching des Klärschlammes .....	211
6.5.3	Ergebnisse .....	212
6.5.3.1	Screening der Schlämme aus verschiedenen Reinigungsstufen.....	212
6.5.3.2	Behandlung des Faulschlammes mit dem Bioleachingverfahren .....	213
6.6	Abtrennung von Phosphat und Schwermetallen aus der Laugungslösung .....	216
6.6.1	Einleitung.....	216
6.6.2	Material und Methoden.....	217
6.6.2.1	Anreicherung von Phosphat über Bioleachingkinetik.....	217

6.6.2.2	Bioakkumulation von Phosphat mit kultivierter Mischpopulation (Fa. Air Umwelt, Fa. Inocre Umwelttechnik GmbH).....	217
6.6.3	Ergebnisse .....	218
6.6.3.1	Anreicherung von Phosphat über die Bioleachingkinetik.....	218
6.6.3.2	Bioakkumulation von Phosphat mit Mischpopulation (Firma Air Umwelt, Firma Inocre Umwelttechnik GmbH).....	220
6.7	Zusammenfassung und Ausblick .....	224
6.8	Literatur .....	226
7	Ökobilanzielle Betrachtung der Reststoffe des Verfahrens.....	227
7.1	Phosphorrückgewinnung aus Aschen der Klärschlammmono-verbrennung – Das PASCH-Verfahren .....	227
7.1.1	Einsatzstoff.....	227
7.1.2	Betriebsstoffe .....	230
7.1.3	Feste und flüssige Verfahrensrückstände.....	230
7.1.4	Phosphorprodukt.....	233
7.1.5	Stoffströme.....	233
7.2	Reststoffe des PASCH-Verfahrens .....	234
7.2.1	Abfälle .....	237
7.2.1.1	Bezeichnung und Gefährlichkeit der Abfälle.....	237
7.2.1.2	Gefahrstofflisteneinträge.....	242
7.2.1.3	Allgemeine Überprüfungsansätze für H9 und H13 .....	242
7.2.1.4	Abfallschlüsselnummerspezifische Überprüfungsansätze.....	243
7.2.2	Abwässer .....	246
7.3	Reststoffe aus der Primärerzeugung von Phosphor-Einzelnährstoffdüngemitteln.....	246
7.3.1.1	Natürliche Radioaktivität .....	250
7.3.1.2	Bezeichnung und Gefährlichkeit der Abfälle.....	252
7.3.1.3	Abfälle aus dem Bergbau.....	252
7.3.1.4	Abfälle aus der Düngemittelproduktion .....	256
7.4	Ökobilanzielle Betrachtung .....	257

7.4.1	Allgemeines .....	257
7.4.2	Ökobilanzielle Betrachtung der Klärschlammentsorgung.....	259
7.5	Ökobilanzielle Einschätzung der Produktion primärer und sekundärer Phosphordüngemittel unter besonderer Berücksichtigung der Reststoffe ..	261
7.5.1	Bilanzrahmen .....	262
7.5.2	Berücksichtigte Wirkungskategorien .....	263
7.5.3	Ökobilanzielle Einschätzung der Auswirkungen primärer und sekundärer Phosphordüngemittel auf das Schutzgut Boden .....	289
7.5.4	Ansatz zur vergleichenden ökobilanziellen Einschätzung von Produktionsprozessen unter Berücksichtigung der Schadstoffentfrachtung .....	294
7.6	Zusammenfassung.....	297
7.7	Literatur .....	300
8	Vorentwurf und Wirtschaftlichkeit .....	303
8.1	Grundlagen.....	303
8.1.1	Allgemeines.....	303
8.1.2	Betriebszeit der Anlage .....	303
8.1.3	Anlagenkapazität.....	303
8.1.4	Personalbedarf .....	303
8.2	Vorbemessung der Haupt-Anlagenkomponenten .....	304
8.2.1	Vorbemerkungen zu den Materialqualitäten.....	305
8.2.2	Laugungs- und Waschreaktoren .....	305
8.2.3	Zentrifugen .....	306
8.2.4	Mixer-Settler-Einheiten .....	307
8.2.5	Reaktoren zur Produktaufbereitung.....	307
8.2.6	Extraktionsmittelaufbereitung .....	308
8.3	Kostenrechnung nach LAWA .....	309
8.3.1	Investitionen .....	309
8.3.1.1	Aschebunker .....	309
8.3.1.2	Fördereinrichtungen für die Asche .....	309

8.3.1.3	SBR zur Laugung und Waschung.....	309
8.3.1.4	Zentrifugen für die Aschereste.....	310
8.3.1.5	Förder- und Containeranlage für die Aschereste.....	310
8.3.1.6	Kalksilo.....	310
8.3.1.7	Behälter zur Säureverdünnung und Speicherung.....	310
8.3.1.8	Lamellenseparatoren.....	311
8.3.1.9	Filter zum Schutz der M/S.....	311
8.3.1.10	Mixer/Settler.....	311
8.3.1.11	Reaktor für die Extraktionsmittelaufbereitung.....	311
8.3.1.12	SBR für die Produktaufbereitung.....	312
8.3.1.13	Zentrifuge für das Produkt.....	312
8.3.1.14	Förder- und Containeranlage für das Produkt.....	312
8.3.1.15	Säure-Lagertank.....	312
8.3.1.16	Ammonium-Lagertank.....	313
8.3.1.17	Lagertank für Ammoniumhydrogencarbonat.....	313
8.3.1.18	Strippanlage zum Ammoniumrecycling.....	313
8.3.1.19	Abwasserneutralisationsbecken.....	313
8.3.1.20	Fällungsbecken Abwasser.....	314
8.3.1.21	Verbindende Rohrleitungen.....	314
8.3.1.22	Pumpen.....	314
8.3.1.23	Absperrarmaturen.....	314
8.3.1.24	Stahlhalle zur Einhausung.....	315
8.3.1.25	Fundament der Stahlhalle.....	315
8.3.1.26	Innenausbau der Stahlhalle.....	315
8.3.1.27	Anlage zur Absaugung und Reinigung der Abluft.....	315
8.3.1.28	Elektrotechnische Anlage.....	316
8.3.1.29	Schaltwarte.....	316
8.3.1.30	Zusammenfassung Investitionen.....	316
8.3.2	Randbedingungen Kostenrechnung.....	317



---

8.4	Kostenvergleichsrechnung nach LAWA .....	318
8.5	Ergebnisse einer Variation der Randbedingungen der Kostenrechnung ....	321
8.6	Ausblick und Empfehlungen .....	322
9	Literatur .....	323
Anhang	.....	324

## Bilderverzeichnis

Bild 2.1	Mögliche Einsatzstellen einer Phosphorrückgewinnung .....	10
Bild 2.2	Verfahrensschema des BioCon-Verfahrens (HULTMAN et al., 2001, verändert).....	12
Bild 2.3	Verfahrensschema des SEPHOS-Verfahrens (CORNEL und SCHAUM, 2005) .....	13
Bild 2.4	Verfahrensschema des erweiterten SEPHOS-Verfahrens (CORNEL und SCHAUM, 2005).....	13
Bild 2.5	Verfahrensschema zur thermochemischen Behandlung von Klärschlammasche (ADAM et al., 2007, verändert) .....	14
Bild 3.1	Zusammenarbeit der Projektpartner.....	16
Bild 4.1	XRD-Analyse der Asche A .....	20
Bild 4.2	Relative Rückstandssumme und relative Häufigkeitsverteilung.....	22
Bild 4.3	Flotationsmaschine und Rotor-Stator-System.....	25
Bild 4.4	Magnettrommel und Hochgradient-Magnetscheider .....	27
Bild 4.5	Prinzipieller Verlauf bei der Trennung auf dem Herd (SCHUBERT, 1978).....	27
Bild 4.6	Schwingherd.....	28
Bild 4.7	EDX und REM Asche A1.....	29
Bild 4.8	EDX und REM Asche A2.....	29
Bild 4.9	EDX und REM Asche A3.....	30
Bild 4.10	Fließschema Monoverbrennung von Klärschlamm (INFRASERV, 2009).....	31
Bild 4.11	Skizze der Laborwirbelschichtanlage .....	33
Bild 4.12	REM- und EDX-Aufnahme der Klärschlammasche aus der Verbrennung in loser Schüttung (Calciumoxid; 950°C; 1 Stunde; 1 - 2,5 mm) .....	35
Bild 4.13	XRD-Aufnahmen der Klärschlammasche aus der Verbrennung in loser Schüttung verschiedener Einsätze.....	36
Bild 4.14	REM-Aufnahmen von Klärschlammaschen mit 5% Additiv Kaliumcarbonat (links) und Natriumcarbonat (rechts) .....	38
Bild 4.15	Vergrößerte Aufnahme einer Klärschlammasche aus der Verbrennung mit einem Natriumadditiv .....	39
Bild 4.16	REM- und EDX-Aufnahme Verbrennungasche aus der Brikettverbrennung (5% Magnesiumoxid; 1.100°C; 1 Stunde) .....	40
Bild 4.17	Siebanalyse des getrockneten Klärschlammes.....	41

Bild 4.18	REM- und EDX-Aufnahmen von Klärschlammaschen nach der Verbrennung verschiedener eingesetzter Korngrößen des getrockneten Klärschlammes.....	43
Bild 4.19	REM- und EDX-Aufnahme Klärschlammasche Wirbelschicht (5% MgO; 900°C).....	45
Bild 4.20	Chromgehalt in der Asche .....	46
Bild 4.21	Nickelgehalt in der Asche .....	47
Bild 4.22	Kupfergehalt in der Asche.....	47
Bild 4.23	Löslichkeit von Phosphor, Eisen und Aluminium in Abhängigkeit der Mengenzugabe an Magnesiumoxid .....	49
Bild 4.24	Verlauf der Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Magnesiumoxidzunahme.....	50
Bild 4.25	Versuchsablaufplan .....	53
Bild 4.26	Brikett nach der Verpressung .....	53
Bild 4.27	REM und EDX: Asche mit Natriumadditiv und 24 Stunden bei 700°C calciniert.....	54
Bild 4.28	XRD-Analyse: Asche mit Natriumadditiv und 24 Stunden bei 700°C calciniert.....	55
Bild 4.29	REM und EDX: Asche mit Natrium- (links) und Kaliumadditiv (rechts) calciniert (900°C und 24 Stunden).....	56
Bild 4.30	REM und EDX: Asche mit Magnesium- (links) und Calciumadditiv (rechts) calciniert (900°C und 24 Stunden) .....	56
Bild 4.31	Hämatitausscheidung auf einem nachbehandelten Aschepartikel.....	57
Bild 4.32	XRD-Analyse der mit Natriumadditiv nachbehandelten Aschen bei 800°C (oben), 900°C (mitte) und 1.050°C (unten).....	58
Bild 4.33	Laugung der Elemente Phosphor und Calcium in Abhängigkeit von Temperatur und Menge an Magnesium.....	60
Bild 4.34	Eisenlöslichkeit bei verschiedenen Temperaturen und Additiven (Stoffmengenverhältnis Additiv:P 3:1) .....	61
Bild 4.35	Aluminiumlöslichkeit bei 900°C und verschiedenen Additiven .....	63
Bild 4.36	Aluminiumlöslichkeit bei 1.050°C und verschiedenen Additiven .....	63
Bild 4.37	Aluminiumlöslichkeit in Abhängigkeit vom Ionenradius .....	64
Bild 4.38	Aluminiumlöslichkeit in Abhängigkeit der Elektronegativität.....	65
Bild 4.39	Dreistoffsystem Calciumoxid-Aluminiumoxid-Siliciumoxid .....	66
Bild 4.40	Dreistoffsystem Lithiumoxid-Aluminiumoxid-Siliciumoxid.....	67

Bild 4.41	Dreistoffsystem Natriumoxid-Aluminiumoxid-Siliciumoxid.....	68
Bild 4.42	Dreistoffsystem Kaliumoxid-Aluminiumoxid-Siliciumoxid .....	69
Bild 4.43	Dreistoffsystem Magnesiumoxid-Aluminiumoxid-Siliciumoxid.....	70
Bild 4.44	Phosphorproduktionsprozess (SCHIPPER et al., 2001) .....	72
Bild 4.45	Reaktion zweier Oxidsysteme (GUDENAU, 2002).....	74
Bild 4.46	Richardson-Jeffes-Diagramm (GUDENAU, 2002) .....	75
Bild 4.47	Versuchsablauf Metallurgie .....	76
Bild 4.48	Festbettreaktor für die Gasreduktion .....	77
Bild 4.49	Ausschnitt aus dem Richardson-Jeffes-Diagramm für den Arbeitsbereich Gasreduktion .....	78
Bild 4.50	Ausschnitt aus dem Richardson-Jeffes-Diagramm für den Arbeitsbereich Feststoffreduktion.....	79
Bild 4.51	Brikett für den Einsatz in die Retorte .....	80
Bild 4.52	Retorte für die Feststoffreduktion .....	80
Bild 4.53	Rohrofen für Feststoffreduktion bei hohen Heizraten.....	80
Bild 4.54	Kläschlammasche vor der Reduktion (links) und nach der Reduktion (rechts).....	81
Bild 4.55	XRD-Aufnahme der mit Kohlenmonoxid reduzierten Klärschlammasche bei 700°C.....	82
Bild 4.56	Reduktion des Hämatits mit Kohlenmonoxidgas .....	82
Bild 4.57	Reduktion des Hämatits mit Wasserstoffgas.....	83
Bild 4.58	EDX und REM reduzierte Asche (800°C; Wasserstoffgas).....	84
Bild 4.59	EDX und REM höherer Auflösung der reduzierten Asche (800°C; Wasserstoffgas).....	84
Bild 4.60	Rückstreubild selbstreduzierendes Brikett bei 1.200°C .....	85
Bild 4.61	EDX und REM in höherer Auflösung des selbstreduzierenden Briketts bei 1.200°C .....	86
Bild 4.62	Hochtemperaturretorte (links) und Briketts im Ofen (rechts).....	87
Bild 4.63	EDX und REM der selbstreduzierenden Briketts bei 1.300°C .....	88
Bild 4.64	EDX und REM der selbstreduzierenden Briketts bei 1.100°C (oben) und 1.200°C (unten) im Rohrofen .....	89
Bild 4.65	Verfahrenschema Feststoffreduktion Klärschlamm.....	90
Bild 5.1	Extraktion von Metallchlorokomplexen bei pH=2 mit Tri-(C <sub>8</sub> C <sub>10</sub> )-alkylamin (Alamine <sup>®</sup> 336) .....	105

Bild 5.2	Extraktion von Eisen mit unterschiedlichen Extraktionsmischungen.....	109
Bild 5.3	Beladungsdiagramm der Extraktion von Eisen mit Alamine® 336 .....	112
Bild 5.4	Beladungsdiagramm der Extraktion von Blei mit Alamine® 336 .....	113
Bild 5.5	Extraktionsanlage vom Typ MSU-2,5 .....	119
Bild 5.6	Auswertung der Extraktion von Eisenchlorid .....	121
Bild 5.7	Auswertung der Extraktion von Bleichlorid .....	121
Bild 5.8	Auswertung der Extraktion von Kupferchlorid.....	122
Bild 5.9	Auswertung der Extraktion von Zinkchlorid .....	122
Bild 5.10	Fällung von Phosphat mit verschiedenen Metallen bei unterschiedlichen pH- Werten .....	129
Bild 5.11	Fällung von Calciumphosphat bei unterschiedlichen pH-Werten .....	131
Bild 5.12	Phosphat-Restkonzentration im Filtrat der Fällung mit Calciumcarbonat .....	134
Bild 5.13	Fällung von Calciumphosphat aus SX-Raffinat nach Zugabe von Calcium-Ionen, unterschiedliche Dosierungen .....	139
Bild 5.14	Abtrennung von schwerlöslichem Calciumsulfat mittels Magnesiumsulfat, fest.....	140
Bild 5.15	Zitronensäurelöslicher Phosphor in unterschiedlichen phosphorreichen Substanzen.....	151
Bild 5.16	Blockdiagramm für die PASCH-Verfahrensschritte Laugung, Laugenreinigung und Produktfällung.....	153
Bild 5.17	Schema der Versuchsanlage zur Laugung der Klärschlammasche.....	154
Bild 5.18	Laugung der Klärschlammasche .....	155
Bild 5.19	Schematischer Aufbau einer Einzeltropfenmesszelle zur Sedimentation .....	160
Bild 5.20	Schematische Zeichnung der Karr-Kolonne .....	161
Bild 5.21	Siebboden aus PTFE.....	162
Bild 5.22	Abscheider zur Phasentrennung mit 200 mm Durchmesser (links), 50 mm (rechts)...	162
Bild 5.23	Zeichnung des verwendeten Mixer-Settlers DN100 von QVF.....	163
Bild 5.24	Versuchsordnung zur Extraktion von Metallen aus der Laugungslösung mittels Mixer-Settler .....	164
Bild 5.25	Ermittelte Sedimentationsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser .....	167

Bild 5.26	Stoffübergang von Eisen aus der wässrigen in die organische Phase in Abhängigkeit von Verweilzeit und Tropfendurchmesser.....	167
Bild 5.27	Ergebnis der Absetzversuche.....	169
Bild 5.28	Fluten der Kolonne ohne Einbauten.....	171
Bild 5.29	Siebbodenkolonne.....	171
Bild 5.30	Durchmischung der organischen und der wässrigen Phase im Mixer.....	174
Bild 5.31	Phasentrennung der wässrigen und der organischen Phase im Abscheider.....	174
Bild 5.32	Schema der Reextraktion und Bilanzierung des Eisen-Verbleibs.....	180
Bild 5.33	Organische und wässrige Phase nach der Reextraktion.....	181
Bild 5.34	Rezyklierte organische Phase.....	182
Bild 5.35	Calcium(aluminium)phosphat.....	186
Bild 6.1	Direkt und indirekt katalysierte Schwermetallfreisetzung durch <i>Acidithiobacillus</i> . MO: Mikroorganismen, MS: Metallsulfide. Direkte Reaktion: Links: Oxidation der Metallsulfide durch MO. Freisetzung der Schwermetalle und Thiosulfat. Oxidation von Thiosulfat zu Schwefelsäure. Rechts: Protonenangriff auf die Metallsulfide durch Schwefelsäure. Freisetzung der Schwermetalle. Oxidation der reduzierten Schwefelverbindungen zu Schwefelsäure.....	195
Bild 6.2	Haldenleaching in der mikrobiellen Erzlaugung.....	199
Bild 6.3	Bioleachingreaktor im Labormaßstab. Perkolator mit permeabler Glasfritte und Asche. Bakterienlösung befindet sich im belüfteten Reaktor (Fließrichtung roter Pfeil).....	200
Bild 6.4	Leaching der Klärschlammasche mit Schwefelmedium in einem Zeitraum von 14 Tagen.....	203
Bild 6.5	Bioleaching mit eisenhaltigem Medium.....	204
Bild 6.6	Bioleaching mit schwefelhaltigem Medium.....	204
Bild 6.7	Links: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme des gebildeten Biofilms. Grüner Pfeil: Biofilm mit DAPI-Färbung, weißer Pfeil: Aschepartikel. Rechts: Lichtbildmikroskopie derselben Probe. Grüner Pfeil: Biofilm, schwarzer Pfeil: Aschepartikel.....	205
Bild 6.8	Fraktioniertes Bioleaching von Klärschlammasche.....	206
Bild 6.9	Aufnahme der Eichgeraden für Chrom(VI) von 0 mg/l - 10 mg/l.....	209
Bild 6.10	Chromatstandard mit einer Konzentration von 0,01 mg/l. Ret.: 6,3 min, 1,75m AU (Absorptionseinheit des Detektors).....	209

Bild 6.11	Oben: Chrom (VI)-Gehalt der Leachinglösung nach 45 Minuten mit 0,002 mg/l. Unten: An Tag 2 ist kein Chrom (VI) nachweisbar .....	210
Bild 6.12	Metallgehalt im Schlamm der verschiedenen Reinigungsstufen. PS: Primärschlamm, Deni: Schlamm aus Denitrifikation, Nitri: Schlamm aus Nitrifikation, RS: Rücklaufschlamm, FS: Faulschlamm .....	212
Bild 6.13	Phosphorgehalt in den Schlämmen der verschiedenen Reinigungsstufen. PS: Primärschlamm, RS: Rücklaufschlamm, Nitri: Schlamm aus Nitrifikation, Deni: Schlamm aus Denitrifikation, FS: Faulschlamm.....	213
Bild 6.14	Bioleachingraten aus Klärschlammasche und Faulschlamm im Vergleich .....	214
Bild 6.15	Kinetik des Bioleachingprozesses .....	218
Bild 6.16	Kinetik des zweistufigen Bioleachings (der vertikale Strich markiert den Medienwechsel nach 15 Minuten).....	219
Bild 6.17	Ausgelaugte Metalle und Phosphat nach 15 Minuten (Stufe 1) sowie nach 255 Minuten (Stufe 2) .....	220
Bild 6.18	pH-Wert-Änderung bei drei Faulschlammproben .....	221
Bild 6.19	Freisetzungsraten ausgesuchter Metalle mit AEDS .....	222
Bild 6.20	Kinetik der Phosphatfreisetzung und -refixierung während des Bioleachingprozesses mit AEDS; Konzentrationsangaben als $PO_4$ .....	223
Bild 6.21	Metall- und Phosphatfreisetzung gekoppelt mit der simultanen Phosphatrefixierung.....	223
Bild 7.1	Nasschemisches Klärschlammaschenaufbereitungsverfahren PASCH - Schematische Darstellung.....	227
Bild 7.2	Klärschlammverbrennungsanlage - Schematische Darstellung .....	228
Bild 7.3	Schematische Darstellung der Stoffströme im PASCH-Prozess.....	234
Bild 7.4	Aufbau einer Abfallschlüsselnummer gemäß AVV - hier: flüssige, brennbare Abfälle, die gefährliche Stoffe enthalten (Abfallkennzahl).....	238
Bild 7.5	Schematische Darstellung der Düngemittelproduktion aus Phosphaterzen .....	246
Bild 7.6	Produktion von Superphosphaten - Schematische Darstellung .....	248
Bild 7.7	Bilanz- / Bewertungsrahmen der ökobilanziellen Einschätzung der primären und sekundären Produktion von Phosphoreinzelnährstoffdüngern .....	263
Bild 7.8	Kenngroßen der Input / Output-Bilanz .....	294
Bild 7.9	PNEC-Indikatoren für die Produktion von Tripelsuperphosphat und PASCH- Sekundärdünger .....	297



---

Bild 8.1	SBR-Zyklus der Laugungs- und Waschreaktoren .....	306
Bild 8.2	Variationsrechnung des Produktpreises für eine Halbierung bzw. Verdopplung der einzelnen Kostenfaktoren.....	321

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1	Gegenüberstellung möglicher Einsatzstellen für eine Phosphorrückgewinnung.....	10
Tabelle 4.1	Aggregate für die Aufbereitung der Klärschlammasche .....	19
Tabelle 4.2	Zusammensetzung der Aschen; alle Angaben in mg/kg .....	19
Tabelle 4.3	Siebanalysen .....	21
Tabelle 4.4	Phosphorgehalte der Kornklassen.....	23
Tabelle 4.5	Testparameter für die Flotation.....	24
Tabelle 4.6	Phosphorgehalte im Schaumprodukt und Rückstand .....	25
Tabelle 4.7	Brennstoffanalyse des getrockneten Klärschlammes.....	34
Tabelle 4.8	Phasenanteile (in Gew.-%) von Klärschlammaschen aus der Verbrennung in loser Schüttung (1 Stunde; 1 - 2,5 mm) .....	37
Tabelle 4.9	Phasenanteile (in Gew.-%) von Klärschlammaschen aus der Verbrennung in loser Schüttung mit Kaliumcarbonat (Verweilzeit 1 Stunde) .....	38
Tabelle 4.10	Phosphorkonzentrationen in verschiedenen Kornklassen des getrockneten Klärschlammes .....	42
Tabelle 4.11	Phasenanteile von Klärschlammaschen aus der Verbrennung in der Wirbelschicht in Abhängigkeit der eingesetzten Korngröße .....	42
Tabelle 4.12	Anteil der Elemente in der Laugelösung (Versuch des IAP) .....	59
Tabelle 4.13	Hämatitanteil in Abhängigkeit der Calcinationstemperatur.....	62
Tabelle 4.14	Oxidanteile in der Klärschlammasche .....	66
Tabelle 4.15	Direktreduktionsverfahren (OHLER-MARTINS, 2008) .....	73
Tabelle 5.1	Rohasche, Pr.-Nr. 21099 und 22154, Werte in Originalsubstanz.....	98
Tabelle 5.2	Laugungen mit unterschiedlichen Laugungsmitteln, T=30°C, t=90 min .....	101
Tabelle 5.3	Laugungen mit Salzsäure (8 Gew.-%).....	102
Tabelle 5.4	Optimierung der Laugungsparameter, salzsaure Laugung .....	102
Tabelle 5.5	Laugungsausbeuten der salzsauren Laugung bei Veränderung der Laugungszeit, T=33°C .....	103
Tabelle 5.6	Laugungsausbeuten der salzsauren Laugung bei Veränderung der Temperatur, t=30 min.....	103
Tabelle 5.7	Metallkonzentrationen im Raffinat beim Einsatz unterschiedlicher Reagenzmischungen, Org/Aq 1/1, T=22°C, t=10 min.....	108

Tabelle 5.8	Zusammensetzung des Extraktionsreagenzes (Solvent).....	109
Tabelle 5.9	Zusammensetzung der filtrierten Laugungslösung für die Gleichgewichtsuntersuchungen .....	110
Tabelle 5.10	Gleichgewichtparameter für die Extraktion von Eisen mit Alamine® 336, T=22°C, t=5 min.....	110
Tabelle 5.11	Gleichgewichtparameter für die Extraktion von Blei mit Alamine® 336, T=22°C, t=5 min.....	110
Tabelle 5.12	Gleichgewichtparameter für die Extraktion von Cadmium mit Alamine® 336, T=22°C, t=5 min .....	111
Tabelle 5.13	Gleichgewichtparameter für die Extraktion von Kupfer mit Alamine® 336, T=22°C, t=5 min .....	111
Tabelle 5.14	Gleichgewichtparameter für die Extraktion von Zink mit Alamine® 336, T=22°C, t=5 min.....	112
Tabelle 5.15	Zusammensetzung der Laugungslösung und des Raffinates aus der Laugenreinigung.....	113
Tabelle 5.16	Zusammensetzung der organischen Phase aus der Extraktion.....	114
Tabelle 5.17	Prozentuale Reextraktion für unterschiedliche Lösungen, Org/Aq 1/1, T=22°C, t=10 min.....	115
Tabelle 5.18	Gleichgewichtparameter und Verteilungskoeffizienten für die Reextraktion mit Wasser, T=22°C, t=10 min.....	116
Tabelle 5.19	Gleichgewichtparameter und Verteilungskoeffizienten für die Reextraktion von Eisen mit Ammoniak, T=22°C, t=10 min .....	116
Tabelle 5.20	Gleichgewichtparameter und Verteilungskoeffizienten für die Reextraktion von Blei mit Ammoniak, T=22°C, t=10 min .....	117
Tabelle 5.21	Gleichgewichtparameter und Verteilungskoeffizienten für die Reextraktion von Cadmium mit Ammoniak, T=22°C, t=10 min.....	117
Tabelle 5.22	Gleichgewichtparameter und Verteilungskoeffizienten für die Reextraktion von Kupfer mit Ammoniak, T=22°C, t=10 min .....	118
Tabelle 5.23	Gleichgewichtparameter und Verteilungskoeffizienten für die Reextraktion von Zink mit Ammoniak, T=22°C, t=10 min .....	118
Tabelle 5.24	Metallkonzentrationen im SX-Raffinat, Versuche in MSU-2,5.....	120
Tabelle 5.25	Zusammensetzung der Rohlösung für die Ionenaustauscherversuche, SX-Raffinat bei pH 4 .....	124

Tabelle 5.26 Untersuchungen zum Extraktionsverhalten von Aluminium aus synthetischer Aluminiumphosphatlösung, $T=35^{\circ}\text{C}$ , $t=20$ min .....	125
Tabelle 5.27 Untersuchungen zum Extraktionsverhalten von Aluminium aus SX-Raffinat, $T=40^{\circ}\text{C}$ , $t=20$ min .....	126
Tabelle 5.28 Ausbeute der Aluminium-Reextraktion mit unterschiedlichen wässrigen Lösungen ....	127
Tabelle 5.29 Löslichkeit von Metallen bei unterschiedlichen pH-Werten .....	128
Tabelle 5.30 Fällung aus SX-Raffinat mit 19,3 g Pges/l, 19,0 Ca/l und 8,7 g Al/l mittels 5 mol/l Natronlauge .....	132
Tabelle 5.31 Phosphatfällung aus SX-Raffinat bei unterschiedlichen pH-Werten mit Angabe des Verbrauchs an Natronlauge.....	132
Tabelle 5.32 Fällung aus SX-Raffinat mit 19,3 g Pges/l, 19,0 Ca/l und 8,7 g Al/l mit Calciumcarbonat (fest) .....	133
Tabelle 5.33 Phosphatfällung aus SX-Raffinat bei unterschiedlichen pH-Werten mit Angabe des Verbrauchs an Calciumcarbonat .....	133
Tabelle 5.34 Zusammensetzung der Sekundärphosphate mit und ohne Laugenreinigung, nach Trocknung bei $105^{\circ}\text{C}$ .....	134
Tabelle 5.35 Fällungsrückstand, Werte nach Trocknung $105^{\circ}\text{C}$ .....	135
Tabelle 5.36 Abhängigkeit der Rücklösung des Aluminiums von der NaOH-Konzentration, $t=15$ min .....	136
Tabelle 5.37 Abhängigkeit der Rücklösung des Aluminiums von der Reaktionszeit, $c(\text{NaOH})=2,5$ mol/l, $T=33^{\circ}\text{C}$ .....	136
Tabelle 5.38 Abhängigkeit der Rücklösung des Aluminiums von der Reaktionstemperatur, $c(\text{NaOH})=2,5$ mol/l, $t=15$ min.....	136
Tabelle 5.39 Rücklösung von Aluminium nach unterschiedlicher Zugabemenge von Natronlauge, $T=30^{\circ}\text{C}$ , $t=15$ min.....	137
Tabelle 5.40 Rücklösung von Aluminium in Abhängigkeit der Temperatur, $t=15$ min.....	138
Tabelle 5.41 Rücklösung von Aluminium in Abhängigkeit der Zeit, $T=34^{\circ}\text{C}$ .....	138
Tabelle 5.42 Mol- und Massenverhältnis für Calcium und Phosphor, Analysen aus unterschiedlichen Laugungen einer Rohasche mit Salzsäure .....	139
Tabelle 5.43 Rückstand aus Fällung von Calciumsulfat, nach Trocknung bei $105^{\circ}\text{C}$ .....	141
Tabelle 5.44 Zusammensetzung des SX-Raffinates und des Filtrates nach Fällung von Calciumsulfat .....	142

Tabelle 5.45 Fällung von Magnesiumphosphat nach Abtrennung von Calciumsulfat, Fällungsmittel (5 mol/l NaOH) .....	142
Tabelle 5.46 Rücklösung von Aluminium nach unterschiedlicher Zugabe von Natronlauge, T=30°C, t=15 min .....	143
Tabelle 5.47 Laugungsparameter.....	144
Tabelle 5.48 Extraktionsparameter (Laugenreinigung) .....	144
Tabelle 5.49 Fällungsparameter.....	146
Tabelle 5.50 Laugungsrückstand, nach Trocknung bei 105°C .....	147
Tabelle 5.51 Eisenhaltiger Rückstand aus der Reextraktion (Fe(OH) <sub>3</sub> ), nach Trocknung bei 105°C .....	147
Tabelle 5.52 Flüssiger, metallhaltiger Rückstand aus der Reextraktion .....	148
Tabelle 5.53 Filtrat bei pH 10 aus der Phosphatfällung .....	148
Tabelle 5.54 Calciumphosphatreiche Produkte nach Fällung mit KOH (bei pH 5,0) bzw. CaCO <sub>3</sub> (bei pH 3,5), nach Trocknung bei 105°C.....	149
Tabelle 5.55 Magnesiumphosphatreiches Produkt nach Fällung mit KOH, nach Trocknung bei 105°C .....	150
Tabelle 5.56 Zusammensetzung der Asche I aus 2008 und 2009.....	155
Tabelle 5.57 Zusammensetzung der Laugungslösungen .....	156
Tabelle 5.58 Theoretische Laugungsausbeute Charge 2009 .....	156
Tabelle 5.59 Zusammensetzung des Rückstandes .....	157
Tabelle 5.60 Zusammensetzung der Asche II.....	157
Tabelle 5.61 Zusammensetzung der Laugungslösung aus der Asche II .....	158
Tabelle 5.62 Zusammensetzung des Ascherückstandes II.....	158
Tabelle 5.63 Dichten der für die Extraktion verwendeten Stoffe .....	159
Tabelle 5.64 Ergebnisse der Einzeltropfenversuche.....	168
Tabelle 5.65 Konzentrationen von Eisen bei der Extraktion mit der Karr-Kolonne .....	170
Tabelle 5.66 Konzentrationen der Metalle in der wässrigen Phase; Flussraten: o=70l/h, w=35 l/h.....	170
Tabelle 5.67 Konzentrationen der Elemente in der wässrigen Phase sowie prozentuale Abreicherung, Asche I.....	173
Tabelle 5.68 Konzentrationen der Elemente in der organischen Phase im Ablauf, Asche I.....	173

Tabelle 5.69 Konzentrationen der Elemente in der wässrigen Phase nach der 1. Extraktionsstufe sowie prozentuale Abreicherung, Asche II .....	175
Tabelle 5.70 Konzentrationen der Elemente in der wässrigen Phase nach der 2. Extraktionsstufe sowie prozentuale Abreicherung, Asche II .....	176
Tabelle 5.71 Konzentrationen der Elemente in der organischen Phase nach der 1. bzw. 2. Extraktionsstufe, Asche II .....	176
Tabelle 5.72 Konzentrationen der Elemente in der wässrigen Phase nach der Extraktion sowie erzielte prozentuale Abreicherung.....	177
Tabelle 5.73 Konzentration der Elemente in der organischen Phase .....	178
Tabelle 5.74 Bilanzierung für ausgesuchte Metalle bei der Extraktion.....	178
Tabelle 5.75 Konzentrationen der Metalle in der regenerierten organischen Phase .....	179
Tabelle 5.76 Konzentrationen der Metalle im ausgefallenen Feststoff.....	179
Tabelle 5.77 Konzentrationen der Metalle in der wässrigen Phase .....	179
Tabelle 5.78 Zusammensetzung des Produktes mit Aluminiumrücklösung .....	184
Tabelle 5.79 Zusammensetzung des Produktes bei Ausfällung bei pH 5,5.....	185
Tabelle 5.80 Zusammensetzung des Abwassers.....	185
Tabelle 5.81 Zusammensetzung des Produktes, ausgefällt bei pH 2 .....	186
Tabelle 5.82 Zusammensetzung des Produktes nach vorheriger Ausfällung von Aluminiumphosphat.....	187
Tabelle 5.83 Zusammensetzung des Produktes, ausgefällt bei pH 5,5 .....	187
Tabelle 5.84 Zusammensetzung des Produktes, ausgefällt bei pH 4,5 .....	188
Tabelle 5.85 Zusammensetzung des Produktes bei der Ausfällung mit CaCO <sub>3</sub> , pH 5,5.....	189
Tabelle 5.86 Zusammensetzung des Produktes bei der Ausfällung mit Ca(OH) <sub>2</sub> , pH 4,5 .....	189
Tabelle 5.87 Menge Kalilauge für die Einstellung verschiedener pH-Werte, bezogen auf 100 kg Asche.....	190
Tabelle 5.88 Verbrauch an Calciumhydroxid zur Einstellung des pH-Wertes, bezogen auf 100 kg Asche .....	190
Tabelle 5.89: Zusammensetzung der drei PASCH-Produkte .....	190
Tabelle 6.1 Zusammensetzung der getesteten Acidithiobacillus-Medien .....	198
Tabelle 6.2 Metallgehalte der Klärschlammasche vor Bioleaching .....	202
Tabelle 6.3 Metallgehalte der Asche vor und nach Bioleaching, sowie im Laugungsmedium.....	207

Tabelle 6.4	Vergleich der Zusammensetzung von Klärschlammasche und Faulschlamm.....	214
Tabelle 7.1	Chemische Zusammensetzung der eingesetzten Klärschlammasche; Vergleichswerte anderer Klärschlammaschen.....	229
Tabelle 7.2	Chemische Zusammensetzung des Laugungsrückstands (Prob.-Nr. 21148).....	231
Tabelle 7.3	Chemische Zusammensetzung der Rückstände aus der Extraktions-/Reextraktionsstufe (Prob.-Nr. 22047, 22043) .....	232
Tabelle 7.4	Chemische Zusammensetzung des Prozessabwassers (Prob.-Nr. 22233).....	232
Tabelle 7.5	Chemische Zusammensetzung des Phosphorproduktes.....	233
Tabelle 7.6	Anforderungen an die Abwassereinleitung nach DWA-M 115-2 und Anhang 27 der Abwasserverordnung .....	236
Tabelle 7.7	Gefahrenrelevante Eigenschaften von Abfällen - H-Kriterien (EU-RL, 1991) .....	240
Tabelle 7.8	Verknüpfung von gefahrenrelevanten Eigenschaften von Abfällen (H-Kriterien) und Gefährlichkeitsmerkmalen von Stoffen (R-Sätze) (BMU, 2005; verändert).....	241
Tabelle 7.9	Eluat-Konzentrationsgrenzen für die gefahrenrelevante Eigenschaft H13 (BMU, 2005; verändert).....	243
Tabelle 7.10	Konzentrationsgrenzen für Metallverbindungen (BMU, 2005; verkürzt, verändert) .....	244
Tabelle 7.11	Bezeichnung und Gefährlichkeit der im PASCH-Prozess anfallenden Rückstände ....	245
Tabelle 7.12	Rückstände aus der Roherzgewinnung und der Phosphatanreicherung (weltweiter Durchschnitt) (nach BMU, 2007).....	249
Tabelle 7.13	Rückstände aus der Herstellung von Superphosphat, Tripelsuperphosphat und Monocalciumphosphat (nach BMU, 2007).....	250
Tabelle 7.14	Radionuklidspezifische Aktivitäten von Stoffströmen der Phosphaterzverarbeitung (nach BAETSLÈ, 1991; BMU, 2008).....	251
Tabelle 7.15	Schwankungsbreiten für Schwermetallgehalte in Phosphatroherzen (ULLMANN, 2008) .....	254
Tabelle 7.16	Rückstände aus der Gewinnung und Weiterverarbeitung von Phosphorroherzen zu Phosphor-Einzelnährstoffdüngemitteln (Mengen nach: BVT, 2007; BMU, 2007)...	257
Tabelle 7.17	Wirkungskategorien und Wichtungsfaktoren (WFW) .....	264
Tabelle 7.18	Wichtungsfaktoren (Wirkungskategorien und Indikatoren), Wirkungsindikator- und Gesamtwirkungsindikatorwerte .....	265
Tabelle 7.19	Wirkungskategorie Ressourcenbeanspruchung / Abbau natürlicher Ressourcen .....	266



Tabelle 7.20	Wichtung der Indikatoren und Wirkungsindikatorwert für die Wirkungskategorie Ressourcenbeanspruchung / Abbau natürlicher Ressourcen.....	271
Tabelle 7.21	Wirkungskategorie Flächenverbrauch / Naturraumbeanspruchung .....	272
Tabelle 7.22	Wichtung der Indikatoren und Wirkungsindikatorwert für die Wirkungskategorie Flächenverbrauch / Naturraumbeanspruchung.....	276
Tabelle 7.23	Wirkungskategorie Treibhauspotenzial.....	277
Tabelle 7.24	Wichtung der Indikatoren und Wirkungsindikatorwert für die Wirkungskategorie Treibhauspotenzial .....	280
Tabelle 7.25	Wirkungskategorie Emissionen .....	281
Tabelle 7.26	Wichtung der Indikatoren und Wirkungsindikatorwert für die Wirkungskategorie Emissionen .....	284
Tabelle 7.27	Wirkungskategorie Rückstände / Kreislaufwirtschaft.....	284
Tabelle 7.28	Wichtung der Indikatoren und Wirkungsindikatorwert für die Wirkungskategorie Rückstände / Kreislaufwirtschaft .....	288
Tabelle 7.29	Wirkungsindikator- und Gesamtwirkungsindikatorwerte für die primäre und sekundäre Düngemittelproduktion - Zusammenfassende Darstellung .....	288
Tabelle 7.30	Schadstoffgrenzwerte für Düngemittel gemäß Düngemittelverordnung (DüMV, 2008), Schadstoffgehalte von Tripelsuperphosphat (TSP) und PASCH-Sekundärdünger .....	289
Tabelle 7.31	Zusammenhang zwischen LC50, NOEC und PNEC.....	291
Tabelle 7.32	Terrestrische PNEC-Werte für Schwermetalle (HUIJBREGTS, 1999).....	291
Tabelle 7.33	Toxizitätsäquivalenzwerte für TSP und PASCH-Sekundärdünger auf Grundlage von Terrestrischen PNEC-Werten.....	293
Tabelle 7.34	Toxizitätsäquivalenzwerte (TWInput) für Phosphorerz und Klärschlammasche auf Grundlage von Terrestrischen PNEC-Werten .....	295
Tabelle 7.35	Toxizitätsäquivalenzwerte, Wirkungsgrade der Schadstoffentfrachtung und PNEC-Indikatoren für die Produktion von Tripelsuperphosphat und PASCH-Sekundärdünger .....	296
Tabelle 8.1	Verbrauchsansätze .....	304
Tabelle 8.2	Randbedingungen Kostenrechnung .....	317
Tabelle 8.3	Erstinvestitionen.....	318
Tabelle 8.4	Reinvestitionen .....	319

---

Tabelle 8.5	Wartung .....	319
Tabelle 8.6	Jährliche Verbrauchsmengen und -kosten .....	320
Tabelle 8.7	Ergebnisse der Kostenrechnung .....	320



## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen, insbesondere Phosphor aus der Asche von Klärschlamm	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Pinnekamp, Johannes; Montag, David; Heil, Jürgen; Gajic, Drazen; Rath, Walter; Dittrich, Carsten; Pfennig, Andreas; Kröckel, Jan; Dott, Wolfgang; Zimmermann, Jennifer; Doetsch, Peter; van Norden, Heio; Grömping, Markus; Seyfried, Alexander	5. Abschlussdatum des Vorhabens Dezember 2009
	6. Veröffentlichungsdatum März 2007, Mai 2009
	7. Form der Publikation Tagungsbände, Fachzeitschrift
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)  RWTH Aachen, Umwelt-Forum, Templergraben 55, 52056 Aachen  FH Aachen, Institut für Angewandte Polymerchemie, Worringer Weg 1, 52074 Aachen  ATEMIS GmbH, Ingenieurbüro für Abwassertechnik, Energie-Management und innovative Systementwicklung, Dennewartstraße 25-27, 52068 Aachen	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 02WA0793, 02WA0794, 02WA0795
	11. Seitenzahl 354
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 179
	14. Tabellen 147
	15. Abbildungen 140
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung  Ziel des Projektes war es, ein Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus der Verbrennungsasche von Klärschlamm zu entwickeln. In einem ersten Schritt wurden für die Aschen thermische und aufbereitungstechnische Maßnahmen (metallurgische Prozesse sowie mechanische Verfahren, z.B. Flotation, Dichtesortierung und Magnetscheidung) untersucht, um eine weitere Aufkonzentrierung des Wertstoffes Phosphor in einem Aschebestandteil zu erzielen. Grundsätzliche Optimierungspotentiale hinsichtlich des Gesamtprozesses Klärschlammverbrennung/Phosphorrückgewinnung wurden mit diesen Arbeiten aufgezeigt. Aus den im Labor und im Technikumsmaßstab durchgeführten Forschungsarbeiten wurde ein Rückgewinnungsprozess entwickelt, der aus folgenden drei Hauptschritten besteht: Chemischer Aufschluss der Aschen (Laugung), Reinigung der Aufschlusslösung und Produktfällung. Zur Freisetzung des Phosphates aus der Klärschlammasche wird diese in einem Rührbehälter mit verdünnter Salzsäure bei Umgebungstemperatur vermischt. Anschließend wird die Laugungslösung von dem verbliebenen Rückstand getrennt, der Rückstand gewaschen und weitgehend vom Waschwasser befreit. Die chloridische Laugungslösung wird zur Abtrennung der mitgelösten Metalle, die als Chlorokomplexe vorliegen, einem mehrstufigen Solventextraktionsprozess unterzogen, für den eine zweistufige Mixer-Settler-Einheit empfohlen wird. Das mit den Metallen beladene Extraktionsmittel wird in einem Nebenschritt gewaschen, reextrahiert und regeneriert, so dass es erneut eingesetzt werden kann. Als letzter Prozessschritt wird die Produktfällung aus der Laugungslösung durchgeführt. Hierbei wurden im Versuchsbetrieb verschiedene Produkte generiert. Eine edukt- und produktspezifische Optimierung des großtechnischen Betriebs ist ohne gravierende bau- bzw. maschinentechnische Veränderungen möglich. Das PASCH-Verfahren ermöglicht die Herstellung zweier unterschiedlich zusammengesetzter Calciumphosphate sowie eines Magnesiumphosphates, die alle eine gute Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors sowie geringe Verunreinigungen an Metallen aufgewiesen haben. Parallel zum chemischen Aufschluss wurde ein Bioleaching der Aschen mit einer bakterieninduzierten Freisetzung und selektiven Wiederfestsetzung in Biomasse erforscht. Diese Ergebnisse können zukünftig zu einem alternativen Phosphorrückgewinnungsprozess weiterentwickelt werden. Mit den im Rahmen der Labor- und Technikumsversuche gesammelten Erkenntnissen wurde eine Ermittlung der Investitionen und Betriebskosten durchgeführt sowie der Prozess einer ökobilanziellen Betrachtung unterzogen. Diese hat gegenüber der Produktion von primären Phosphatdüngern deutliche ökologische Vorteile ergeben.	
19. Schlagwörter Phosphorrückgewinnung, Asche, Klärschlamm, Phosphat, Aufbereitung, Chemischer Aufschluss, Solventextraktion, Fällung, Bioleaching, Ökobilanzielle Betrachtung, Vorentwurf, Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	
20. Verlag	21. Preis

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN intended	2. type of document (e.g. report, publication) final report
3. title Recovery of phosphorus from sewage sludge ash	
4. author(s) (family name, first name(s))  Pinnekamp, Johannes; Montag, David; Heil, Jürgen; Gajic, Drazen; Rath, Walter; Dittrich, Carsten; Pfennig, Andreas; Kröckel, Jan; Dott, Wolfgang; Zimmermann, Jennifer; Doetsch, Peter; van Norden, Heio; Grömping, Markus; Seyfried, Alexander	5. end of project December 2009
	6. publication date March 2007 / May 2009
	7. form of publication conference proceedings, journal
8. performing organization(s) (name, address)  RWTH Aachen University, The Forum Environmental Science, Templergraben 55, D-52056 Aachen  Aachen University of Applied Science, Department Applied Polymer Science (IAP), Worringer Weg 1, D-52074 Aachen  ATEMIS GmbH, Consulting Engineers for Wastewater, Energy Management and Innovative System Development, Dennewartstraße 25-27, D-52068 Aachen	9. originator's report no.
	10. reference no. 02WA0793, 02WA0794, 02WA0795
	11. no. of pages 354
12. sponsoring agency (name, address)  Federal Ministry of Education and Research 53170 Bonn	13. no. of references 179
	14. no. of tables 147
	15. no. of figures 140
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract  The project's objective was to develop a process to recover phosphorus from sewage sludge ash. As a first step, thermal processes and recycling methods, such as metallurgical processes and mechanical treatment (e.g. flotation, gravity and magnetic separation), were examined to achieve a further accumulation of the phosphorus in the ash. This work shows general improvement possibilities in the overall process of sludge incineration and recovery of phosphorus. Laboratory-scale and pilot plant experiments led to the development of a recovery process. It is based on three steps: Chemical leaching of the ash, purification of the emerging solution and product precipitation. In order to release phosphate from sewage sludge ash, it is mixed in a vessel with diluted hydrochloric acid at ambient temperature. Afterwards the leachate is separated from the remaining residuum (solids) which will be washed and freed from the wash water. The chloric leachate is treated in a multi-level solvent extraction process to separate the dissolved metals, which are to be found as chlorinated complexes. This extraction should be carried out in a two-stage mixer-settler unit. The extracting agent (containing the metal ions) is washed and the metals become re-extracted; thus the agent can be recycled after protonation. As a last step the product is precipitated from the raffinate. Different products can be generated; thus a raw material and product related optimization is possible during a large-scale operation without serious change in construction or machines. The PASH process allows producing a magnesium phosphate and two different calcium phosphates, which contain rather low amounts of metals and guarantee the plant availability of phosphorus. Besides the chemical leaching process, a bioleaching of the ashes by induced bacteria and a selective bioaccumulation in biomass was explored. These results might become transferred to an alternative phosphorus recovery process in the future. The results from the laboratory-scale and pilot-scale experiments have been used for a calculation of investment and operational costs. A life-cycle analysis shows clear ecological advantages of the PASH process compared to the production of primary phosphate fertilizer.	
19. keywords phosphorus recovery, ash, sewage sludge, phosphate, recycling methods, chemical leaching, solvent extraction, precipitation, bioleaching, life-cycle analysis, preliminary design, economics	
20. publisher	21. price

# 1 Zusammenfassung

Ziel der Untersuchungen im Projekt PASCH – „Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen, insbesondere Phosphor aus der Asche von Klärschlamm“ war es, einen Prozess zu entwickeln und zu erforschen, der eine Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen ermöglicht und damit dazu beiträgt, die in der uns bekannten Form endlichen Phosphaterz-lagerstätten zu schonen. Die Berücksichtigung von Aschen der Klärschlammmonoverbrennung als Phosphorquelle bietet sich dabei an, da bereits heute ein Großteil der in Deutschland anfallenden Klärschlämme thermisch behandelt wird. Es ist davon auszugehen, dass dieser Entsorgungspfad zukünftig weiter an Bedeutung gewinnen wird.

Im Rahmen des Projektes wurde als Vorbehandlungsschritt eine Aufbereitung der Verbrennungasche zur Erzeugung einer phosphorreichen Fraktion untersucht. Mit dem chemischen Aufschluss bzw. dem Bioleaching wurden zwei Verfahrenstechniken für eine Rücklösung des Phosphats aus der Asche eingesetzt, die jeweils eine gezielte Fällung/Re-fixierung eines schadstoffarmen Phosphatproduktes erforderlich machen.

Zunächst wurde versucht, das in den Klärschlammmonoverbrennungaschen enthaltene Phosphat durch thermische Prozesse und/oder mechanische Verfahrenstechnik in ein Konzentrat zu überführen. Die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und einer integrierten Röntgenmikroanalyse (EDX) an unbehandelten Klärschlammaschen zeigen erwartungsgemäß, dass Phosphor, Calcium, Eisen, Aluminium und Silicium die dominanten Elemente in den Proben sind. Mit geringeren Anteilen treten die Elemente Natrium, Kalium, Magnesium und verschiedene Schwermetalle auf. Die entscheidende Erkenntnis ist, dass alle relevanten Elemente in jedem Partikel auftreten, wodurch der hohe Verwachsungsgrad der Komponenten in den Aschen bestätigt wird. Die Partikel sind Agglomerate aus Quarz, Hämatit, Whitlockit, Stanfieldit, Feldspäten, Mischkristallen und amorpher Phase unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Schlussfolgerung aus den Trennversuchen (u.a. Flotation, Schwingherd) sowie den im Anschluss erneut durchgeführten REM- und EDX-Untersuchungen ist, dass die Aufbereitung der Klärschlammaschen durch mechanische und physikalische Methoden keine Möglichkeit bietet, den Phosphor anzureichern. Vielmehr wurde erneut eine fast gleichmäßige Verteilung aller Elemente in allen Partikeln festgestellt. Es mussten folglich Möglichkeiten der thermochemischen Nachbehandlung oder Veränderungen des Verbrennungsprozesses untersucht werden.

Das Auftreten einer reinen Phase mit Phosphorverbindungen oder ein vermehrtes Vorkommen phosphorreicher Phasen konnten bei den statischen Verbrennungsversuchen in loser oder brikettierter Form durch Variation verschiedenster Parameter und Zugabe von Additiven nicht beobachtet werden. Auch die Versuche in der Wirbelschicht ergaben, dass die Variation der Verbrennungstemperatur, der Korngröße und die Zugabe von Additiven nicht dazu führen, eine reine Phosphorverbindung in der Asche oder eine Phosphor ange-reicherte Phase zu erzeugen.

Die Möglichkeit einer Schwermetallentfrachtung durch Variation der Verbrennungstemperatur und Zugabe von Additiven waren ebenfalls Gegenstand der Versuche. Dabei wurde bei verschiedenen Temperaturen der Klärschlamm mit und ohne Additive in der Wirbelschicht verbrannt. Das Verhalten der untersuchten Schwermetalle war dabei sehr unterschiedlich. Es wurde jeweils für einige Metalle eine Abreicherung, eine Anreicherung bzw. keine Veränderung beobachtet. Damit ist eine gezielte Entfrachtung von Schwermetallen durch Variation der Temperatur und durch Zugabe von Erdalkali- oder Alkaliverbindungen nicht möglich.

Ein weiterer Ansatz war, die Aschen unter oxidierender Atmosphäre mit und ohne Additive nachzubehandeln, mit dem Ziel einer Veränderung oder Umlagerung der Phasen innerhalb des Aschegefüges. Durch Zugabe von Oxiden und Carbonaten verschiedener Alkali- und Erdalkalielemente wurde versucht, eine phosphorreiche Phase zu erzeugen und diese aus der Gefügestruktur der Asche auszuschleiden. Eine Veränderung durch die Nachbehandlung der Klärschlamm-Asche derart zu erzielen, dass eine phosphorreiche Phase hergestellt und mechanisch aufbereitet werden kann, ist nicht gelungen. Allerdings zeigten die anschließenden Untersuchungen an den nachbehandelten Aschen aufschlussreiche Ergebnisse in Bezug auf das Laugungsverhalten in Abhängigkeit von der Nachbehandlung der Klärschlamm-Aschen. Durch Zugabe von Magnesium können Eisen und Aluminium im Laugungsrückstand zurückgehalten werden. Dadurch ergäbe sich theoretisch eine Erhöhung der Produktqualität und Vereinfachung der Prozessführung des im weiteren Projektverlauf entwickelten PASCH-Gesamtprozesses, da das Aluminium nicht in einem zusätzlichen Schritt abgetrennt werden muss bzw. Aluminiumphosphat nicht mehr im Produkt auftritt. Des Weiteren verringert sich der Extraktionsaufwand, da Eisen nicht mehr aus der Aufschlusslösung abgetrennt werden muss. Die ingenieurtechnische Umsetzung der Vermischung, Brikettierung und Calcination stellt keine Probleme dar, allerdings ist die Wirtschaftlichkeit einer Hochtemperaturbehandlung nach der Verbrennung kritisch zu hinterfragen.

Die sich daraus ergebende anschließende Herausforderung bestand daher darin, diese Erkenntnisse in Form von verfahrenstechnischen Maßnahmen direkt in den Verbrennungsprozess zu integrieren. Die Versuchsreihe zur indirekten Einflussnahme auf die anschließende Laugung der Klärschlamm-Aschen zeigte deutlich, wie diese bei gleichbleibenden Laugungsbedingungen von den Feuerungsparametern, wie z.B. Temperatur, Additiv, Additivmenge etc., abhängig ist. Weitergehende Forschung ist hier noch erforderlich, um die Zusammenhänge zwischen Feuerungsparametern und Laugungsverhalten der verschiedenen Elemente der Asche auszuarbeiten. Dadurch können Grundlagen und ein tieferes Verständnis dieser Zusammenhänge geschaffen werden und letztlich für die Umsetzung und Optimierung der im Rahmen des PASCH-Projektes entwickelten Verfahrenstechnik in einem industriellen Maßstab genutzt werden.



Die metallurgischen Verfahren, die auf die Klärschlammasche angewandt wurden, sind aus der alternativen Stahlerzeugung als Direktreduktion bekannt. Mit der Direktreduktion wurde versucht, die unterschiedlichen Sauerstoffpotenziale der Oxide in der Asche auszunutzen. Dadurch sollten einige Verbindungen auf ihre elementare Form reduziert werden, um diese anschließend mechanisch aus der Klärschlammasche abzutrennen oder bereits im Reduktionsprozess in die Gasphase zu überführen. Die mit Reduktionsgasen reduzierte Klärschlammasche zeigte nach der Behandlung eine poröse Struktur, welche auf einen Materialabbau im Korn und eine Ausscheidung des Eisens hindeutet. Deutlich konnten feinste Eisenausscheidungen im Bereich von 1 µm auf der äußeren Oberfläche der Klärschlammasche erkannt werden. Für die Möglichkeit einer mechanischen Aufbereitung müsste die Klärschlammasche einer Mikrofeinmahlung unterzogen werden, um die feinsten Eisenausscheidungen vom Klärschlammaschekorn abzutrennen. Jedoch ist aus der Zement- und Rohstoffindustrie bekannt, dass die Zerkleinerungsprozesse maßgebliche Kostenverursacher sind. Eine Hochtemperaturbehandlung der Asche mit Nachschaltung einer Zerkleinerung ist somit betriebswirtschaftlich nicht sinnvoll. Die Gasreduktion bietet keine wirtschaftliche Möglichkeit der Phasenanreicherung und Abtrennung einer phosphorreichen Phase.

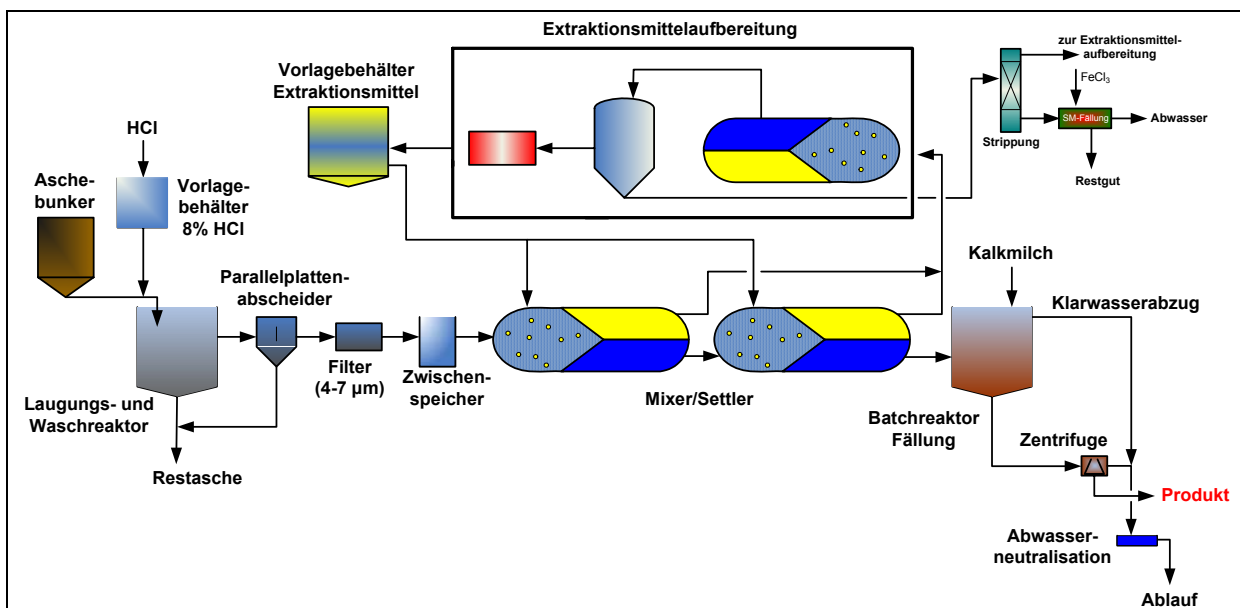
Nachdem aus den Versuchen zur Phosphoranreicherung der Asche keine großtechnische Umsetzbarkeit abgeleitet werden konnte, war die Entwicklung eines praktikablen nass-chemischen Verfahrens zur Phosphorrückgewinnung im Labor und Verifizierung im Technikum umso bedeutender. Zur Rücklösung des Phosphates aus der Klärschlammasche wird diese in einem Laugungstank mit verdünnter Salzsäure bei niedriger Temperatur (aber ohne Kühlung) gleichmäßig vermischt. Höhere Temperaturen sind zu vermeiden, da sich sonst der Anteil an Eisen in der Laugungslösung erhöht. Es konnte gezeigt werden, dass bei der Laugung das in der Asche enthaltene Phosphat fast vollständig in Lösung geht. Dies ist unabhängig von der Zusammensetzung der verwendeten Asche. Anschließend wird die Laugungslösung von dem verbliebenen Rückstand getrennt, der Ascherückstand mit Wasser gewaschen und möglichst weitgehend vom Waschwasser befreit. Das Waschwasser wird zur Verdünnung der eingesetzten Salzsäure zurückgeführt.

Für die Reinigung der Laugungslösung, d.h. die Abtrennung der Metalle Eisen, Blei, Cadmium, Kupfer und Zink, die in der Laugungslösung als Chlorokomplexe vorliegen, ist ein Solventextraktionsprozess notwendig. Das von Feststoffen befreite Filtrat wird dazu mit einem Extraktionsreagenz vermischt. Beim Extraktionsschritt wurden sowohl Kolonnenversuche als auch kontinuierliche Versuche im Mixer-Settler und im Batch-Betrieb durchgeführt. Es ergaben sich deutliche Vorteile für den Mixer-Settler im Vergleich zur Kolonne, bei der nur eine ungenügende Abreicherung festgestellt werden konnte. Daher wird für einen technischen Prozess eine zweistufige Mixer-Settler-Einheit vorgeschlagen, um die Metall-

abreicherung zu erzielen. Auf diese Weise können Raffinatlösungen mit sehr niedrigen Metallgehalten erzeugt werden. Weitere Metallabreicherungen sind unter Verwendung eines Mixer-Settlers mit längerem Abscheider möglich, da dann die Rührgeschwindigkeit erhöht werden kann, was zu einem erhöhten Stoffaustausch bzw. einer höheren Abreicherung führt.

Das mit den Metallen beladene Extraktionsreagenz wird mit einem geringen Anteil an Wasser gewaschen, um Phasenverschleppungen und ggf. mitextrahiertes Phosphat abzutrennen. Die Reextraktion erfolgt im Anschluss mit einer ammoniakalischen Lösung. Beim Vermischen reagieren Blei und Eisen und fallen als Hydroxide aus. Die anderen Metalle verbleiben im wässrigen Ablauf. Nach erfolgter Phasentrennung und vor erneutem Einsatz des organischen Extraktionsreagenzes, muss dieses mit verdünnter Salzsäure regeneriert werden. Die gereinigte Laugungslösung (Raffinat) wird zur weiteren Behandlung (Phosphatfällung) geführt.

Bei der Produktfällung sind verschiedene Varianten unter Änderung des pH-Wertes sowie des Fällungsmittels möglich. Die Fällung von Calciumphosphat aus dem Raffinat erfolgt nach Zugabe von Branntkalk (CaO) bis zu einem pH-Wert von pH 3,5 bis 4,0. Die Fällung erfolgt innerhalb von 10 bis 20 Minuten ohne Wärmezufuhr. Bei hohen Aluminiumkonzentrationen in der Ausgangsasche und somit im Raffinat (Aluminium kann durch Solventextraktion nicht nennenswert angereichert werden) kann dieses bei niedrigen pH-Werten als Aluminiumphosphat teilweise ausgefällt und abgetrennt werden. Dazu wird ein pH-Wert von pH 2,0 eingestellt. Durch Zugabe von weiteren basisch wirkenden Stoffen bis zu einem pH-Wert von pH 3,5 bis 4,0 wird dann als zweites Produkt Calciumphosphat gefällt, das deutlich geringer mit Aluminium verunreinigt ist als ohne den Schritt der Zwischenfällung. Die Sekundärphosphate werden von der wässrigen Lösung abgetrennt, ggf. mit Wasser gewaschen, getrocknet und bei Bedarf fein zermahlen. Ein vereinfachtes Verfahrensfließbild des PASCH-Prozesses ist in folgendem Bild dargestellt:



Für dieses Verfahrensprinzip wurde eine Kostenvergleichsrechnung nach der Projektkostenbarwert-Methode für einen Betrachtungszeitraum von 30 Jahren durchgeführt. Bei geschätzten Netto-Erstinvestitionen von 4,8 Mio. € für einen angenommenen Jahresdurchsatz von 30.000 Mg Asche ergibt sich unter Verwendung der Verbrauchsmittelmengen aus den Technikumsversuchen ein Projektkostenbarwert in Höhe von 186 Mio. € über die Laufzeit von 30 Jahren. Dieser Projektkostenbarwert entspricht finanzmathematisch Jahreskosten von ca. 9,5 Mio. €/a.

Aus diesen Werten lässt sich erkennen, dass die Jahreskosten von den variablen Kosten dominiert werden. Die variablen Kosten sind im Wesentlichen linear zur eingesetzten Menge an Klärschlammasche. Bezogen auf die gesamte rückgewinnbare Menge von 1.650 Mg P/a entspricht dies einem spezifischen Preis von 5,7 €/kg P. Berücksichtigt man auch die Düngewirkung und den Marktpreis des mit anfallenden Calciums und bringt diesen Wert in Abzug von den Gesamtkosten, ergeben sich spezifische Kosten von 5,5 €/kg P für diesen Produktanteil. Deutliche Kostensenkungen sind insbesondere im Bereich des Betriebsmitteleinsatzes und der -beschaffung möglich.

Da die Produktkosten nur geringfügig von den Investitionen beeinflusst werden, lässt sich folgern, dass eine Änderung der Anlagengröße kaum Auswirkungen auf den Produktpreis hat. Es ist aber zu bedenken, dass bei sehr kleinen Anlagen die spezifischen Einkaufspreise für die Chemikalien ansteigen werden, was einen viel größeren Einfluss auf die Produktkosten hat als die ggf. spezifisch höheren Investitionen.

Obwohl die Optimierung der Laugungs-, Extraktions- und Fällungsprozesse als abgeschlossen betrachtet werden kann, werden die folgenden großtechnischen Untersuchungen vor der Erstellung einer Genehmigungsplanung empfohlen:

#### *Temperatur des Laugungsprozess*

In Abhängigkeit der Aschebestandteile wird der Laugungsprozess exotherm ablaufen. Im Labormaßstab stellt dies wegen der im Verhältnis zur Chemikalienmenge großen Kühlflächen kein Problem dar. Im großtechnischen Maßstab kann das Laugungsprodukt zu warm für die darauf folgende Stufe mit dem Extraktionsreagenz werden, so dass eventuell gekühlt werden muss.

#### *Ausgasungen beim Laugungsprozess*

Es kann ein ungünstiges Aufschäumen bei der Säurezugabe auftreten. Dies könnte einen höheren Zeitbedarf bei der Laugung zur Folge haben, da in diesem Fall die Säure portionsweise zugegeben werden müsste.

#### *Verfestigungsverhalten der ausgelaugten Asche*

Es sollte mit verschiedenen Aschen getestet werden, inwieweit die ausgelaugten Aschen während des Laugungsprozesses (z.B. bei einer zu ausgedehnten Sedimentationsphase) oder bei der Lagerung in den Abfuhrcontainern zur Verfestigung neigen, und inwieweit

solchen Tendenzen ggf. mit stärkeren Rührwerken oder Gaseinpressungen begegnet werden kann.

#### *Finanzielle Optimierungsrechnung für den Salzsäureeinsatz*

Da die Salzsäure entscheidende Kostenfaktor bei der chemischen Phosphorrückgewinnung zu sein scheint, sollte für die bei einer realisierten Anlage zu verwendende Asche in Reihenrührversuchen exakt geprüft werden, wie der Zusammenhang zwischen Salzsäureeinsatz und Grad der Phosphatrücklösung ist. Damit können Optimierungsrechnungen in Bezug auf den Preis des Endproduktes durchgeführt werden.

#### *Optimierung der Mixer-Settler-Einheiten*

Da die Mixer-Settler-Einheiten sich erst recht spät im Laufe des Projektes als zielführende Lösung für die Extraktion herauskristallisierten, konnte noch keine Optimierung der Mixer (z.B. Campzahl) oder Settler (z.B. Durchflusszeit) erfolgen.

#### *Rezirkulation und Rückgewinnung der Reextraktionschemikalien*

Es wurde davon ausgegangen, dass die Reextraktionschemikalien zu 80% rückgewonnen werden können. Dieser Wert basiert auf Betriebserfahrungen mit Strippanlagen, sollte allerdings durch Versuche überprüft werden.

Die durchgeführten Bioleaching-Versuche zeigen einen alternativen Ansatz zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen auf. Die Übertragung des Bioleachings von der Erzlaugung auf die Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche ist gelungen. Neben einem fraktionierten Lösen von Schwermetallen kommt es zu einer Freisetzung des Phosphors von bis zu 93%. Blei und Eisen verbleiben in der Asche bzw. im Biofilm der Bioleaching-Bakterien. Dies birgt Vorteile für eine mögliche spätere Fällung des Phosphats, da Phosphor und Calcium die dominierenden Elemente in der Leachinglösung sind.

Die Trennung der gelösten Metalle vom freigesetzten Phosphat wurde über zwei verschiedene Lösungsansätze bearbeitet. Im ersten Ansatz wurden die unterschiedlichen Lösungsgeschwindigkeiten von Phosphat und Metallen aus der Klärschlammasche aufgezeigt. Über Lösungskinetiken konnte ein zweistufiges Bioleachingverfahren etabliert werden, das eine Anreicherung von Phosphat in der Lösung der zweiten Stufe ermöglicht. Nachteilig ist hierbei der große Verlust an Phosphat in der ersten Stufe des Verfahrens. Im zweiten Ansatz wurde das Bioleaching mit einer Refixierung an Bio-P-Bakterien kombiniert (Firma Air Umwelt, Firma Inocre Umwelttechnik). Es ist gelungen, die für den jeweiligen Prozess benötigten Mikroorganismen gemeinsam zu kultivieren. Die Kultur konnte im Bioleachingperkolator eingesetzt werden. Neben der Freisetzung von Phosphat und Metallen durch das Bioleaching wurde das gelöste Phosphat simultan von den Bio-P-Mikroorganismen in der Biomasse refixiert. Die gelösten Schwermetalle blieben während der Refixierung weiterhin in Lösung.

Durch die Übertragung des Bioleachingverfahrens auf die Laugung von Phosphor aus Klärschlamm kann dieses Prinzip auch ohne vorherige Klärschlammmonoverbrennung eingesetzt werden. Phosphor konnte aus Faulschlamm zu 85% in Lösung gebracht werden. Auffällig ist hierbei, dass sich das Lösungsverhalten der Metalle veränderte. Ein fraktioniertes Bioleaching, wie es bei der Asche möglich war, ist nicht mehr erkennbar. Dennoch erscheint ein Einsatz des Bioleachingverfahrens für Faulschlamm durchaus attraktiv. Positiv sind hierbei die geringen Kosten, da der Einsatz von Chemikalien durch die Zucht endogener Acidithiobacillus-Arten minimiert werden kann.

Die Ergebnisse der Bioleachingversuche zeigen einen alternativen Weg in der Phosphorrückgewinnung und Dekontamination von belasteten Schadstoffen auf. Eine Verifizierung der im Labormaßstab durchgeführten Versuche zur Freisetzung von Phosphor aus Klärschlamm-Asche oder Klärschlamm im Technikumsmaßstab kann wichtige Hinweise hinsichtlich einer technischen Umsetzbarkeit geben. Bislang sind diese Arbeiten als Grundlagenforschung anzusiedeln, und daher nicht in das PASCH-Verfahrensfließbild bzw. den ingenieurtechnischen Vorentwurf eingeflossen.

Das PASCH-Verfahren ist ein nasschemischer Phosphorrecyclingprozess für Aschen aus der Klärschlammmonoverbrennung und verbindet die vorteilhaften ökobilanziellen Gesichtspunkte der Klärschlammverbrennung (Beseitigung des organischen Schadstoffpotenzials) mit der Ausbringung von Klärschlämmen auf landwirtschaftlich genutzte Flächen (Nutzung der düngewirksamen Inhaltstoffe). Unter abfallrechtlichen Gesichtspunkten handelt es sich um eine, im Gegensatz zur bisherigen Entsorgung von Klärschlammaschen z.B. im Bergversatz, als hochwertig zu bezeichnende Verwertung, die in hohem Maße den Grundgedanken der Kreislaufwirtschaft (verwerten vor beseitigen) des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes erfüllt. Darüber hinaus kann der Einsatz des Verfahrens dazu beitragen, die Ressourceneffizienz des nicht substituierbaren Rohstoffes "Phosphaterz" zu steigern.

Die während des Prozesses anfallenden Abfälle und Abwässer eignen sich im Grundsatz für die weitere Verwertung; die Gefährlichkeit der Abfälle und die Menge der Schadstoffe werden gegenüber der Klärschlammasche nicht erhöht. Der silikatische Laugungsrückstand kann in der Zementklinkerherstellung eingesetzt werden, aus dem zinkhaltigen Reextraktionsniederschlag kann im Wälzoxid-Verfahren Zink zurückgewonnen werden. Das ammoniakalische Reextraktionsabwasser ist einer Ammoniakrückgewinnung zuzuführen. Die neutralisierte Prozesslauge besitzt Indirekteinleiterqualität und eignet sich darüber hinaus aufgrund ihres Calciumchlorid-Gehaltes prinzipiell für die Phosphatfällung im kommunalen Abwasserreinigungsprozess.

Unter ökobilanziellen Gesichtspunkten weist die Primärproduktion von Phosphat-Einzelstoffdüngemitteln (sog. Superphosphate) gegenüber der Herstellung eines sekundären

Phosphordüngemittels mittels des PASCH-Prozesses vor dem Hintergrund des Flächenverbrauchs, des Treibhauspotenzials, der Nutzung abiotischer Ressourcen, der Schadstoffemissionen und nicht zuletzt der Produktionsrückstände insgesamt eine höhere Umweltrelevanz auf. Darüber hinaus zeigt sich, dass das Sekundärprodukt gegenüber dem Primärprodukt ein deutlich reduziertes Umweltrisikopotenzial im Bezug auf das Schutzgut Boden besitzt, was insbesondere auf die gezielte Schadstoffabtrennung des PASCH-Verfahrens zurückzuführen ist. Eine vergleichbare Schadstoffabreicherung ist im Grundsatz auch für die Primärerzeugnisse erreichbar, wird aber derzeit aus ökonomischen Gründen nicht umgesetzt.

Das Phosphorrecycling aus Klärschlammasche stellt einerseits vor dem Hintergrund der Einwirkungen auf die Umwelt eine sinnvolle und andererseits aus Gründen der Ressourceneffizienz eine notwendige Erweiterung des Phosphorkreislaufs dar. Der höhere Preis des Sekundärproduktes lässt sich – zumindest teilweise – auf die Internalisierung externer Kosten in Folge hoher Umweltauflagen zurückführen.



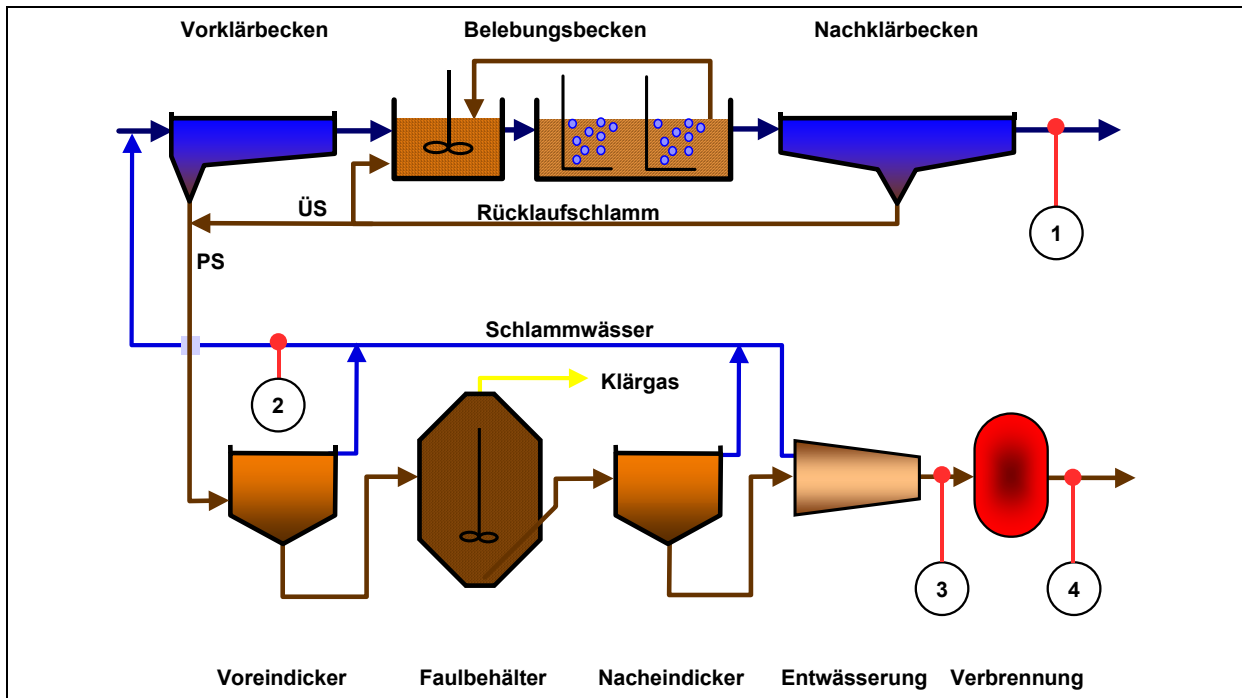
## 2 Veranlassung und Kenntnisstand

Die wirtschaftlich ausbeutbaren Phosphaterzlagerstätten der Erde sind endlich und nicht regenerierbar. Weltweit wird der Großteil des Phosphors für die Herstellung von mineralischen Düngemitteln eingesetzt, da Phosphor neben Stickstoff den Hauptnährstoff für Pflanzen darstellt. Aufgrund des starken Wachstums der Erdbevölkerung wird der weltweite Phosphorbedarf weiter ansteigen. Da Phosphat als Pflanzennährstoff nicht durch andere Stoffe substituiert werden kann, ist von einer zunehmenden Verknappung dieses Rohstoffes auszugehen. Bereits heute werden Lagerstätten mit steigenden Schadstoff- und sinkenden Phosphatgehalten erschlossen.

In Deutschland wird durch die Düngung mit Klärschlamm ein Teil des bundesweiten Phosphatbedarfs der Landwirtschaft gedeckt. Allerdings wurde der Anteil dieses Verwertungspfades in den vergangenen Jahren bereits deutlich geringer. Weitere Einschränkungen sind durch die derzeit diskutierte Novellierung der Klärschlammverordnung abzusehen. Hieraus resultiert eine immer größer werdende Differenz zwischen dem landwirtschaftlichen Phosphatbedarf und dem Beitrag zur Deckung dieses Bedarfs aus der Sekundärquelle Klärschlamm.

Eine von der Klärschlamm Entsorgung abgekoppelte Rückführung von Phosphat ermöglichen Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser/Klärschlamm. Innerhalb der Abwasserreinigung und Klärschlammbehandlung besteht an mehreren Stellen die Möglichkeit, Anlagen zur Phosphorrückgewinnung einzusetzen. Die Einsatzstellen (Bild 2.1) unterscheiden sich hinsichtlich mehrerer, für die Art und die Effizienz der Rückgewinnungsverfahren entscheidender Kriterien (Tabelle 2.1):

- Durchsatzmenge, Volumenstrom
- Phosphorkonzentration
- Bindungsform des Phosphors
- Rückgewinnungspotenzial



**Bild 2.1** Mögliche Einsatzstellen einer Phosphorrückgewinnung

**Tabelle 2.1** Gegenüberstellung möglicher Einsatzstellen für eine Phosphorrückgewinnung

Einsatzstelle	Volumen/ Massenstrom	Phosphorkonzentration	Bindungsform	Rückgewinnungspotenzial (bezogen auf Zulaufnachricht der Kläranlage)	maximaler Rückgewinnungsgrad
1. Kläranlagenablauf	200 l/(E·d)	< 5 mg/l	gelöst	max. 55%	50%
2. Schlammwasser	1 – 10 l/(E·d)	20 – 100 mg/l	gelöst	max. 50%	45%
3. Entwässerter Faulschlamm	0,15 l/(E·d)	~ 10 g/kg FS	biologisch/ chemisch gebunden	~ 90%	45%
4. Klärschlamm- asche	0,03 kg/(E·d)	64 g/kg	chemisch gebunden	~ 90%	80%

Da sämtlicher Phosphor, der in der Kläranlage aus dem Abwasser entfernt wird, letztlich in der Klärschlamm- asche zu finden ist und organische Schadstoffe nach dem Verbrennungsprozess nicht mehr in der Asche enthalten sind, erscheint insbesondere eine Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm- asche vielversprechend. Grundvoraussetzung für eine Phosphorrückgewinnung aus der Asche ist allerdings die Entsorgung des Klärschlammes in Monoverbrennungsanlagen. Bei der Mitverbrennung in Müllverbrennungsanlagen, Zementwerken oder anderen Industrieanlagen liegt der Klärschlammphosphor im Verbrennungs-



reststoff für eine Rückgewinnung in zu geringen Konzentrationen vor oder ist nicht mehr verfügbar.

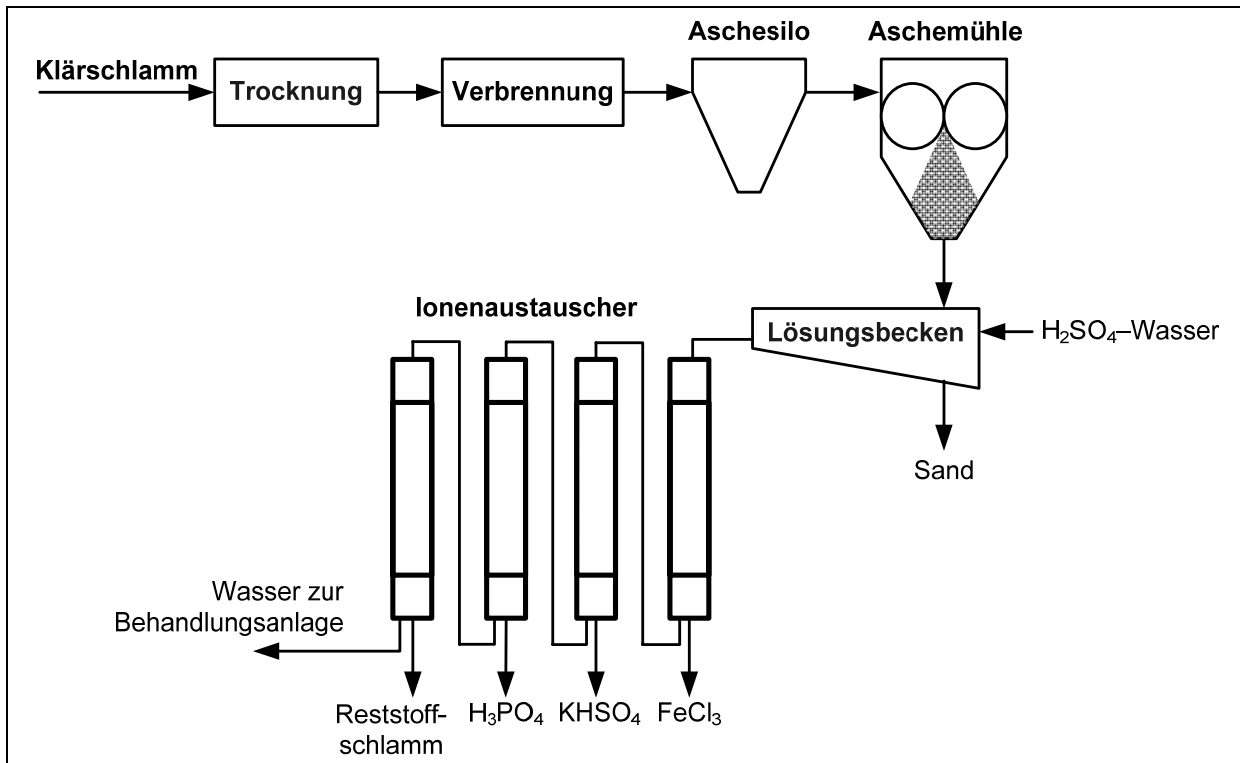
Derzeit sind in Deutschland 15 kommunale Monoklärschlammverbrennungsanlagen mit einem Durchsatz von ca. 390.000 Mg TS/a in Betrieb (HANßEN, 2007). Zusätzlich entsorgen fünf Klärschlammverbrennungsanlagen der Chemie- und Pharmaindustrie ca. 40.000 Mg TS/a kommunale Klärschlämme (HANßEN, 2007). Damit werden etwa 430.000 Mg TS/a bzw. etwa ein Fünftel der gesamten Klärschlammmenge in Deutschland in Monoverbrennungsanlagen entsorgt. In den bestehenden Anlagen könnte ca. 25% der gesamten Klärschlammmenge Deutschlands entsorgt werden.

Bei allen vier Einsatzstellen ist zu beachten, dass das angegebene Rückgewinnungspotenzial noch nicht den Wirkungsgrad des eingesetzten Verfahrens zur tatsächlichen Rückgewinnung des Phosphors wiedergibt. Angegeben wird lediglich der prozentuale Anteil des Phosphors aus dem Kläranlagenzulauf, der in dem jeweiligen Stoffstrom vorliegt. Je nach Einsatzstelle und verwendetem Rückgewinnungsverfahren beträgt der Wirkungsgrad etwa 50% (Faulschlamm) bis 90% (andere Einsatzstellen) (MONTAG et al., 2005; PINNEKAMP et al., 2005; PINNEKAMP et al., 2007a; PINNEKAMP et al., 2007b; MONTAG, 2008), so dass sich insgesamt die angegebenen maximalen Rückgewinnungsgrade ergeben. Der geringe Wirkungsgrad der Phosphorrückgewinnung bei der Einsatzstelle „Faulschlamm“ resultiert aus verfahrensbedingten Schwierigkeiten bei der Einstellung der exakten Dosiermenge von Komplexbildnern und Magnesiumfällmittel (PINNEKAMP et al., 2007b).

Bislang hat sich kein Verfahren als wirtschaftlich tragbare Möglichkeit für eine Rückgewinnung von Phosphor aus Aschen der Klärschlammverbrennung herauskristallisiert. Im Folgenden werden die wichtigsten der derzeit bekannten Verfahren der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche vorgestellt.

### BioCon-Verfahren

Beim von der dänischen Firma PM Energie entwickelten BioCon-Verfahren (Bild 2.2) wird die Asche nach der Klärschlamm-trocknung und -verbrennung mechanisch aufgeschlossen und in ein Schwefelsäurebad gegeben. Phosphor und die meisten Metalle gehen hier in Lösung. Anschließend wird die Lösung über mehrere Ionenaustauscher geführt. In dieser Verfahrensstufe wird zunächst Eisenchlorid ( $\text{FeCl}_3$ ), nachfolgend Kaliumhydrogensulfat ( $\text{KHSO}_4$ ) und schließlich Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) gewonnen. Schwermetalle werden in einem kleinen Stoffstrom („Reststoffschlamm“) separiert und können entsorgt werden. (HULTMAN et al., 2003)

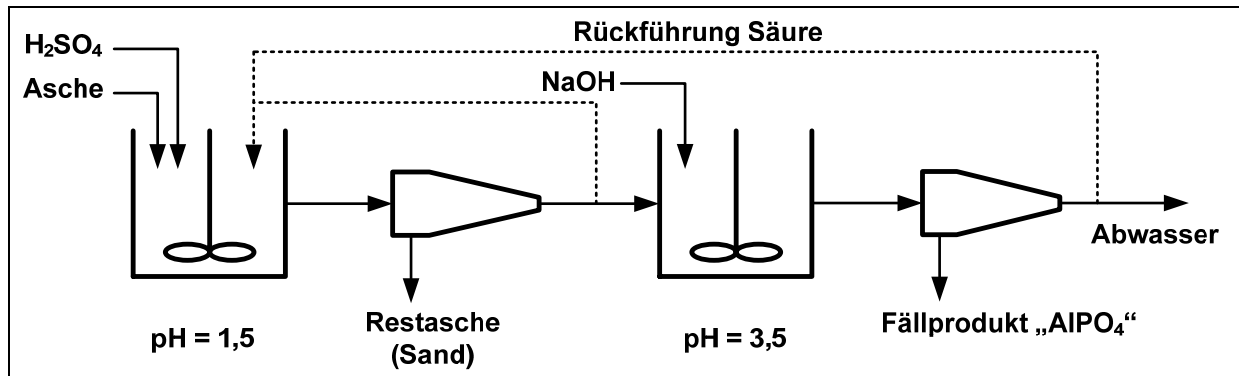


**Bild 2.2** Verfahrensschema des BioCon-Verfahrens (HULTMAN et al., 2001, verändert)

Der Einsatz der Eisen- bzw. Aluminiumfällmittel zur Phosphorelimination in der Kläranlage sollte auf das erforderliche Minimum reduziert werden, da der Chemikalienbedarf für das BioCon-Verfahren linear mit dem Metallgehalt des Schlammes bzw. der Asche steigt (HULTMAN et al., 2001). Das Verfahren wurde im Technikumsmaßstab auf einer Kläranlage bei Aalborg (Dänemark) erprobt. Die Installation einer großtechnischen Anlage in Verbindung mit der Schlammverbrennungsanlage in Falun (Schweden) wurde vor einigen Jahren diskutiert, aber nicht umgesetzt (HULTMAN et al., 2003; STARK, 2004). Seitdem scheint das Verfahren nicht weiter verfolgt worden zu sein.

### SEPHOS-Verfahren

Mit dem SEPHOS (Sequential Precipitation of Phosphorus)-Verfahren (Bild 2.3) erfolgt die Phosphorrückgewinnung als Aluminium- bzw. Calciumphosphat. Das Verfahren wurde im Labormaßstab erforscht und ermöglicht eine Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm-aschen, die von Kläranlagen mit Eisen- oder Aluminiumsalzfällung stammen.

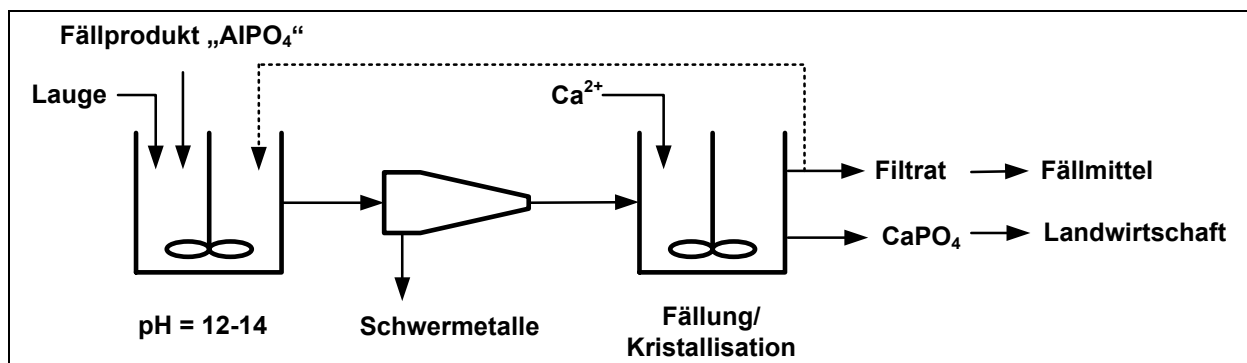


**Bild 2.3** Verfahrensschema des SEPHOS-Verfahrens (CORNEL und SCHAUM, 2005)

Die Klärschlammasche wird mit Schwefelsäure versetzt bis der pH-Wert auf  $pH = 1,5$  abgesenkt ist. Der Phosphor wird auf diese Weise nahezu vollständig rückgelöst. Der Einsatz von Salz- oder Salpetersäure als Elutionsmittel erzielt hier geringere Rücklösegrade. Auch die in der Asche gebundenen (Schwer-)Metalle gehen zu einem großen Teil in Lösung. In einem nächsten Schritt erfolgt die Abtrennung der flüssigen von der festen Phase. Das Filtrat wird mit Natronlauge stufenweise auf einen pH-Wert von ca.  $pH 3$  bis  $pH 4$  angehoben und so Aluminiumphosphat ausgefällt. Dieses wird von der flüssigen Phase getrennt und abgezogen. (CORNEL und SCHAUM, 2005)

Der Phosphorgehalt des Fällproduktes beträgt etwa 12% P. Die Schwermetallbelastung des Produktes ist wesentlich geringer als die von Klärschlammasche, es wurde eine Anreicherung von 70% bis 90% erreicht. (CORNEL und SCHAUM, 2005)

Eine Weiterentwicklung des Verfahrens bzw. eine zusätzliche Aufbereitung des produzierten Aluminiumphosphates ermöglicht die Erzeugung von Calciumphosphat (Bild 2.4).



**Bild 2.4** Verfahrensschema des erweiterten SEPHOS-Verfahrens (CORNEL und SCHAUM, 2005)

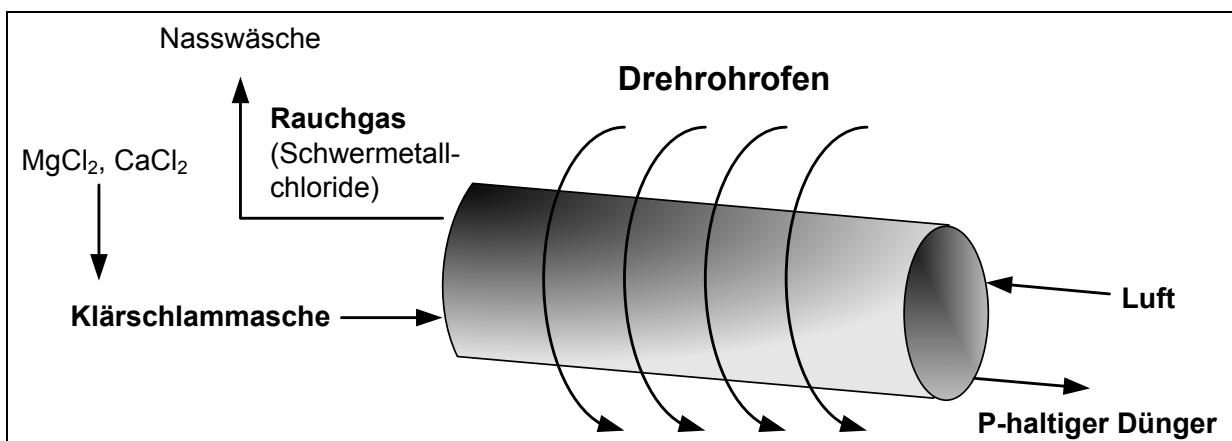
Das Fällprodukt ( $AlPO_4$ ) wird hierzu mit einem alkalischen Elutionsmittel bei einem pH-Wert von  $pH 12$  bis  $pH 14$  gelaut, so dass Aluminium und Phosphor in Lösung gehen. Die Schwermetalle werden unter diesen Bedingungen nicht rückgelöst und verbleiben im Fällschlammrest. Indem das Schlamm-Wasser-Gemisch zentrifugiert wird, werden die

Schwermetalle abgetrennt. Dem Zentrat wird Calcium zugesetzt, so dass Calciumphosphat ausfällt. Das Aluminium verbleibt in der Lösung, die als Fällmittel in der Abwasserbehandlung eingesetzt werden kann. (CORNEL und SCHAUM, 2005)

### ASHDEC-Verfahren zur thermochemischen Behandlung von Klärschlammasche (EU-Projekt SUSAN)

Ein Verfahren zur thermochemischen Behandlung von Klärschlammaschen zu Phosphordüngern befindet sich seit einigen Jahren im Entwicklungsstadium. Erste Untersuchungen hierzu wurden von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in einem UFOPLAN-Projekt durchgeführt. Die Weiterentwicklung des Verfahrens erfolgte durch ein internationales Projektteam im EU-Projekt SUSAN (Sustainable and Safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery) (ADAM et al., 2007). Eine Pilotanlage mit einem Durchsatz von 7 Mg/d, die nach diesem Verfahren arbeitet, wurde in Leoben (Österreich) errichtet.

Die thermische Behandlung von Klärschlammaschen zielt darauf ab, die Schwermetalle durch Verdampfung aus der Asche zu entfernen, da erhöhte Schwermetallgehalte eine direkte Verwendung der Aschen in der Landwirtschaft verhindern. Ein weiteres Ziel ist es, die Phosphate in eine pflanzenverfügbare Form zu überführen. In Bild 2.5 ist das Prinzip der thermochemischen Behandlung dargestellt. (KLEY et al., 2005)



**Bild 2.5** Verfahrensschema zur thermochemischen Behandlung von Klärschlammasche (ADAM et al., 2007, verändert)

Zunächst wird die phosphathaltige Klärschlammasche mit Calciumchlorid ( $CaCl_2$ ) und/oder Magnesiumchlorid ( $MgCl_2$ ) versetzt. Diese werden in destilliertem Wasser gelöst, mit der Asche vermischt, so dass im Ausgangsstoff ein Wassergehalt von ca. 30% eingestellt wird. Das Gemisch wird anschließend der zwanzigminütigen thermischen Behandlung zugeführt. In geschlossenen Systemen wie z.B. Drehrohrföhren werden bei Temperaturen von ca.  $1.000^\circ C$  die Schwermetalle in die entsprechenden Chloride überführt und verdampft. Das mit

Schwermetallchloriden angereicherte Abgas wird ausgeschleust, die Schadstoffe werden über einen Nasswäscher abgeschieden und entsorgt. (KLEY et al., 2005; ADAM et al., 2007)

Durch das Verfahren ist eine weitgehende Entfrachtung der Asche von den Schwermetallen Pb, Cd, Cu und Zn von > 90%, von Mo > 80% und von Sn > 70% möglich. Eine Chlorzugabe von 50 bis 100 g Cl/kg Asche ist bei ca. 1.000°C Behandlungstemperatur notwendig, um im Produkt die Schwermetallgrenzwerte der Düngeverordnung einzuhalten. (ADAM et al., 2007)

Durch diesen Prozess werden die in der Klärschlammasche vorliegenden Phosphate in pflanzenverfügbare Magnesiumphosphate überführt. Untersuchungen zur Zitronensäurelöslichkeit der behandelten Aschen sind ein erstes Indiz für eine deutlich gesteigerte Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors in den Rückständen. Bis zu 100% des Phosphors sind nach der Behandlung zitronensäurelöslich, gegenüber 30% bis 50% in der Rohasche (KLEY et al., 2005). Erste Topfversuche zur Pflanzenverfügbarkeit zeigten etwas geringere Erträge auf als konventionelle Düngemittel. (KLEY et al., 2005; ADAM et al., 2007; SUSAN, 2007)

### 3 Projektstruktur

Die Arbeiten im Rahmen des Projektes „PASCH – Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen, insbesondere Phosphor aus der Asche von Klärschlamm“ wurden von insgesamt acht Institutionen in enger interdisziplinärer Zusammenarbeit durchgeführt. Im Einzelnen waren beteiligt:

**Antragsteller:** Umwelt-Forum der RWTH Aachen

**Projektleitung:** Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen (ISA)

**Projektpartner:** Lehr- und Forschungsgebiet für Kokereiwesen, Brikettierung und Thermische Abfallbehandlung der RWTH Aachen (KoBrA)

Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der RWTH Aachen (AVT-TV)

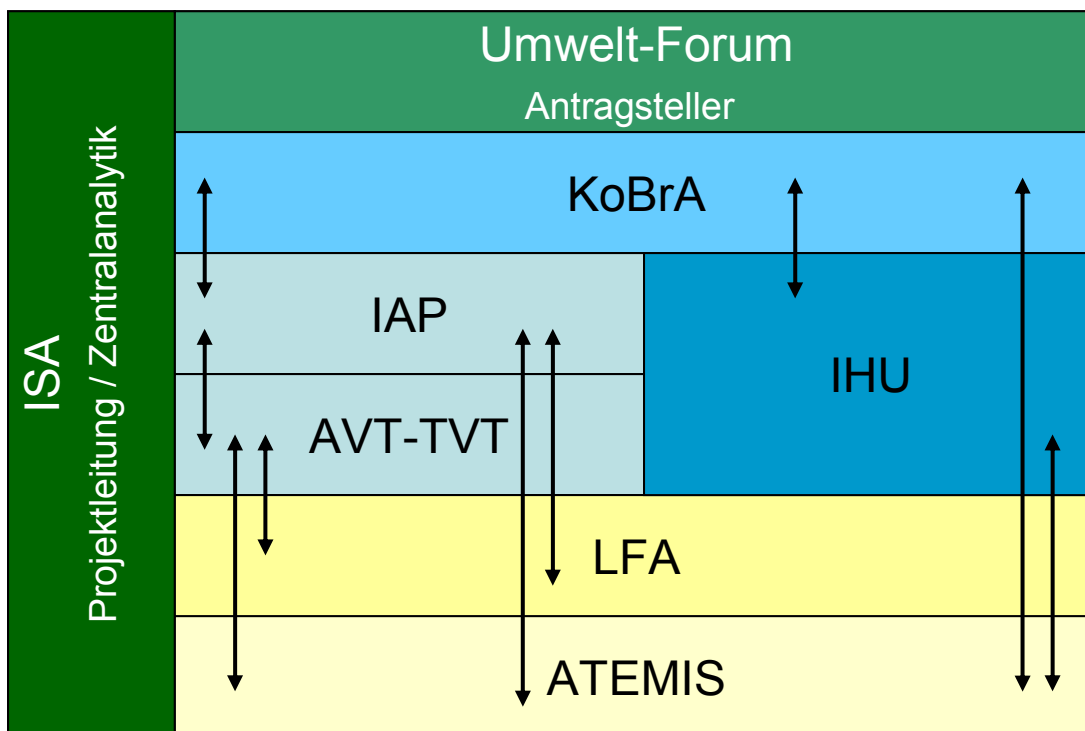
Institut für Hygiene und Umweltmedizin der RWTH Aachen (IHU)

Lehr- und Forschungsgebiet Abfallwirtschaft der RWTH Aachen (LFA)

Institut für Angewandte Polymerchemie der FH Aachen (IAP)

ATEMIS GmbH Ingenieurbüro für Abwassertechnik, Energiemanagement und innovative Systemlösungen, Aachen

Das stark vernetzte Bearbeiten des Forschungsthemas wird anhand von Bild 3.1 verdeutlicht. Die dargestellten Pfeile symbolisieren den fachlich-inhaltlichen Austausch zwischen den Projektpartnern.



**Bild 3.1** Zusammenarbeit der Projektpartner

Die Projektleitung und die projektübergreifende Analytik wurden vom ISA durchgeführt. Die Versuchsanlagen im Labor- und Technikumsmaßstab sind von den Institutionen KoBrA, IAP, AVT-TVT und IHU betrieben worden. Als erster Prozessschritt war hierbei vorgesehen, Asche aus der Klärschlammverbrennung derart aufzubereiten bzw. weiterzubehandeln, dass eine phosphorangereicherte Fraktion entsteht (KoBrA). Im Anschluss erfolgten parallel das Bioleaching (IHU) sowie der chemische Aufschluss der phosphorhaltigen Asche einschließlich der Laugenreinigung und erneuten Fixierung/Fällung des Phosphors in ein schadstoffarmes, pflanzenverfügbares Produkt (IAP und AVT-TVT). Die Prüfung der Praxisrelevanz, die Umsetzung der gewonnenen Ergebnisse zu einem Vorentwurf samt Kostenschätzung sowie die Bewertung des Prozesses und seiner Abfallströme erfolgten durch ATEMIS und das LFA.

In den Untersuchungen wurden mehrere Aschechargen aus verschiedenen Klärschlammmonoverbrennungsanlagen eingesetzt. Dies war von zentraler Bedeutung, damit keine Verfahrensoptimierung auf nur eine spezielle Asche durchgeführt wird, sondern ein Prozess entwickelt wird, der sich weitgehend auf unterschiedliche Klärschlammverbrennungsaschen anwenden lässt.

Auf Wunsch des Projektträgers sind die ursprünglich vorgesehenen Untersuchungen zur Rückgewinnung von Phosphor aus Tier- bzw. Fleischknochenmehl entfallen. Die zwischenzeitlich diskutierte Integration von Getreideaschen wurde in Abstimmung mit dem Projektträger ebenfalls verworfen, da diese gegenüber Klärschlammaschen vergleichsweise geringe Phosphorgehalte aufweisen. Des Weiteren fallen diese Stoffströme in zahlreichen Anlagen dezentral an, so dass bei Berücksichtigung dieser Aschen logistische Aspekte der Sammlung und des Transportes gegenüber den technischen Aspekten die bedeutendere Rolle spielen würden.

## 4 Aufbereitung und Aufkonzentrierung der Aschereststoffe

### 4.1 Versuchsziele

Für eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit von Verfahren zur Phosphorrückgewinnung ist eine Erniedrigung des Chemikalieneinsatzes oder eine Erhöhung der Phosphorkonzentration in der Klärschlammasche notwendig. Für eine Optimierung des Prozesses oder Entwicklung eines alternativen Ansatzes zur Phosphorrückgewinnung werden in den Untersuchungen folgende Versuchsziele verfolgt:

- Im Vorfeld der ersten Versuchsreihen erfolgt eine detaillierte Charakterisierung der Klärschlammasche in Hinblick auf die mineralogische und elementare Zusammensetzung.
- Die Klärschlammasche soll durch mechanische Verfahrenstechniken, wie z.B. die Flotation, Magnetsortierung etc., behandelt und so der Phosphorgehalt im aufbereiteten Konzentrat erhöht werden.
- Es soll Eingriff in die Verbrennung genommen werden durch Variation der Prozessparameter und Zugabe von Additiven, um die Einflussnahme direkt auf die Aschenzusammensetzung und -aufbau zu erreichen, sowie den Laugungsprozess indirekt zu beeinflussen.
- Die mineralische Struktur der Klärschlammasche soll durch thermische Nachbehandlung und Zugabe von Additiven verändert werden, um die mechanische Aufbereitung oder den chemischen Aufschluss zu verbessern.
- Zusätzlich sollen metallurgische Verfahren wie die gasförmige und die feststoffförmige Direktreduktion genutzt werden, um eine Modifikation der mineralischen Struktur der Klärschlammasche zu erreichen.

### 4.2 Voruntersuchungen an der unbehandelten Klärschlammasche

Das Sammeln von Erkenntnissen im Vorfeld der thermochemischen Anwendungen ist für das Verständnis des zu behandelnden Stoffes von entscheidender Bedeutung. Die Voruntersuchungen sollen das Verhalten der Asche und eventuelle Probleme bei den jeweiligen Aufbereitungsschritten aufzeigen. Nach thermochemischer Behandlung und erfolgreicher Phasentrennung ist als letzter Schritt eine Aufbereitung der erzeugten Aschen anzuschließen.

Die unbehandelten Aschen aus zwei Klärschlammmonoverbrennungsanlagen werden mehreren Aufbereitungsansätzen unterzogen und mikroskopisch sowie analytisch untersucht.



## 4.2.1 Aufbereitung

### 4.2.1.1 Einleitung

Die Anreicherung des Phosphorgehaltes in einem kleineren Massenanteil der unbehandelten Klärschlammasche wird durch direkte mechanische und physikalische Aufbereitungsschritte angestrebt. Dadurch sollen aufwendige energetische und chemikalienverbrauchende Aufbereitungsmaßnahmen reduziert oder sogar vermieden werden. Die Aggregate für die Aufbereitung der Klärschlammasche und die für die Separation ausgenutzten Stoffeigenschaften sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

**Tabelle 4.1 Aggregate für die Aufbereitung der Klärschlammasche**

Stoffeigenschaft	Aggregat	Kapitel
Benetzbarkeit	Flotationszelle	4.2.1.4
Magnetisierbarkeit	Magnetscheider Hochgradient Magnetscheider	4.2.1.5
Dichte	Schwingherd	4.2.1.6
Elektrische Leitfähigkeit	Koronakammerscheider	4.2.1.7

### 4.2.1.2 Material

Für die Untersuchungen werden Klärschlammaschen aus zwei Monoverbrennungsanlagen eingesetzt. In beiden Fällen wurde der Klärschlamm bei einer Mindesttemperatur von 850°C in einem Wirbelschichtofen verbrannt. Der Phosphor-, Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallgehalt der beiden Aschen ist in Tabelle 4.2 angegeben.

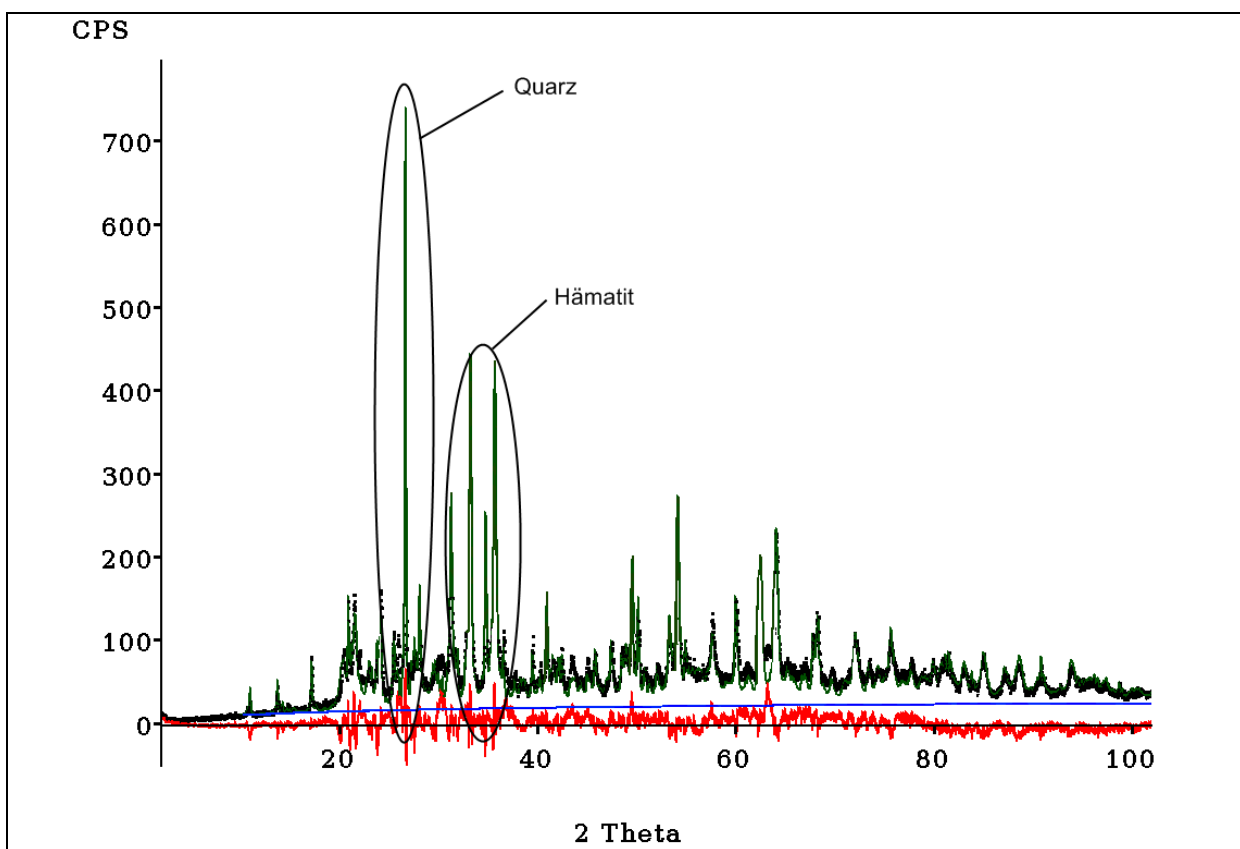
**Tabelle 4.2 Zusammensetzung der Aschen; alle Angaben in mg/kg**

	P	Na	K	Mg	Ca	Fe	Al
Asche A	97.300	2.350	6.420	11.300	80.500	127.000	49.700
Asche B	49.900	5.520	9.760	12.700	83.700	76.500	51.900
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg
Asche A	< 5	104	574	47	183	3.040	16
Asche B	< 5	145	664	145	261	2.930	20

Der höhere Eisengehalt der Asche A ist auf die höhere Dosierung entsprechender Fällungsmittel in der Kläranlage zurückzuführen. Für die Aufbereitung spielt die Aschezusammensetzung zuerst eine untergeordnete Rolle, da hier das Vorhandensein von

Phasen und die Verteilung des Phosphors in den Phasen wesentlich für einen Aufbereitungserfolg ist.

Das Identifizieren der Phasen wird mittels Röntgenpulverdiffraktometrischer Analyse (XRD) durchgeführt. Die Aufnahme der XRD von der Asche A ist in Bild 4.1 aufgezeigt. Als Hauptphasen konnten Quarz, Hämatit und Whitlockit identifiziert werden. Die Phasen, in denen der Phosphor hauptsächlich auftritt, sind Whitlockit und zum kleineren Anteil Stanfieldit. Als weitere Nebenphasen sind verschiedene Feldspäte und Anhydrit zu nennen. Die Phasenanalyse wurde durch die ziemlich gestörte Form der Struktur der Klärschlammaschen erschwert. Dies ist auf die Zusammensetzung der Klärschlammaschen aus kristallinen bzw. teilkristallinen, amorphen Phasen sowie dem Gehalt an Fremdatomen in den Phasen zurückzuführen.



**Bild 4.1 XRD-Analyse der Asche A**

Der hohe Anteil an Quarz und Hämatit in den Aschen stimmt mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen überein. Die Angaben über Phasen in dem der Phosphor gebunden ist differieren stark (MEDERER, 1998; SCHIRMER und MENGEL, 1998; CHEESEMAN et al., 2003; ADAM, 2004; KULL et al., 2006). SCHIRMER und MENGEL (1998) zeigten, dass Phosphor in Whitlockit und Anorthit auftritt. Jedoch liegen diese Phasen nicht rein vor, sondern sind im Gemisch sehr feinkörnig in der Matrix mit anderen Phasen vorhanden. MEDERER (1998) berichtet, dass Aschen aus der Klärschlammverbrennung sich aus Mischkristallen von Ca-Al-Fe-Phosphaten, Quarz, Hämatit und Ca-Mg-Phosphat zusammen-

setzen. Des Weiteren tritt eine röntgenamorphe Phase der Zusammensetzung Si-Al-Ca-K-P-O auf. Die XRD-Analyse der Bundesanstalt für Materialforschung an Klärschlammaschen zeigte den Phosphor in Abhängigkeit des Fällungsmittels in verschiedenen Mischphasen mit Quarz und Hämatit (ADAM, 2004). Im Gegensatz zu den vorgenannten Untersuchungen haben KULL et al. (2006) neben den Hauptphasen Quarz und Hämatit auch Whitlockit identifiziert. Auch bei CHEESEMAN et al. (2003) wurde als Hauptphase neben Quarz und Hämatit auch Whitlockit gefunden.

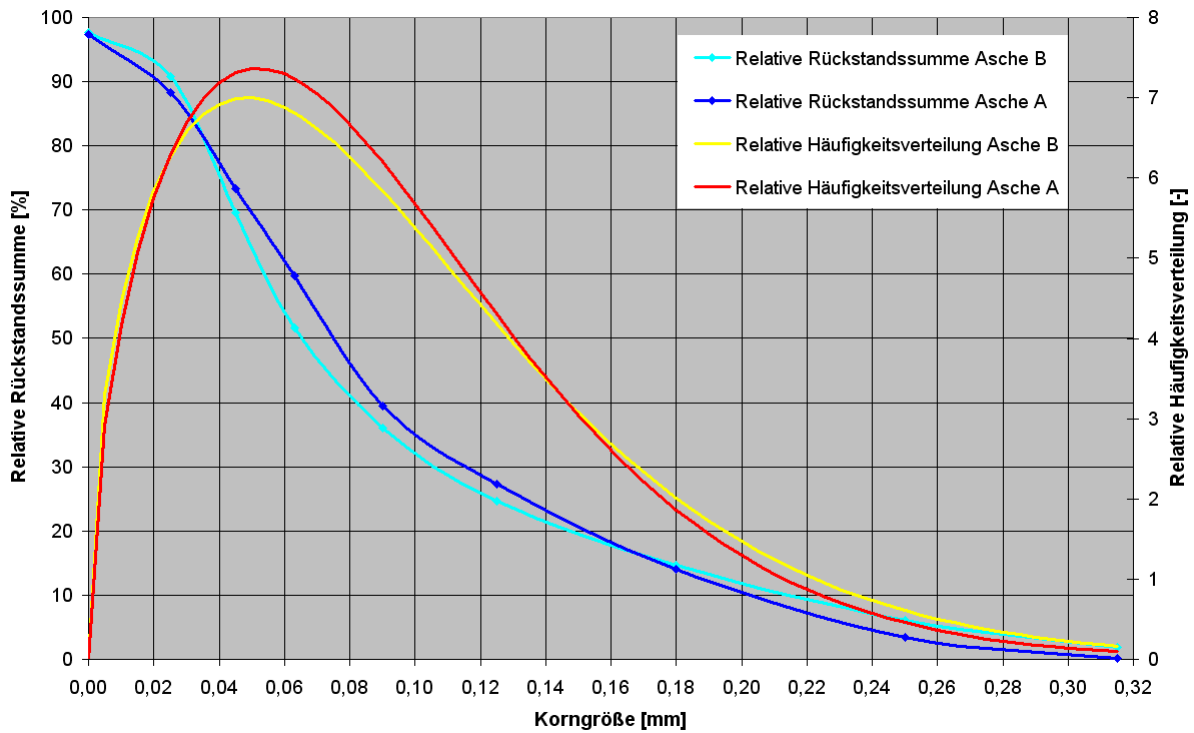
Die Übereinstimmung der hohen Anteile an Quarz und Hämatit in den Aschen ermöglicht einige Ansätze der mechanischen und physikalischen Separation der beiden Phasen vom restlichen Feststoff. Dies könnte eine Anreicherung des Phosphors ergeben – unabhängig davon, in welcher Phase Phosphor gebunden ist.

#### 4.2.1.3 Siebanalyse

Vor den ersten Aufbereitungsschritten soll anhand einer Siebanalyse untersucht werden, ob in verschiedenen Kornklassen eine unterschiedliche Phosphormenge enthalten ist. Falls eine Kornklasse mit geringer Phosphormenge vorhanden wäre, so könnte eine Anreicherung durch einen einfachen Aufbereitungsschritt erreicht werden. Die Kornklassen sind mit den zugehörigen, gesiebten Massenanteilen in Tabelle 4.3 angegeben. Gesiebt wurden die Aschen A und B in einer Netzsch Siebapparatur. Die relativen Rückstandssummenkurven und die relativen Verteilungen der Aschen sind in Bild 4.2 dargestellt.

**Tabelle 4.3 Siebanalysen**

Kornklasse [ $\mu\text{m}$ ]	Asche A [Gew.-%]	Asche B [Gew.-%]
> 315	0,2	1,9
250 – 315	3,3	4,2
180 – 250	10,5	8,6
125 – 180	13,3	9,9
90 – 125	12,1	11,4
63 – 90	20,4	15,6
45 – 63	13,6	18,0
25 – 45	14,9	21,2
0 - 25	9,0	6,9



**Bild 4.2** Relative Rückstandssumme und relative Häufigkeitsverteilung

Der Unterschied zwischen den beiden Aschen ist marginal. Für beide Aschen liegt die Hauptmassenfraktion zwischen 25  $\mu\text{m}$  und 250  $\mu\text{m}$ . Auch liegt die mittlere Korngröße  $d_{50}$  bei beiden Aschen im gleichen Bereich. Bei der Asche A liegt  $d_{50}$  bei 75  $\mu\text{m}$  und bei der Asche B bei 65  $\mu\text{m}$ . Die Massenanteile von Phosphor in den Kornklassen der beiden untersuchten Aschen sowie die entsprechenden Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 4.4 dargestellt.

**Tabelle 4.4 Phosphorgehalte der Kornklassen**

Kornklasse [ $\mu\text{m}$ ]	Asche A		Asche B	
	P [g/kg]	P [%]	P [g/kg]	P [%]
> 315	97,3	0,23	56,6	2,00
250 – 315	99,5	3,46	54,6	4,26
180 – 250	95,8	10,61	52,0	8,30
125 – 180	98,5	13,81	52,8	9,71
90 – 125	95,1	12,13	50,8	10,75
63 – 90	97,2	20,91	54,6	15,82
45 – 63	95,0	13,62	54,3	18,15
25 – 45	98,5	15,48	58,9	23,19
0 - 25	103	9,77	60,7	7,78
<b>Mittelwert</b>	<b>97,7</b>		<b>55,0</b>	
<b>Standardabweichung</b>	<b>2,46</b>		<b>3,03</b>	

Die Unterschiede in den Phosphormasseanteilen sind kaum oder sehr gering, so dass hier keine Kornklasse in den weiteren Schritten der Phosphorrückgewinnung unberücksichtigt bleiben kann. Für die weiteren Untersuchungen wird als Referenzasche nur die Asche A herangezogen.

#### 4.2.1.4 Flotation

Die Flotation basiert nicht wie andere Trennprozesse auf nicht veränderbaren Stoffeigenschaften wie z.B. Sinkgeschwindigkeit, Dichte etc., sondern auf Oberflächeneigenschaften der zu trennenden Stoffe (SCHUBERT, 1978). Mittels Zugabe von Sammlerchemikalien kann die Oberfläche des im Schaum auszubringenden Gemengeanteils durch Adsorption des Sammlers hydrophob gemacht werden, wohingegen die Oberfläche des anderen Stoffes hydrophil bleibt. Durch Eindüsung von Luft, welche hydrophob ist, können Partikel mit hydrophober Oberfläche durch Adsorption an Luftblasen als Schaum aus der Suspension ausgetragen werden. Die Oberflächeneigenschaften verschiedener Mineralien können selektiv verändert werden und so kann eine Trennung ermöglicht werden. Neben der Art des Sammlermoleküls sind Temperatur und pH-Wert der Suspension sowie der Einsatz von Drückern, die die Benetzbarkeit (Hydrophilie) verbessern und das Absinken im Trennmedium verstärken, weitere wichtige Parameter.

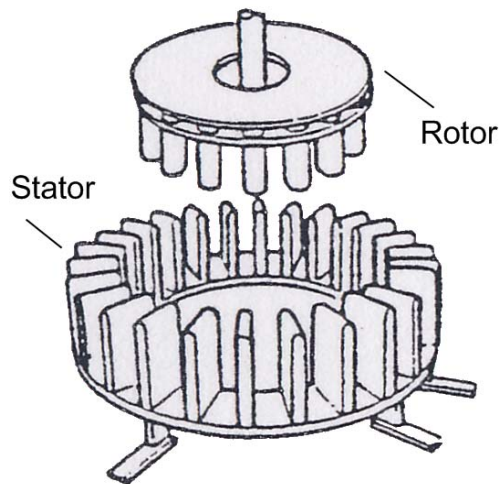
Die Flotation wird bei siliciumreichen Phosphaterzen seit längerer Zeit angewendet, beispielsweise beim Phosphaterz aus Zentral Florida. Der dominierende Prozess bei der Phosphatflotation ist der „Double Float“-Prozess (GIESEKKE, 1985). Hierbei wird Phosphat bei einem pH-Wert von 9,0 mit einem anionischen Sammler und Diesel flотиert und das Konzentrat nochmals bei einem pH-Wert von 7 mit einem kationischen Sammler invers flотиert. Durch die Flotation wird das Phosphaterz mit einer Phosphorpentaoxid-Konzentration von 14% auf 30% angereichert.

Der hohe Quarz-Anteil von 30% bis 40% in den Klärschlammaschen legt die Flotation als geeigneten Schritt für die Aufbereitung der Klärschlammaschen nahe. Die Trennung der Phosphate von anderen Mineralien durch Flotation wurde in einer Vielzahl von Untersuchungen unternommen und ist im Review von SIS und CHANDER (2003a) aufgelistet. Für die ersten Testversuche wurden Ansatzparameter aus zahlreichen Literaturstellen herausgearbeitet und in Tabelle 4.5 zusammengefasst (MORAWIETZ, 1990; ANDERSEN und SOMASUNDARAN, 1993; QI et al., 1993; ELGILLANI und ABOUZEID, 1993; LU et al., 1997; DESHPANDE und NATARAJAN, 1999; EL-SHALL et al., 2000; YIGANG et al., 2001; GUIMARAES und PERES, 2001; PAPINI et al., 2001; SNOW und ZHANG, 2002; SIS und CHANDER, 2003a-c; SNOW et al., 2004; FENG und ALDRICH, 2004; SAYILGAN und AROL, 2004).

**Tabelle 4.5 Testparameter für die Flotation**

	Sammler	Drücker	pH-Regler	pH-Wert	Temperatur
Versuch 1	Na-Oleat mit Diesel	-	-	7	20°C
Versuch 2	Na-Oleat mit Diesel	-	NaOH	12	40°C
Versuch 3	Na-Oleat mit Diesel	Natrium-aluminiumsilikat	NaOH	12	40°C

Die Flotationsversuche wurden in einer Flotationsmaschine der Firma Denver durchgeführt (siehe Bild 4.3 links). Die Flotationsmaschine ist für die Verdüsung und Verteilung der Luftblasen mit einem Galigher-Agitair-Rotor-Stator-System ausgerüstet (siehe Bild 4.3 rechts).



**Bild 4.3 Flotationsmaschine und Rotor-Stator-System**

In die Zelle werden 1,5 l destilliertes Wasser, die Sammlerchemikalien, pH-Regler und 250 g des Aufgabegutes vorgelegt. Die anschließende Konditionierung erfolgt mit dem Rührer. Nach fünf Minuten wird die Suspension mit Luft versorgt, um die Flotation zu starten. Für alle Versuche werden als Sammler Natriumoleat und Diesel gewählt, da diese die meist eingesetzte und untersuchte Sammlerkombination in der Flotation der Phosphaterze darstellen. Variiert werden die Temperatur und der pH-Wert. Die über den Schaum ausgetragene Menge, Rückstandsmenge und die jeweiligen Phosphorkonzentrationen sind in Tabelle 4.6 angegeben. Die Massenverluste, die sich in der Bilanzierung widerspiegeln liegen im für dieses Gerät üblichen Bereich von 5 bis 10%.

**Tabelle 4.6 Phosphorgehalte im Schaumprodukt und Rückstand**

		Massenverteilung [Gew.-%]	P <sub>ges</sub> [g/kg]
Versuch 1	Aufgabe	100	97,3
	Schaumprodukt	12,2	103
	Rückstand	80,7	98,2
Versuch 2	Aufgabe	100	97,3
	Schaumprodukt	75,3	97,3
	Rückstand	21,8	97,8
Versuch 3	Aufgabe	100	97,3
	Schaumprodukt	26,8	105
	Rückstand	64,4	97,6



Die im Versuch 1 flotierte Menge an Schaumprodukt ist wie erwartet gering, da bei einem pH-Wert von 7 die Flotation zu nah am isoelektrischen Punkt des Quarzes ist. Die kaum vorhandenen Unterschiede in der Phosphorkonzentration überraschen.

Im zweiten Versuch wurden die Sammlermenge, der pH-Wert auf 12 und die Temperatur auf 40°C erhöht. Die flotierte Menge erhöht sich durch diese Maßnahmen deutlich, aber auch hier ist kaum ein Unterschied in der Phosphorkonzentration zwischen Schaumprodukt und Rückstand zu erkennen.

Beim dritten Versuch wurde ein Drücker gemeinsam mit dem Sammler dosiert. Die Verringerung der Schaumproduktmenge um zwei Drittel bei Versuch 3 im Vergleich zu Versuch 2 deutet auf ein komplettes Abdrücken des Aufgabegutes hin.

Die extremen Schwankungen in der Schaumproduktmenge bei Variation der Parameter und die nicht vorhandenen Unterschiede in der Phosphorkonzentration deuten auf einen hohen Verwachsungsgrad der Klärschlamm-Aschepartikel. Diese Ergebnisse bestätigen auch die Analysen von SCHIRMER und MENGEL (1998) sowie MEDERER (1998). Denn bei einem feinen Gemisch aller Phasen im Partikel des Aufgabegutes ist eine Flotation nicht möglich. Der Drücker adsorbiert an der Oberfläche einer Siliciumoxidstruktur. Bei allen anderen Oxiden adsorbiert der Sammler an der äußeren Oberfläche der Oxide. Da aber im inneren der Partikel immer ein Gemisch von Quarz, Hämatit und Phosphatphasen vorhanden ist, können eine Trennung des Quarzes von anderen Phasen und eine Anreicherung des Phosphorgehaltes im Schaumprodukt nicht stattfinden.

#### 4.2.1.5 Magnetsortierung

Die Magnetsortierung ermöglicht die Abtrennung magnetischer oder starkmagnetischer Stoffe von schwachmagnetischen Stoffen. In der Eisenerzaufbereitung wird ausschließlich die Magnetsortierung eingesetzt (SCHUBERT, 1978). Eine Aufbereitung der Klärschlamm-Aschen mit der Magnetsortierung könnte ebenfalls eine Möglichkeit sein, da die Klärschlamm-Asche A einen hohen Anteil an Hämatit enthält. Hämatit ist deutlich magnetischer als Quarz und Whitlockit.

Es wurden schon aus ägyptischen Phosphaterzen eisenhaltige Dolomite mit der Magnetsortierung abgetrennt (BLAZY und JDID, 1997). Auch wurde versucht Hochgradient-Magnetscheider in Kombination mit Flotationsmitteln für die Aufbereitung von indischen Phosphaterzen einzusetzen (SHAIKH und DIXIT, 1992, 1993).

Für die Aufbereitung der Klärschlamm-Aschen wurden eine Magnettrommel und ein Hochgradient-Magnetscheider der Firma Steinert GmbH eingesetzt. Beide Aggregate sind in Bild 4.4 gezeigt.



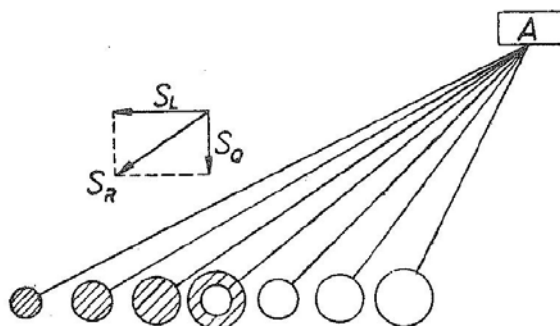


**Bild 4.4**      **Magnettrommel und Hochgradient-Magnetscheider**

Durch Einsatz beider Aggregate konnte keine Trennung des Hämatits von den anderen Mineralien erfolgen. Der Magnetscheider trennte das Aufgabegut mit der erzeugten Fliehkraft durch die Magnettrommel in feine und grobe Partikel. Beim Hochgradient-Magnetscheider war das Magnetfeld so stark, dass das komplette Aufgabegut mitgenommen wurde. Die komplette Mitnahme des Aufgabegutes deutet wieder auf einen hohen Verwachsungsgrad der Klärschlammaschen hin, so dass von einer feinen Verteilung der Minerale in der Matrix der Aschen auszugehen ist.

#### 4.2.1.6 Herdsortierung

Eine weitere Möglichkeit das Hämatit von anderen Phasen zu trennen, ist mittels einer Dichtesortierung die hohe Dichte des Hämatits auszunutzen, da diese etwa doppelt so hoch ist wie die des Quarzes. Für die Dichtesortierung wurde als Aggregat ein Schwingherd gewählt. Herde sind Sortiergeräte, bei denen die Sortierung auf einer geneigten Platte in einer Filmströmung stattfindet. Die Platte kann feststehen oder in Bewegung gesetzt werden. Die Art und Weise der Bewegung und die Beschaffenheit der Oberfläche der Platte, die glatt, mit Riffeln, Rillen oder einer anderen Profilierung versehen sein kann, beeinflussen den Trennvorgang. Das Prinzip der Trennung ist in Bild 4.5 aufgezeigt.



**Bild 4.5**      **Prinzipieller Verlauf bei der Trennung auf dem Herd (SCHUBERT, 1978)**

Die mittlere Wegstrecke  $S_R$  setzt sich aus den Beiträgen der Quer- ( $S_Q$ ) und Längsrichtungen ( $S_L$ ) zusammen. Wenn sich Partikel unterschiedlicher Dichte die Herdplatte hinunter bewegen, wandern die Körner mit der höheren Dichte (schraffierte Partikel in Bild 4.5) eher in die Längsrichtung als die mit der niedrigeren Dichte (unschraffierte Partikel in Bild 4.5). Des Weiteren trennen sich die Partikel innerhalb einer Partikelsorte nach ihrer Größe. Die kleineren Partikel der gleichen Dichte wandern weiter in Längsrichtung als größere Partikel.

Die Versuche wurden beim Lehr- und Forschungsgebiet Aufbereitung mineralischer Rohstoffe an der RWTH Aachen an einem Schwingherd der Firma Wilfley Mining Machinery Co. Ltd. durchgeführt (siehe Bild 4.6). Bei den Klärschlammmaschen war nur eine Auftrennung nach der Partikelgröße festzustellen, aber keine Selektivität im Hinblick auf verschiedene Phasen.



**Bild 4.6** Schwingherd

#### 4.2.1.7 Elektrosortierung

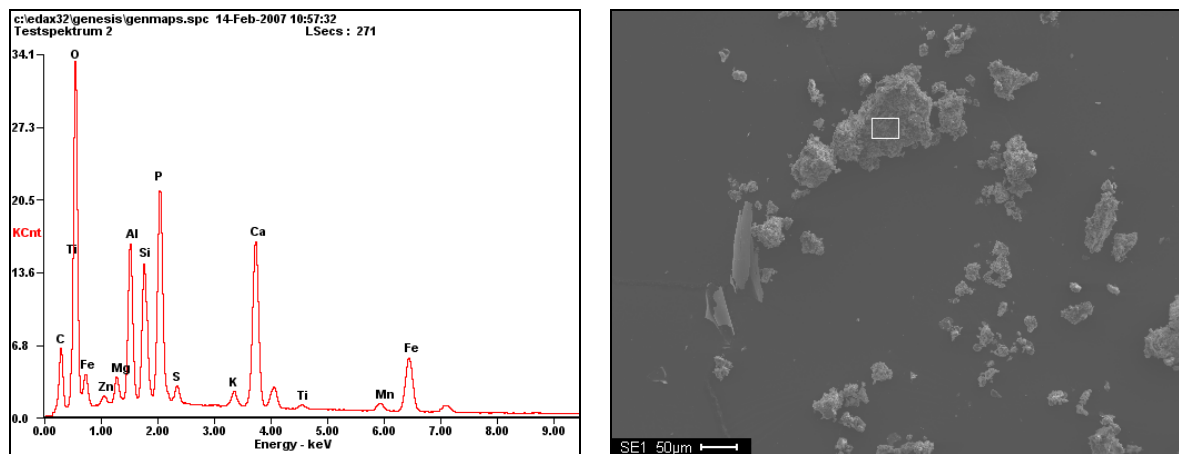
Der Aufbau der Koronakammerscheider wurde nicht vollzogen. Es sollten zuerst die Ergebnisse der REM-EDX ausgewertet werden. Denn bei einem hohen Verwachsungsgrad wäre auch ein Trennerfolg mit dem Kammerscheider nicht möglich.

### 4.2.2 REM-EDX Untersuchung

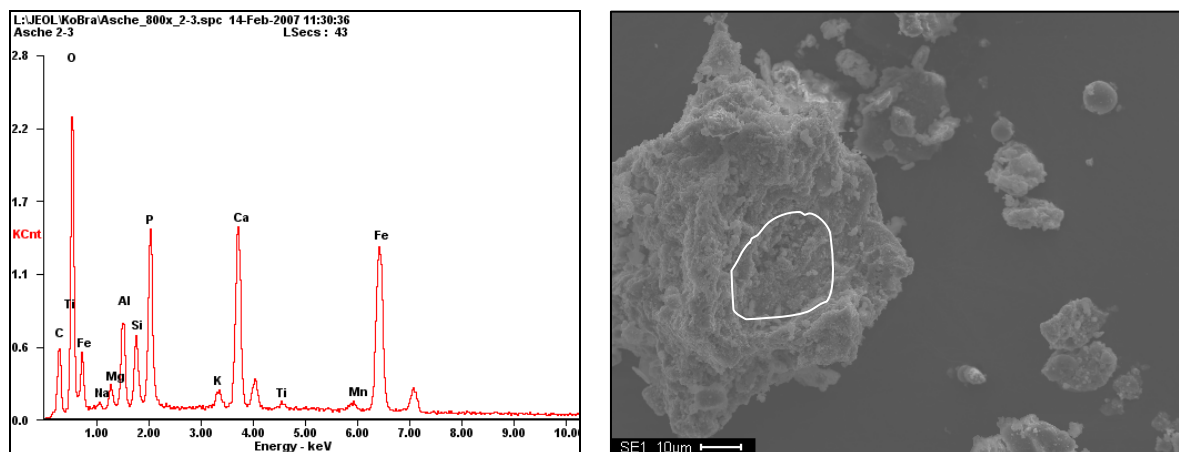
Eine Partikeloberfläche kann durch einen gebündelten Elektronenstrahl abgerastert und die dabei entstehenden Signale können ausgewertet werden. Das Rasterelektronenmikroskop (REM) liefert Abbildungen von Partikeln bis in den Nanometerbereich. Durch eine integrierte Röntgenmikroanalyse (EDX) kann eine örtliche Aussage über die chemische Zusammensetzung erfolgen. Am Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH Aachen

wurde die Asche mit dem Rasterelektronenmikroskop JSM 7000 F der Firma Joel untersucht.

Die Ergebnisse der EDX- und REM-Untersuchung an Oberflächen, am Beispiel zwei verschiedener Partikel aus der Asche, zeigen Bild 4.7 und Bild 4.8. Deutlich ist zu erkennen, dass Phosphor, Calcium, Eisen, Aluminium und Silicium die Hauptelemente in den Proben sind. Dabei sind die absoluten Gehalte der Elemente in den beiden untersuchten Partikeln durchaus verschieden. Mit geringeren Anteilen wurden die Elemente Natrium, Kalium, Magnesium und Schwermetalle gefunden. Die relevanten Elemente treten in allen Partikeln auf, wodurch der hohe Verwachsungsgrad der Komponenten in diesen Aschen bestätigt wird. Die Partikel sind Agglomerate aus Quarz, Hämatit, Whitlockit, Stanfieldit, Feldspäten, Mischkristallen und amorpher Phase verschiedenster Zusammensetzung wie z.B. Si-Al-Ca-K-P-O. Die hier ausgewählten Partikel sind repräsentativ für die untersuchten Ascheproben.

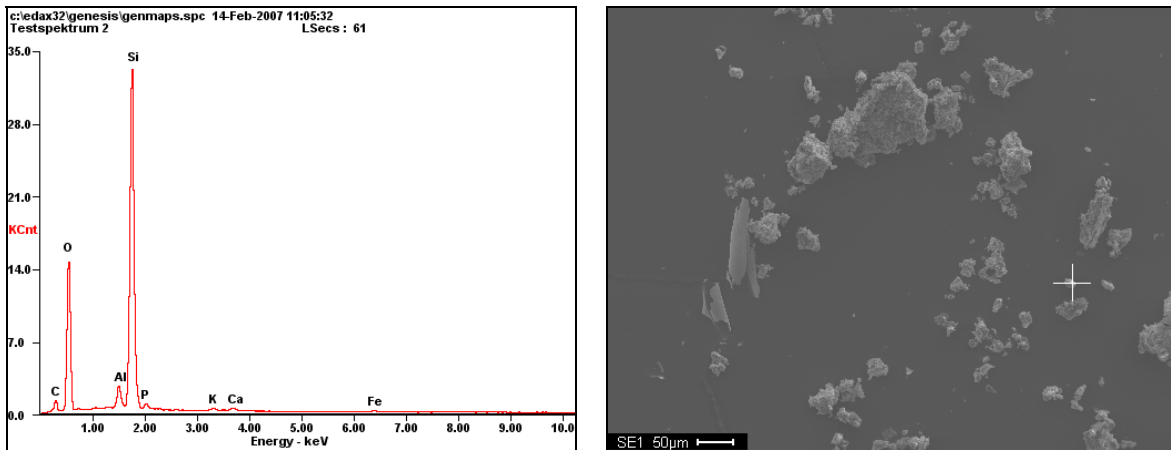


**Bild 4.7** EDX und REM Asche A1



**Bild 4.8** EDX und REM Asche A2

Außerdem wurden einige, nahezu reine Quarzpartikel in den Aschen gefunden (siehe Bild 4.9). Dies könnten Partikel des Bettmaterials aus der Wirbelschichtverbrennung sein. Die geringe Menge hat keinen relevanten Wert für eine Aufbereitung.



**Bild 4.9 EDX und REM Asche A3**

Die Schlussfolgerung aus den REM- und EDX-Untersuchungen ist, dass die Aufbereitung der unbehandelten Klärschlammaschen keine Möglichkeit bietet den Phosphor anzureichern. Der hohe Verwachsungsgrad der Phasen ist auf die Bildung der Aschepartikel bei der Verbrennung zurückzuführen. Durch das komplexe Zusammenspiel aus Zersetzung der ursprünglichen Mineralien, Bildung von Aerosolen, Bildung neuer Mineralien während der Verbrennung und Verschmelzung verschiedener mineralischer Komponenten ergibt sich ein Agglomerat verschiedener kristalliner, teilkristalliner und amorpher Phasen, die eine fast gleichmäßige Verteilung aller Elemente in allen Partikeln ergeben.

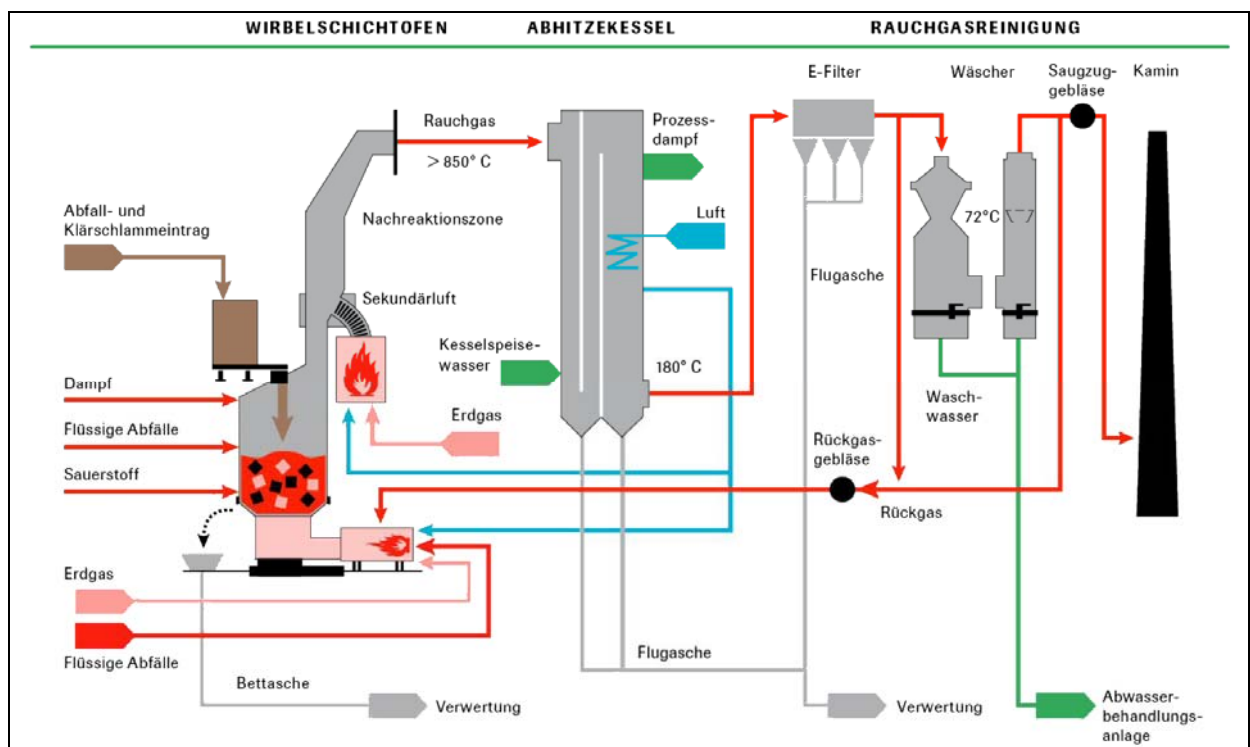
#### 4.2.3 Fazit

Die Versuche der Aufbereitung und die REM- und EDX-Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Anreicherung des Phosphorgehaltes durch mechanische und physikalische Aufbereitungsmethoden nicht möglich ist. Es müssen somit weitere Möglichkeiten der thermochemischen Nachbehandlung oder Einflussnahme im Verbrennungsprozess untersucht werden.

## 4.3 Versuchsreihe 1: Additivzugabe in die Klärschlammverbrennung

### 4.3.1 Einleitung

Die thermische Verwertung des Klärschlammes in Monoverbrennungsanlagen erfolgt in Deutschland zu 90% mit einem Wirbelschichtofen (HERMANN und GOLDAU, 2004). Generell bestehen die Monoverbrennungsanlagen aus einem Wirbelschichtofen mit Nachreaktionszone, einem Abhitzekessel und einer Rauchgasreinigungsanlage mit einem Elektrofilter und anschließender Nasswäsche. Die organischen Bestandteile des Klärschlammes werden bei Temperaturen zwischen 850°C und 900°C nahezu vollständig verbrannt. In Bild 4.10 ist exemplarisch ein Fließschema einer Verbrennungsstraße für eine Monoverbrennung von Klärschlamm dargestellt. Das Bild zeigt die Monoverbrennungsstraße der Firma Infraser GmbH & Co. Höchst KG, die für die Stadt Wiesbaden und die Firma Merck AG umgesetzt worden ist. Prinzipiell sind in Deutschland alle 15 Monoverbrennungsanlagen mit einem Wirbelschichtofen gleich aufgebaut. Unterschiede treten bei der Feinabstimmung verfahrenstechnischer Prozessparameter, konstruktiver Apparatedetails oder der Anordnung der Rauchgasreinigung auf.



**Bild 4.10** Fließschema Monoverbrennung von Klärschlamm (INFRASERV, 2009)

Der mit dem Klärschlamm aus dem Abwasserstrom entfernte Phosphor befindet sich nach der Schlammverbrennung vollständig in der Klärschlammasche. Bezogen auf die Kläranlagenzulaufkraft an Phosphor sind dies 85 bis 90%. Durch Laugung der Asche – beispielsweise mit Salzsäure – und der Extraktion von Eisen und Schwermetallen kann der Phosphor wieder in einer pflanzenverfügbaren Form und mit nur geringen anorganischen



Verunreinigungen ausgefällt werden (vgl. Kapitel 5.2.4 bzw. 5.3.3). Der Ansatz dieser Versuchsreihe ist die Verringerung des Mengenstroms an Klärschlammasche durch Einflussnahme in die Verbrennung. Durch Veränderung der Parameter und Beimischung von Additiven soll das Kristallwachstum der phosphorhaltigen Phasen gefördert werden. Die darauf folgende Zerkleinerung und mechanische Aufbereitung sollen einen geringeren Massenstrom mit einer höheren Phosphorkonzentration für den Laugungsprozess ergeben.

Zusätzlich werden der Einfluss der Temperaturvariation und der Zugabe verschiedener Additive in die Verbrennung auf das Verhalten der Schwermetalle beobachtet.

### 4.3.2 Versuchsaufbau- und durchführung

Die Durchführung der Versuche erfolgte sowohl statisch als auch dynamisch. Die statischen Versuche fanden in einem Muffelofen statt. Eine Wirbelschichtlaborapparatur wurde für die dynamischen Versuche aufgebaut.

Die Reaktionsgefäße für die statischen Versuche zur Verbrennung von Klärschlamm waren Quarztiegel. Für die Versuche wurde zunächst der Klärschlamm getrocknet. Das Verbrennungsgemisch, das aus Klärschlamm und Additiv besteht, wurde über 24 Stunden in einer Kugelmühle intensiv vermischt und in der Korngröße vereinheitlicht. Folgende Carbonate bzw. Oxide wurden in den statischen Verbrennungsversuchen als Additive eingesetzt:

- Calcium
- Magnesium
- Natrium
- Kalium

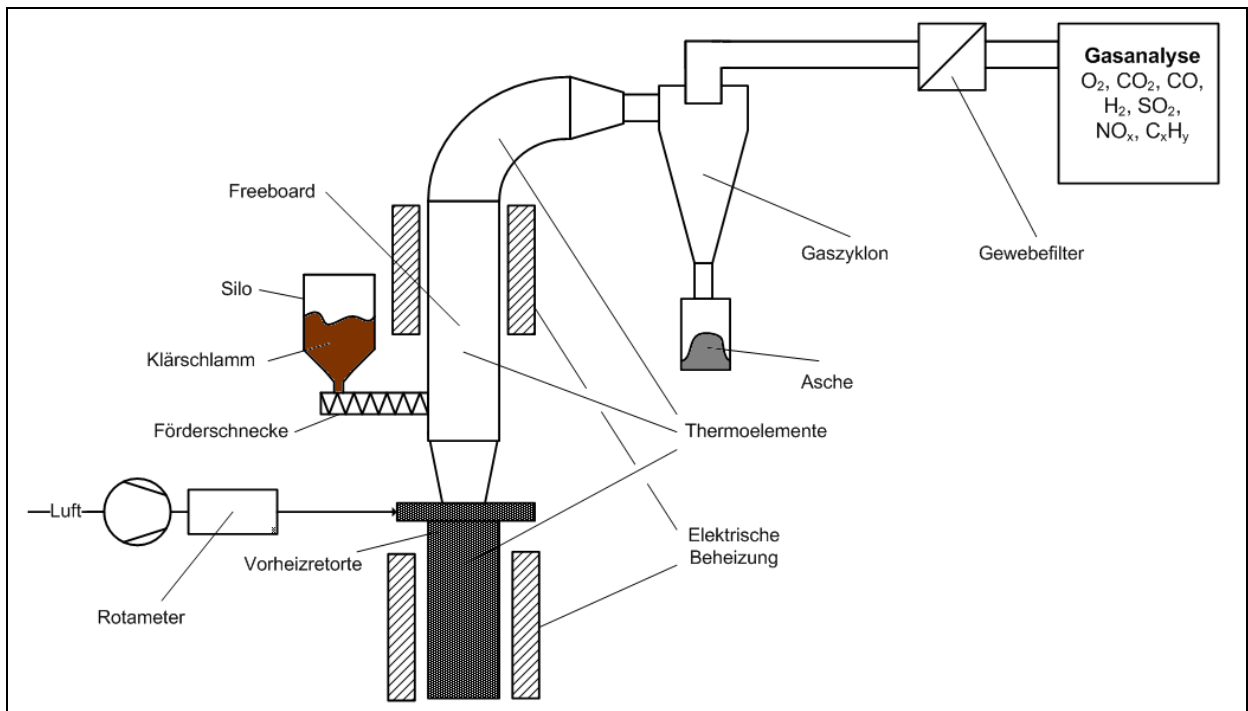
Der Einsatz des Verbrennungsgemisches erfolgte jeweils mit 20 g zum einen als lose Schüttung im Tiegel und zum anderem als Brikett. Für die Brikettverbrennung wurde das Verbrennungsgemisch vorher leicht mit Wasser befeuchtet und bei 50 MPa in einer Stempelpresse zum Brikett gepresst.

Die Verbrennung der losen Schüttung und der Briketts fand in einem Muffelofen bei Temperaturen zwischen 700°C und 1.100°C statt. Die Verweilzeit variierte zwischen einer halben Stunde und zwei Stunden. Ein weiterer Parameter für die Verbrennungsversuche ist die Korngröße. Der Trennschnitt des Verbrennungsgemisches nach der Kugelmühle liegt bei < 1 mm und zwischen 1 mm und 2,5 mm. Das Überkorn wird zur Kugelmühle zurückgeleitet.

Nach Abkühlung des Tiegels erfolgten die Bestimmung des Gewichtes und die Aufbereitung des festen Rückstands für die Analytik.

Die Durchführung der dynamischen Verbrennungsversuche erfolgt in einer für die Versuche errichteten Laborwirbelschichtanlage. Der Feststoffdurchsatz ist von 50 g/h bis 250 g/h

regulierbar. Das Kernstück der Anlage ist die Vorheizretorte mit einem darauf befestigten Wirbelschichtofen, der aus einem 850 mm langen Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 60 mm besteht. Eine Skizze der Laboranlage ist in Bild 4.11 dargestellt.



**Bild 4.11 Skizze der Laborwirbelschichtanlage**

Über ein Rotameter wird die Verbrennungsluft in die Vorheizretorte geleitet. Die elektrisch beheizte Retorte ist mit Aluminiumoxidkugeln gefüllt, um die Verweilzeit und die Wärmeübertragung zu erhöhen. Die elektrische Beheizung hat eine Leistung von 3,5 kW, so dass die Verbrennungsluft beim Eintritt in den Ofen eine Temperatur zwischen 400°C und 500°C erreicht. Der Anströmboden besteht aus Edelstahl und mündet über eine Erweiterung in den Freeboard der Wirbelschicht. Das Wirbelbettmaterial ist Quarzsand mit einer Körnung von 4,0 mm bis 8,0 mm. Das Freeboard der Wirbelschicht ist mit einer elektrischen Begleitbeheizung ausgerüstet, um für die Versuche eine Verbrennungstemperatur von 850°C bis 1.050°C zu gewährleisten. Eine niedrigere Temperatur als 850°C wird nicht untersucht, da bei den kurzen Verweilzeiten in der Wirbelschicht ansonsten keine vollständige Verbrennung der organischen Phase des Klärschlammes zu erreichen ist. Die Zufuhr des Klärschlammes in die Wirbelschicht erfolgt aus einem Vorratsbehälter über einen Schneckenförderer. Die Steuerung des Schneckenantriebs ermöglicht die Regelung einer Förderrate von 50 g/h bis 250 g/h. Die Beschickung erfolgt im unteren Drittel des Freeboards. Bei Temperaturen von >1.000°C kann es zu Versinterungen in der Wirbelschicht kommen, so dass hier die Untersuchungen bis 1.050°C begrenzt sind. Nach der Verbrennung verlässt die ausgebrannte Klärschlammasche die Wirbelschicht über den Rohrboden und gelangt zum Zyklon. Dort erfolgt die Separation der Klärschlammmasche vom Abgasstrom. Zusätzlich ist nach dem Zyklon ein Hochtemperaturgewebefilter eingesetzt, um

Partikel in der Korngrößenordnung kleiner 1  $\mu\text{m}$  aus dem Abgasstrom abzutrennen. Das gereinigte Abgas wird anschließend in einem Abgasanalysegerät 350-XL der Firma TESTO auf seine Gasbestandteile untersucht. Temperaturen werden in der Vorheizretorte, im Freeboard und im Rohrbogen aufgezeichnet.

Neben der Variation des Temperaturbereichs werden auch hier der Einfluss der Kornklasse sowie der Additive Calciumoxid und Magnesiumoxid untersucht.

Bei allen Versuchen wird die Luftzahl  $\lambda$  größer eins gewählt, um eine vollständige Verbrennung der organischen Bestandteile des Klärschlamm sicherzustellen. Untersuchungen im Bereich der Vergasung bei Luftzahlen von 0,4 bis 0,9 wurden im Projekt nicht untersucht, da die Versuche des Instituts für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen der Universität Stuttgart (KULL et al., 2006) zeigten, dass eine Vergasung keinen Einfluss auf den mineralischen Rückstand hat. Die dortigen Verbrennungsversuche in einer Wirbelschichtofenanlage wurden an verschiedenen zusammengesetzten Klärschlämmen bei Temperaturen zwischen 850°C und 950°C durchgeführt. Die vergasteten Klärschlammaschen wurden mit XRD-, EDX- und REM-Aufnahmen untersucht. Sie zeigten keinen Unterschied zu den Klärschlammaschen aus der Verbrennung (MAIER und SCHEFFKNECHT, 2007).

Der in den Verbrennungsversuchen eingesetzte Klärschlamm stammt aus einer kommunalen Kläranlage mit einer Ausbaugröße von ca. 500.000 EW. Der Klärschlamm wurde nach der Entnahme aus der Schlammentwässerung in den Trockenschränken des Labors bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In Tabelle 4.7 ist die Brennstoffanalyse des getrockneten Klärschlamm angegeben.

**Tabelle 4.7 Brennstoffanalyse des getrockneten Klärschlamm**

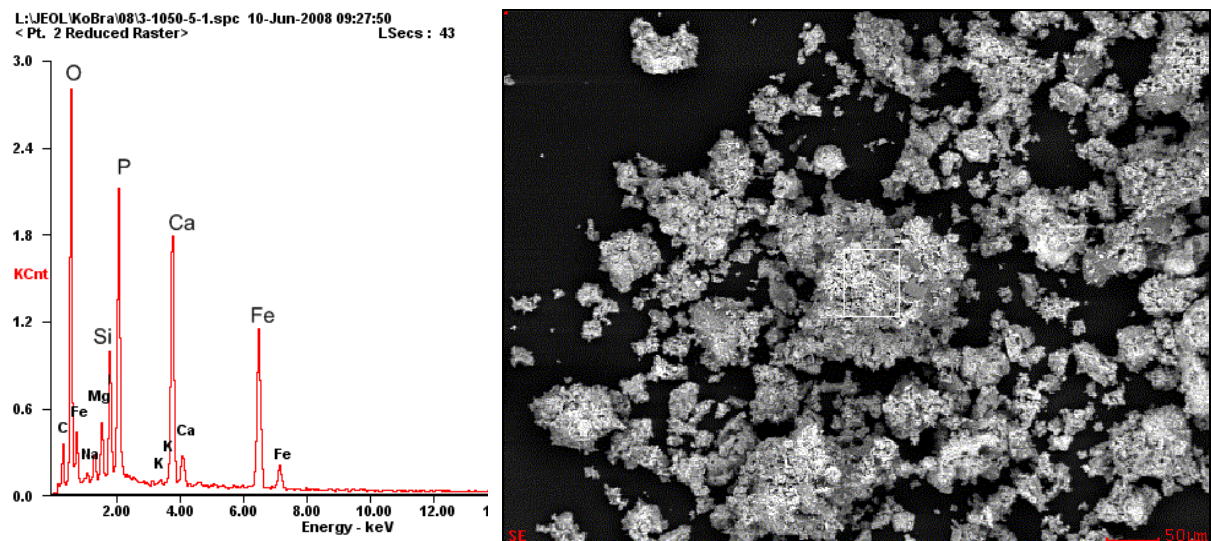
<b>Heizwert</b>	Brennwert	13.200	kJ/kg (wf)
	Heizwert	12.170	kJ/kg (wf)
<b>Immediatanalyse</b>	Aschegehalt	37,1	Gew.-% (wf)
	Flüchtige	34,4	Gew.-% (wf)
	Restkoks	28,5	Gew.-% (wf)
<b>Elementaranalyse</b>	Kohlenstoff	24,3	Gew.-% (wf)
	Wasserstoff	4,71	Gew.-% (wf)
	Stickstoff	4,36	Gew.-% (wf)
	Schwefel	1,13	Gew.-% (wf)
	Chlor	0,1	Gew.-% (wf)



### 4.3.3 Versuchsergebnisse und -auswertung

#### 4.3.3.1 Ergebnisse der statischen Versuche in der losen Schüttung

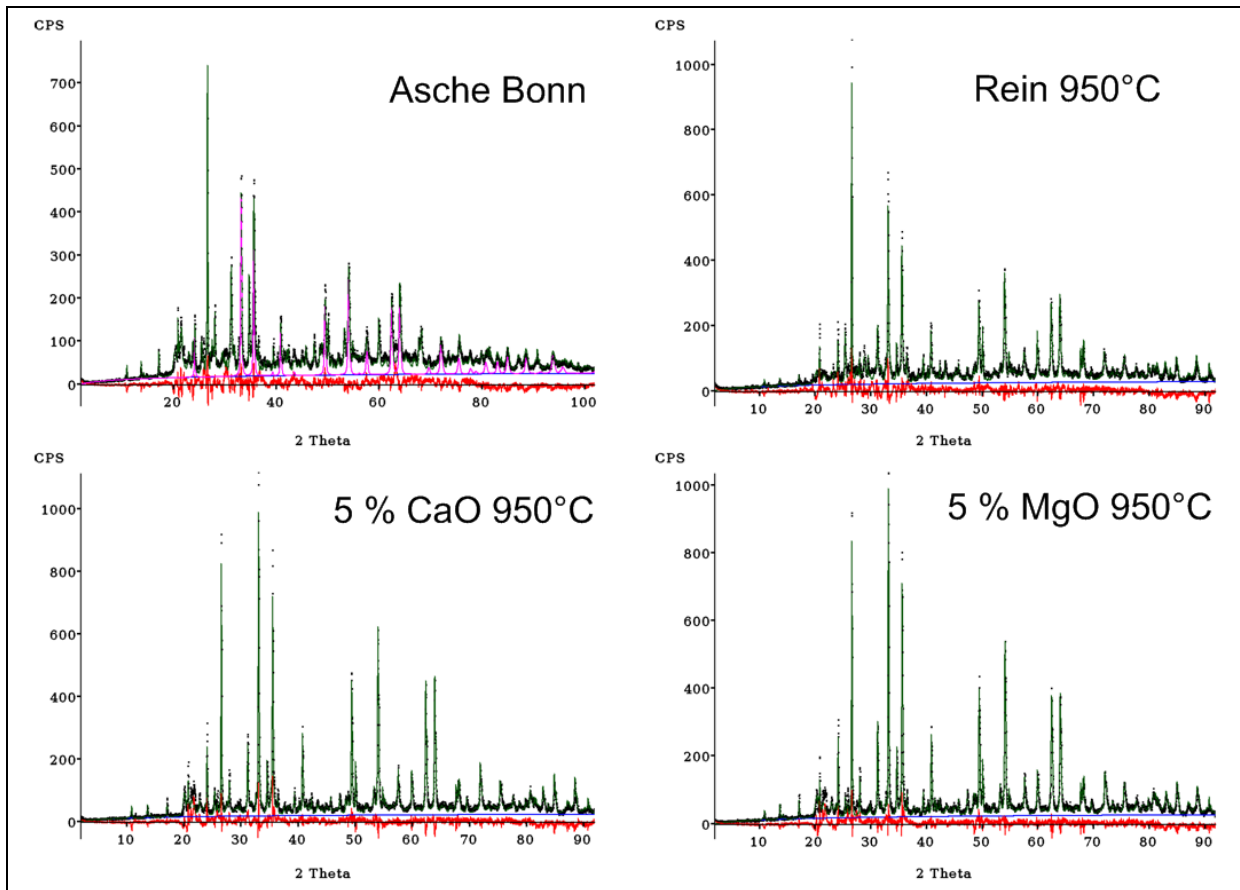
Das Auftreten einer reinen Phase mit Phosphorverbindungen oder ein erhöhtes Wachstum phosphorreicher Phasen konnte bei den Verbrennungsversuchen in der losen Schüttung mit reinem Klärschlamm und den Erdalkaliadditiven Calcium und Magnesium nicht beobachtet werden. In Bild 4.12 ist exemplarisch eine REM- und EDX-Aufnahme einer Klärschlamm- asche dargestellt, die bei der Verbrennung des Klärschlammes mit 5% Calciumoxid bei 950°C im Muffelofen entstand.



**Bild 4.12** REM- und EDX-Aufnahme der Klärschlamm- asche aus der Verbrennung in loser Schüttung (Calciumoxid; 950°C; 1 Stunde; 1 - 2,5 mm)

Deutlich ist in der REM-Aufnahme zu erkennen, dass verschiedenste Partikel miteinander gesintert sind und Partikelagglomerate verschiedenster Größe gebildet haben. Die Elementarzusammensetzung zeigt die EDX-Aufnahme eines Ausschnittes eines Partikels in Bild 4.12. Es treten erneut, wie bei der Referenzasche, alle Hauptelemente in einem Partikel auf (siehe Bild 4.7 und Bild 4.8).

Die qualitative XRD-Analyse in Bild 4.13 zeigt, dass im Vergleich zur Referenzasche kaum eine Phasenveränderung und keine Phasenneubildung bei den Klärschlamm- aschen auftreten.



**Bild 4.13 XRD-Aufnahmen der Klärschlammasche aus der Verbrennung in loser Schüttung verschiedener Einsätze**

Auch die quantitative Auswertung der Klärschlammaschen A, des verbrannten Klärschlammes (KS) der kommunalen Kläranlage und der vor Verbrennung mit Calciumoxid bzw. Magnesiumoxid versetzten Klärschlamm unterstreichen die geringe Differenz der Phasenbildung. In Tabelle 4.8 sind die Phasenanteile in Abhängigkeit der Behandlungstemperaturen der oben genannten Klärschlammaschen dargestellt.

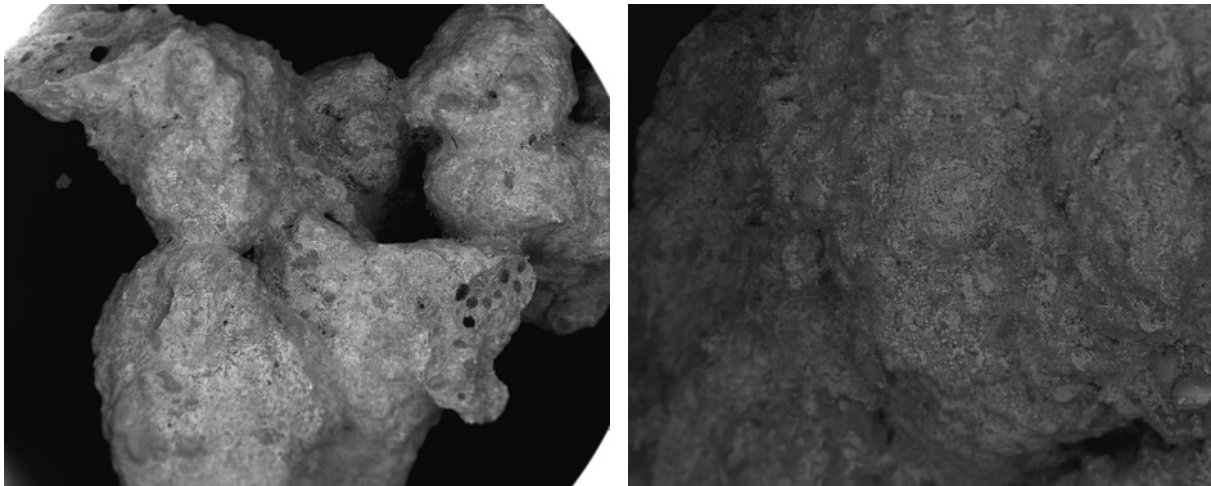
**Tabelle 4.8 Phasenanteile (in Gew.-%) von Klärschlammaschen aus der Verbrennung in loser Schüttung (1 Stunde; 1 - 2,5 mm)**

Parameter	-	rein	rein	rein	5% Ca	5% Ca	5% Ca
Klärschlamm(asche)	Asche A	KS	KS	KS	KS	KS	KS
Verbrennungstemp.	-	850°C	950°C	1.050°C	850°C	950°C	1.050°C
Quarz	16,6	19,0	15,4	13,7	19,8	16,5	15,3
Tridymit	16,9	14,3	18,0	17,1	13,9	19,5	18,1
Hämatit	27,5	28,6	29,8	27,8	27,2	30,5	30,0
Whitlockit	22,6	15,3	18,0	17,1	20,1	21,3	22,6
Feldspäte	11,5	9,4	0	0	9,5	7,6	8,0
Anhydrit	3,6	2,6	1,9	0	4,3	2,5	1,8

Außer der Zersetzung des Anhydrits und der Umwandlung des Quarzes zu Tridymit bei steigenden Verbrennungstemperaturen sind keine entscheidenden Phasenänderungen zu beobachten. Bei Verbrennungstemperaturen von 950°C und 1.050°C sind bei gleichzeitiger Erhöhung der Whitlockit- und Tridymitphase eine Abnahme der Quarzanteile und die Auflösung der Feldspäte zu verzeichnen. Bei Zugabe von Calciumadditiven oder Magnesiumadditiven (hier nicht dargestellt) konnten die Phasen der Feldspäte und des Whitlockit stabilisiert werden; der Quarz wandelte sich nur in die Siliciumoxid-Modifikation Tridymit um. Diese Veränderungen sind jedoch ohne nutzbaren Wert für die Aufbereitung und Gewinnung einer phosphorreichen Phase.

Bei den Versuchen mit den Erdalkaliadditiven Calcium und Magnesium brachte jegliche Änderung der Parameter (Korngröße, Temperatur, Verweilzeit) weder reine Phasen mit Phosphorverbindungen noch ein erhöhtes Wachstum phosphorreicher Phasen hervor, um eine Anreicherung durch mechanische Aufbereitung zu erzielen.

Bei den Versuchen mit den Alkaliadditiven Natrium und Kalium war bei 850°C zu beobachten, dass die Aschen Schmelzagglomerate bildeten. Kalium und Natrium sind in der Glas- und Keramikindustrie als Flussmittel bekannt und werden zur Schmelzpunktniedrigung eingesetzt (SALMANG und SCHOLZE, 2007b). Bild 4.14 zeigt zwei REM-Aufnahmen von Klärschlämmen, die jeweils mit 5% Natriumcarbonat und 5% Kaliumcarbonat versetzt und bei 850°C und einer Verweilzeit von einer Stunde verbrannt wurden. Deutlich sind die Versinterungen der Partikel und die Bildung der amorphen Phase zu erkennen, so dass in den Rückstreuelektronenbildern keine Phasenunterschiede mehr erkennbar sind.



**Bild 4.14** REM-Aufnahmen von Klärschlammaschen mit 5% Additiv Kaliumcarbonat (links) und Natriumcarbonat (rechts)

Unterschiede konnten in der quantitativen Auswertung der XRD-Analysen ausfindig gemacht werden. Tabelle 4.9 zeigt die Phasenzusammensetzungen bei der Klärschlammverbrennung mit Kaliumcarbonat und verschiedenen Parametereinstellungen.

**Tabelle 4.9** Phasenanteile (in Gew.-%) von Klärschlammaschen aus der Verbrennung in loser Schüttung mit Kaliumcarbonat (Verweilzeit 1 Stunde)

Parameter	5% K	5% K	5% K	10% K	10% K	5% K
Korngröße	< 1 mm	< 1 mm	< 1 mm	< 1 mm	1-2,5 mm	1-2,5 mm
Verbrennungstemp.	850°C	950°C	1.050°C	1.050	1.050°C	1.050°C
Quarz	14,0	13,5	12,5	12,8	14,8	14,0
Tridymit	6,5	6,2	6,3	6,5	6,6	7,1
Hämatit	27,0	28,0	27,2	27,2	30,3	28,6
Whitlockit	17,9	18,9	19,4	18,3	22,5	19,9
Plagioklas	27,1	27,5	26,4	0	0	23,8
Leucit	0	0	0	27,8	23,3	0

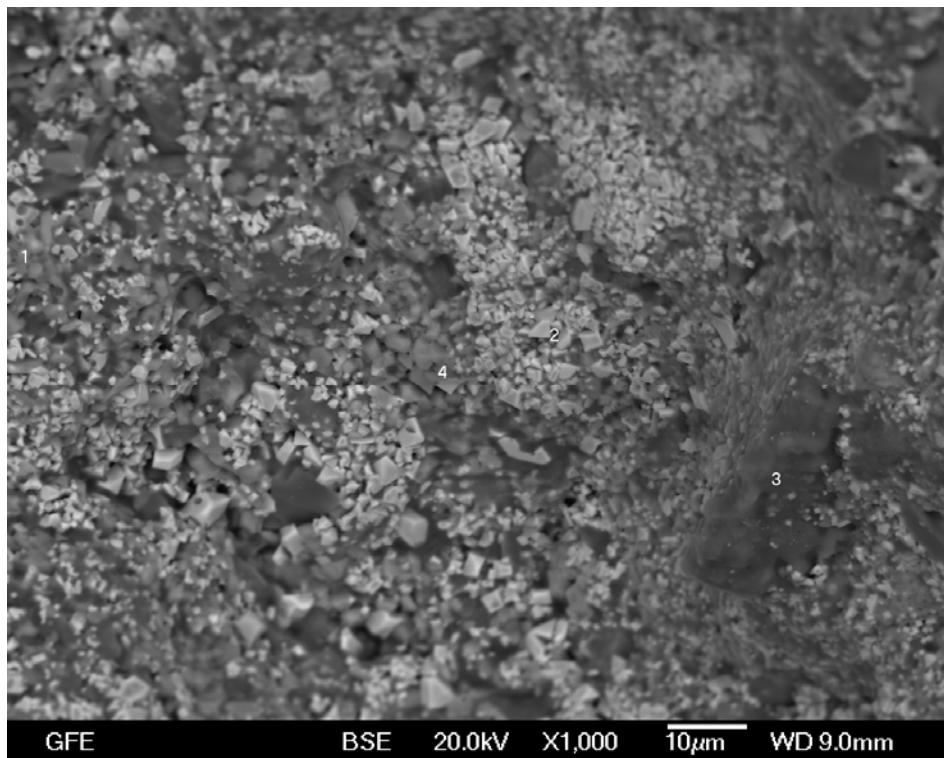
Im Gegensatz zur reinen Klärschlammverbrennung und Zusätzen von Erdalkaliadditiven war bei der Zugabe von Kalium- oder Natriumcarbonat schon bei 850°C kein Anhydrit mehr nachzuweisen. Aus der Biomasseverbrennungstechnik ist bekannt, dass Alkalimetalle durch die Sulfatbindung bei relativ niedrigen Verbrennungstemperaturen über die Gasphase aus dem Verbrennungsraum emittieren (OBERNBERGER, 1998).

Beim Kaliumadditiv und Natriumadditiv (hier nicht dargestellt) waren bei den Aschen die Anteile der Phasen von Quarz, Hämatit und Whitlockit stabil und zeigten keine Veränderung



bei der Variation der Parameter. Jedoch bildeten sich deutlich mehr Feldspäte aus, speziell Plagioklas, Leucit (bei 10% Kaliumzugabe) und Albit (bei Natriumzugabe). Die erhöhte Bildung der Feldspäte bedingte einen höheren Einschluss von Silicium, was auch an den niedrigen Anteilen des Tridymits im Vergleich zu Aschen aus der reinen Verbrennung oder bei Zusätzen von Erdalkaliadditiven zu erkennen war. Bei Zusätzen von 5% Kalium- oder Natriumadditiv war die Plagioklasphase deutlich ausgeprägt. Erst bei Zusätzen von 10% bildete sich bei Kaliumadditiven Leucit und bei Natriumadditiven Albit aus.

Die Erniedrigung des Schmelzpunktes durch die Alkalizusätze führte zur Amorphisierung und Versinterung der kristallinen Phasen, welche im Mikrobereich liegen und in Tabelle 4.9 aufgezeigt werden. Die Versinterung und die Amorphisierung der kristallinen Phasen aus der rechten REM-Aufnahme aus Bild 4.14 sind in einer vergrößerten mikroskopischen Aufnahme in Bild 4.15 dargestellt. Die im Rückstreuелеktronenbild sichtbaren, reinen Phasen im Mikrobereich ermöglichen keine Aufbereitung und Trennung einer Phase aus dem glasartigen Verbund.

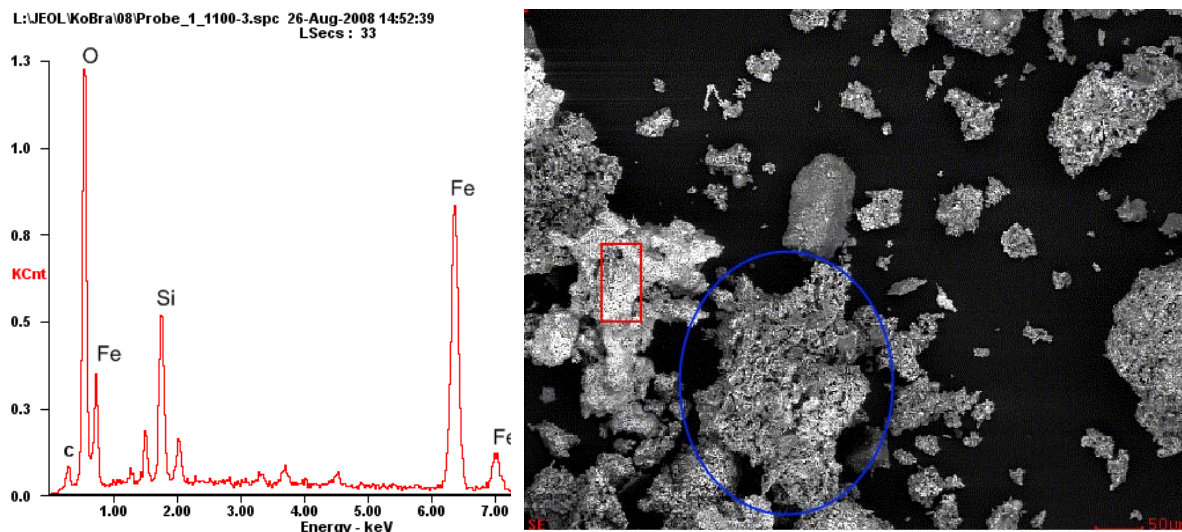


**Bild 4.15** Vergrößerte Aufnahme einer Klärschlammasche aus der Verbrennung mit einem Natriumadditiv

#### 4.3.3.2 Ergebnisse der statischen Versuche in der brikkettierten Form

Bei den Versuchen mit brikketiertem Klärschlamm konnten generell keine Unterschiede zur losen Verbrennung festgestellt werden. Die Versinterung war bei Alkalizusätzen in der Brikettverbrennung schon ab 850°C zu beobachten. Auch bei der quantitativen Auswertung der XRD-Analyse waren kaum Unterschiede festzustellen. Bei Zusätzen von Calciumverbindungen trat die Versinterung erst bei Temperaturen ab 1.000°C ein. Bei reiner Klärschlammverbrennung und bei Zusätzen von Magnesiumverbindungen trat die Versinterung bis zu einer Temperatur von 1.100°C nicht ein.

Auffällig waren bei der reinen Klärschlammverbrennung und beim Zusatz von Magnesiumverbindungen Ausscheidungen in Form von Eisensilikaten. Das Bild 4.16 zeigt eine REM- und EDX-Aufnahme der Asche eines Klärschlammbricketts, welche bei 1.100°C mit 5% Magnesiumoxid verbrannt wurde. Die Eisensilikatphase hat im Rückstreuungselektronenbild eine etwas metallische Erscheinung (rotes Viereck in Bild 4.16), die auf eine Verschlackung der Phase hindeutet. Wie der blaue Kreis in Bild 4.16 kennzeichnet, bildeten die typischen Agglomerate verschiedener Phasen – mit der bekannten Zusammensetzung wie bei der Referenzasche A – den Hauptanteil der Partikel.



**Bild 4.16 REM- und EDX-Aufnahme Verbrennungsasche aus der Brikettverbrennung (5% Magnesiumoxid; 1.100°C; 1 Stunde)**

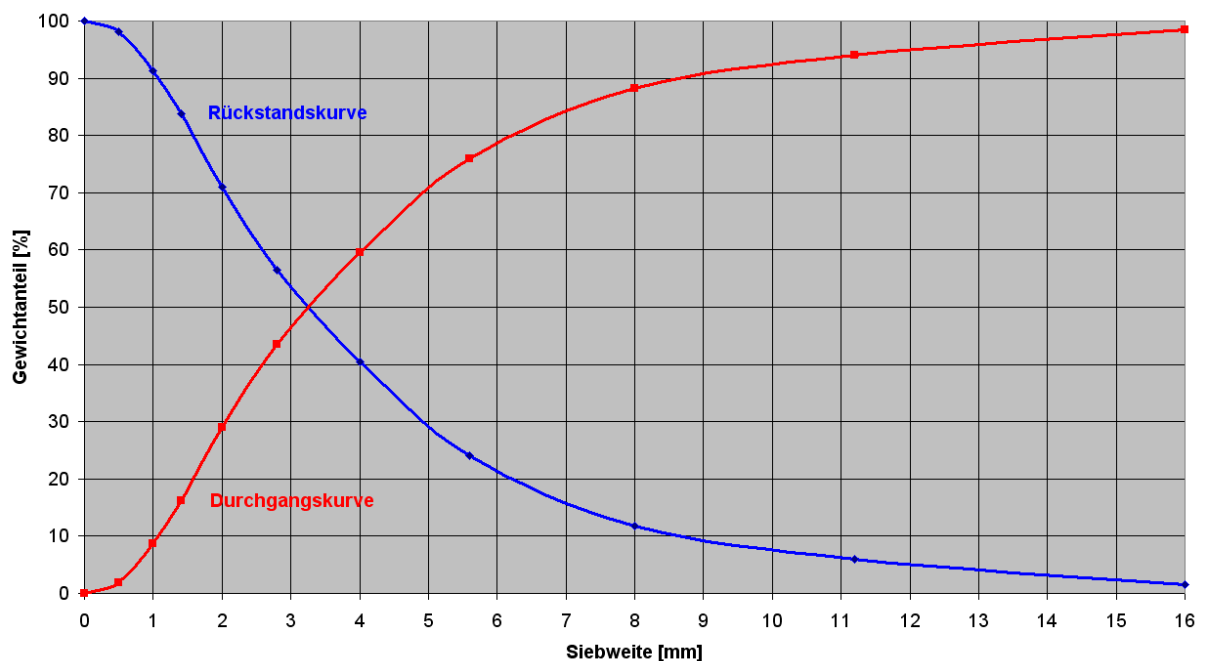
Die aufgetretene Menge an Eisensilikaten war allerdings so gering, dass keine Aufbereitung erfolgte. Weitere Untersuchungen zur Erreichung eines höheren Anteils an Eisensilikaten wurden nicht unternommen. Diese Verschlackungen stellen für die Laboruntersuchungen im Muffelofen kein Problem dar, sind jedoch in einer technischen Anlage nicht zu vertreten.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die statischen Verbrennungsversuche in ihrer losen oder brikketierten Form und die Variation verschiedener Parameter keine reine Phosphorverbindung in der Asche oder eine phosphorangereichere Phase erzeugen konnten, die einer mechanischen Aufbereitung zu unterziehen wäre.

#### 4.3.3.3 Ergebnisse der dynamischen Versuche in der Wirbelschicht

Aus der Erfahrung der statischen Verbrennungsversuche wurden für die Wirbelschicht keine Alkaliverbindungen eingesetzt, da eine Verschlackung schon bei 850°C zu erwarten ist. Als Additive dienen in der Wirbelschichtverbrennung ausschließlich Magnesium- und Calciumoxid.

Die erste Untersuchungsreihe zielt daraufhin, das Kornspektrum des getrockneten Klärschlammes in verschiedenen Kornklassen zu separieren und einzeln zu untersuchen. Zum einen wird der Phosphorgehalt der einzelnen Kornklassen analysiert, um phosphorarme Phasen identifizieren und aus der Klärschlammverbrennung fernhalten zu können. Zum anderen werden die einzelnen Kornklassen jeweils alleine in der Wirbelschicht verbrannt, um die Bildung oder Veränderung von phosphorhaltigen Phasen in Abhängigkeit von der eingesetzten Korngröße zu untersuchen. Die Siebanalyse des Klärschlammes zeigt Bild 4.17.



**Bild 4.17 Siebanalyse des getrockneten Klärschlammes**

Für die Verbrennungsversuche wurde der Klärschlamm in vier Kornklassen aufgeteilt, so dass jede Kornklasse ca. 25% des Anteils an der Massenverteilung besitzt. Die Kornklassen werden wie folgt eingeteilt:

- 0 - 1,5 mm
- 1,5 - 3,0 mm
- 3,0 - 6,0 mm
- 6,0 - 12,0 mm

Eine Vorzerkleinerung der beiden letzten Kornklassen war vor dem Einsatz notwendig, um eine Förderung mit Schnecke und eine Fluidisation in der Wirbelschicht zu ermöglichen.

Vor der Analyse des Phosphorgehalts wurden die Kornklassen nochmals halbiert. Tabelle 4.10 zeigt die Phosphorkonzentrationen der jeweiligen Kornklassen.

**Tabelle 4.10 Phosphorkonzentrationen in verschiedenen Kornklassen des getrockneten Klärschlammes**

Kornklasse [mm]	P <sub>ges</sub> [g/kg]
0 - 0,75	26
0,75 - 1,5	27
1,5 - 2,3	28
2,3 - 3,0	25
3,0 - 4,5	28
4,5 - 6,0	30
6,0 - 9,0	30
9,0 - 12,0	29

Keine Kornklasse des getrockneten Schlammes kann für die Phosphorrückgewinnung unberücksichtigt bleiben. Somit müssen alle Kornklassen der Verbrennung zugeführt werden. Die Verbrennung der vier Kornklassen wird bei einer Verbrennungstemperatur von 950°C durchgeführt. Es werden keine Additive bei der Versuchsreihe eingesetzt.

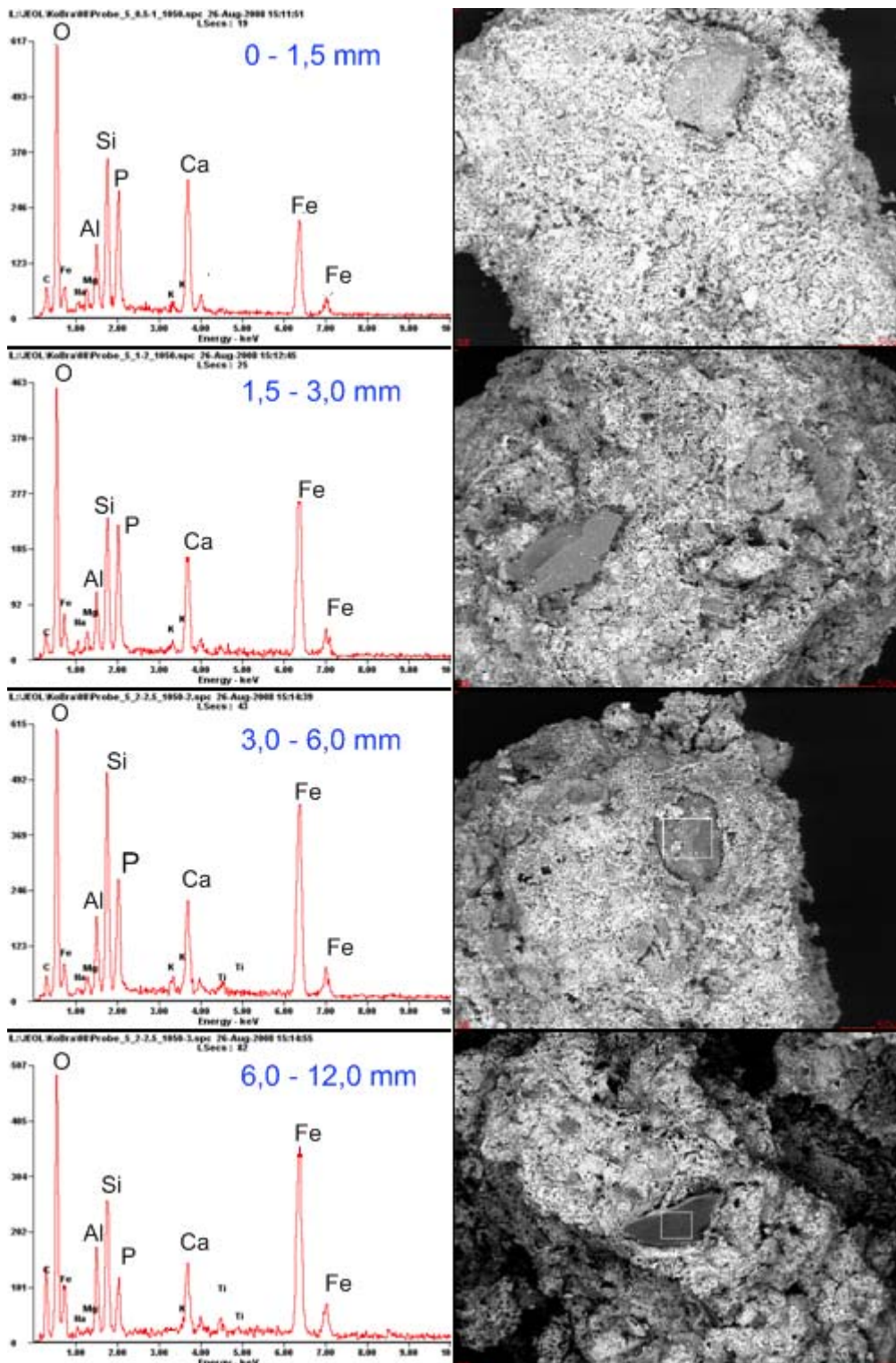
Die quantitative Auswertung der Versuchsreihe ist in Tabelle 4.11 dargestellt. Die XRD-Analysenauswertung zeigt, dass der Phosphor hauptsächlich in der Whitlockitphase nach der Verbrennung auftritt und das unabhängig von der vorher eingesetzten Korngröße.

**Tabelle 4.11 Phasenanteile von Klärschlammaschen aus der Verbrennung in der Wirbelschicht in Abhängigkeit der eingesetzten Korngröße**

Korngröße	0-1,5 mm	1,5-3,0 mm	3,0-6,0 mm	6,0-12,0 mm
Quarz [Gew.-%]	16,0	17,5	16,5	18,8
Tridymit [Gew.-%]	14,8	15,2	16,3	13,8
Hämatit [Gew.-%]	27,0	28,0	27,2	27,2
Whitlockit [Gew.-%]	19,9	20,9	21,4	20,3
Feldspäte [Gew.-%]	12,2	11,2	11,7	12,3
Anhydrit [Gew.-%]	1,8	2,2	1,7	2,1



Um zu bestimmen, wie die Phasen nach der Verbrennung in der Asche vorliegen, sind die Aschen der vier Fraktionen mittels REM-Mikroskopie und EDX-Analyse untersucht worden. Die mikroskopische Auswertung ist in Bild 4.18 dargestellt.



**Bild 4.18** REM- und EDX-Aufnahmen von Klärschlammaschen nach der Verbrennung verschiedener eingesetzter Korngrößen des getrockneten Klärschlammes

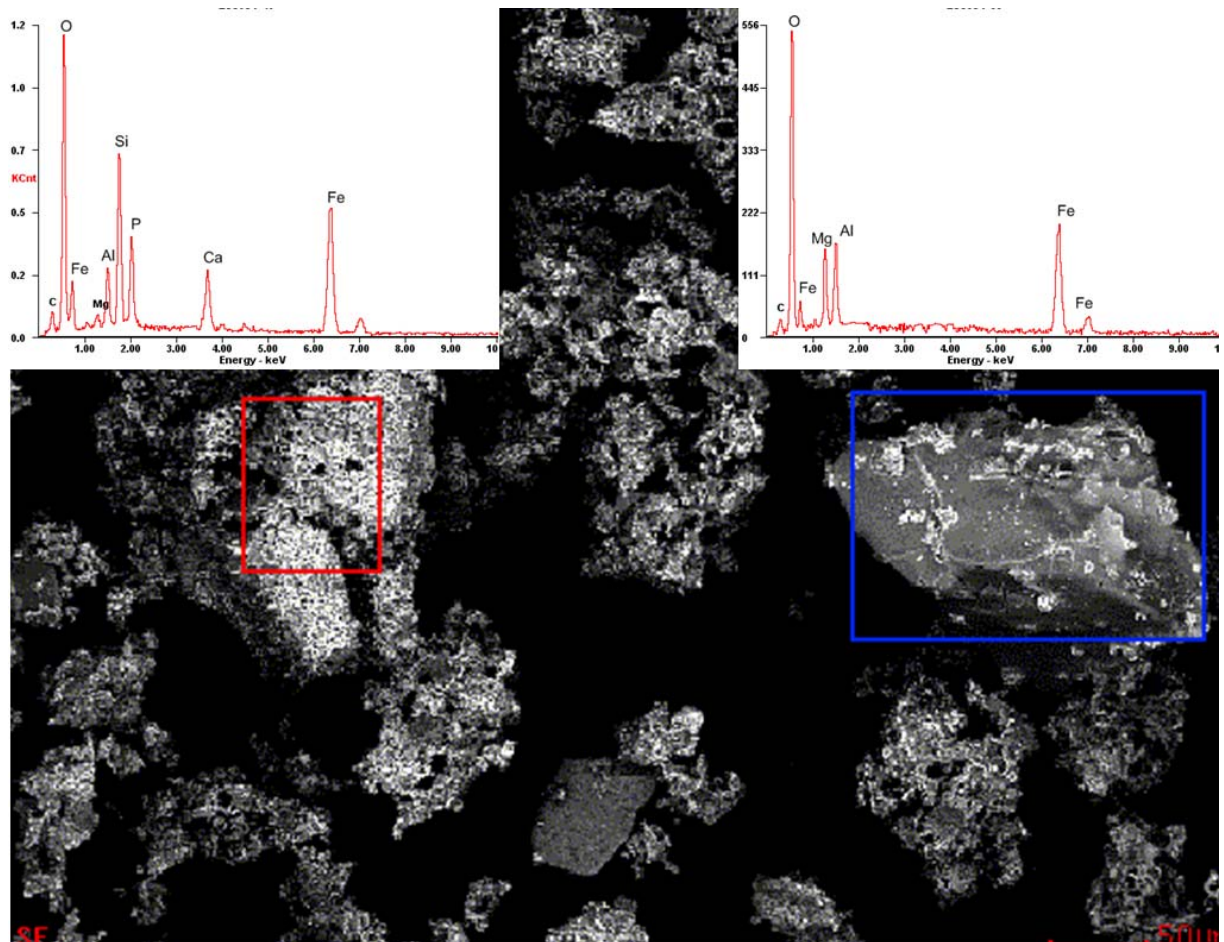
Bild 4.18 zeigt eindeutig, dass die bekannten Agglomerate unabhängig von der Kornklasse verschiedener Phasen mit der bekannten Elementarverteilung auftreten. Nur vereinzelte Quarzpartikel, die im Rückstreuелеktronenbild dunkel erscheinen, waren als reine Phase zu detektieren. Diese stammen jedoch aus dem Wirbelbettmaterial. Durch weitere mikroskopische Auswertungen konnten keine reinen oder phosphorangereicherten Phasen identifiziert werden.

Für die weiteren Verbrennungsversuche wurde die Korngröße nicht berücksichtigt. Nach der Zerkleinerung des getrockneten Klärschlammes auf  $< 3,0$  mm erfolgte die direkte Zufuhr in die Wirbelschicht.

In den weiteren Versuchen wird der getrocknete Klärschlamm rein und mit Calcium- und Magnesium-Additiven bei drei verschiedenen Temperaturen verbrannt. Die Versuchstemperaturen sind  $850^{\circ}\text{C}$ ,  $950^{\circ}\text{C}$  und  $1.050^{\circ}\text{C}$ . Die Additive werden mit dem Klärschlamm in einem Intensivmischer vermischt und anschließend in das Schneckensilo (Bild 4.11) gegeben. Die Additivmengen betragen 5% und 10%.

Bei allen Ascherückständen aus der Wirbelschichtverbrennung konnte hauptsächlich Whitlockit als phosphorhaltige Phase festgestellt werden. Die qualitative Auswertung ergab, dass sich wie bei den statischen Untersuchungen, außer bei der Zugabe von Magnesiumoxid, keine anderen Phasen gebildet haben. Bei der Wirbelschichtverbrennung mit Magnesiumoxid konnte eine Magnesium-Aluminium-Eisen-Phase mit Hilfe der XRD-Analyse ermittelt werden. Diese Beobachtung deckt sich mit den Untersuchungen von PETTERSSON et al. (2008). Die quantitative Auswertung zeigte kaum Veränderungen in der Zusammensetzung der Phasen im Vergleich zu den statischen Versuchen.

Exemplarisch zeigt das Bild 4.19 eine mikroskopische Aufnahme einer Klärschlammmasche aus der Wirbelschichtverbrennung bei  $900^{\circ}\text{C}$  mit 5% Magnesiumoxid als Additiv.



**Bild 4.19** REM- und EDX-Aufnahme Klärschlamm-Asche Wirbelschicht (5% MgO; 900°C)

Das im roten Bereich dargestellte Partikel zeigt die bekannte Elementarverteilung, die schon bei der Referenzasche zu beobachten war. Im blauen Bereich befindet sich ein Partikel der Magnesium-Aluminium-Eisen-Phase, das bei der Verbrennung mit Magnesiumoxid aufgetreten ist. Die aufgetretene Menge dieser Phase ist in reiner Form so gering, dass eine Aufbereitung nicht in Betracht zu ziehen ist.

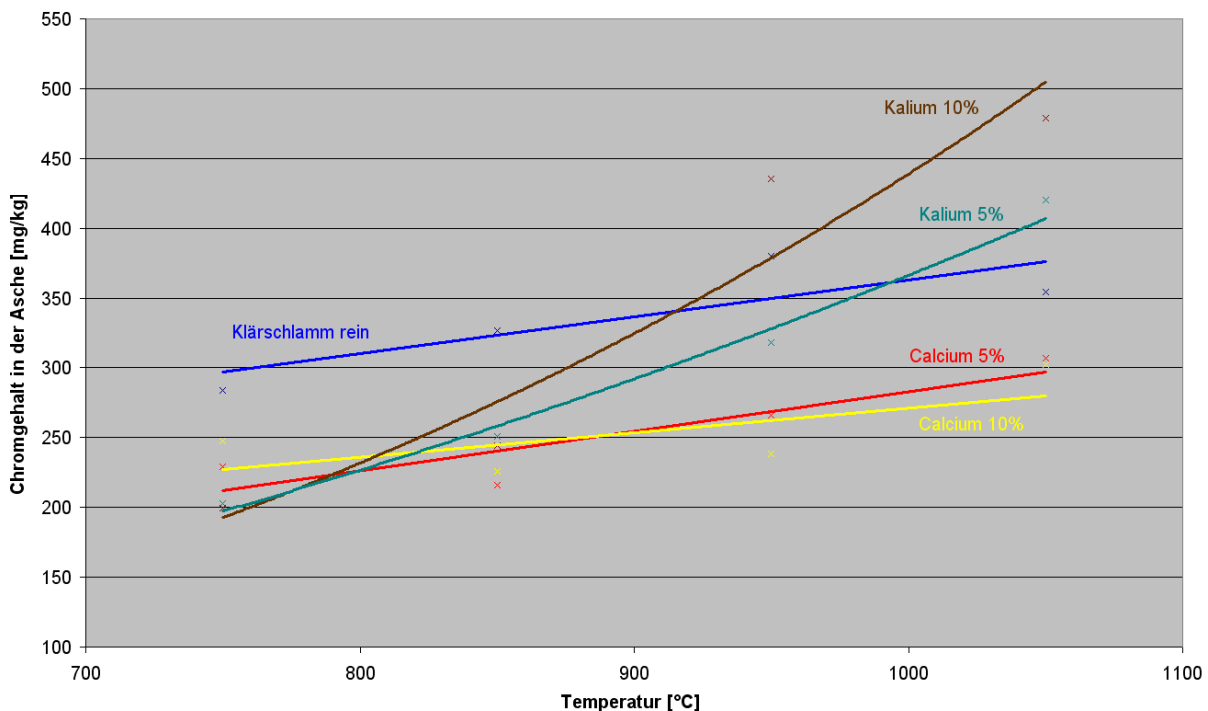
Die Versuche in der Wirbelschicht ergaben, dass die Variation der Verbrennungstemperatur, der Korngröße und der Zugabe von Additiven nicht dazu führen, eine reine Phosphorverbindung in der Asche oder eine mit Phosphor angereicherte Phase zu erzeugen.

#### 4.3.3.4 Ergebnisse zur Schwermetallentfrachtung in der Wirbelschicht

Die Möglichkeit einer Schwermetallentfrachtung durch Variation der Temperatur und Zugabe von Additiven ist Gegenstand dieser Verbrennungsversuche. Dabei wird Klärschlamm ohne Additive bei verschiedenen Temperaturen in der Wirbelschicht verbrannt. Die Konzentrationen der Schwermetalle in den Aschen dieser Verbrennungsreihe wurden als Referenz für die Aschen aus der Verbrennung des Klärschlammes mit den Additiven genutzt.

Bei diesen Versuchen wird die Zugabe von Alkaliverbindungen mitbetrachtet, um ein besseres Verständnis über das Schwermetallverhalten zu bekommen. Die Verschlackung und Zerstörung der Wirbelschicht wird riskiert, da diese die letzten Versuchsreihen in der Wirbelschicht sind.

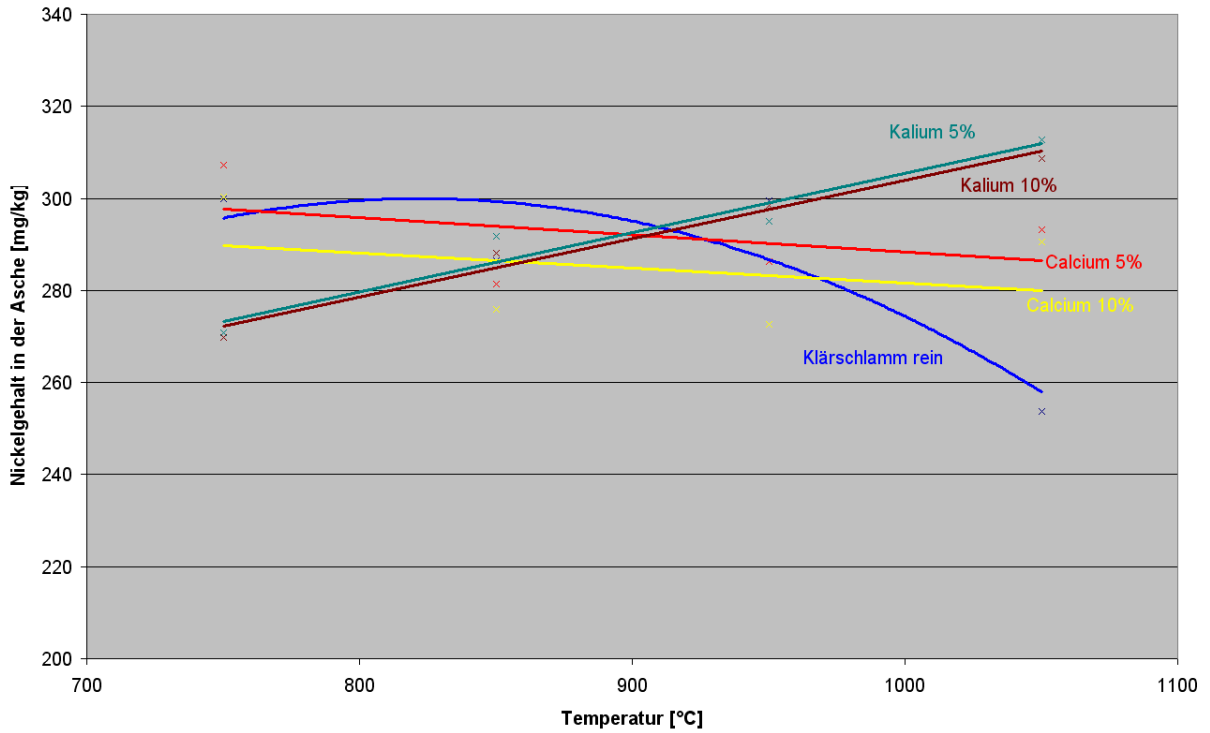
In Bild 4.20 und Bild 4.21 sind die Konzentrationen von Chrom bzw. Nickel in der Asche in Abhängigkeit von Verbrennungstemperatur, Additiv und Additivmenge aufgezeigt. Bei der Verbrennung des Klärschlammes ohne Zusätze steigt der Chromgehalt in der Asche bei Erhöhung der Verbrennungstemperatur an. Das gleiche Verhalten ist bei Zusätzen von Calcium zu beobachten, jedoch sind die Chromkonzentrationen um ca. 100 mg/kg niedriger. Zusätze von Alkalimetallen, wie hier mit Kalium gezeigt, erhöhen deutlich den Chromgehalt in der Asche. Dies hängt höchstwahrscheinlich mit der Erniedrigung des Erweichungspunktes der Asche zusammen und der Einbindung der Chromatverbindungen in der Schmelzphase.



**Bild 4.20 Chromgehalt in der Asche**

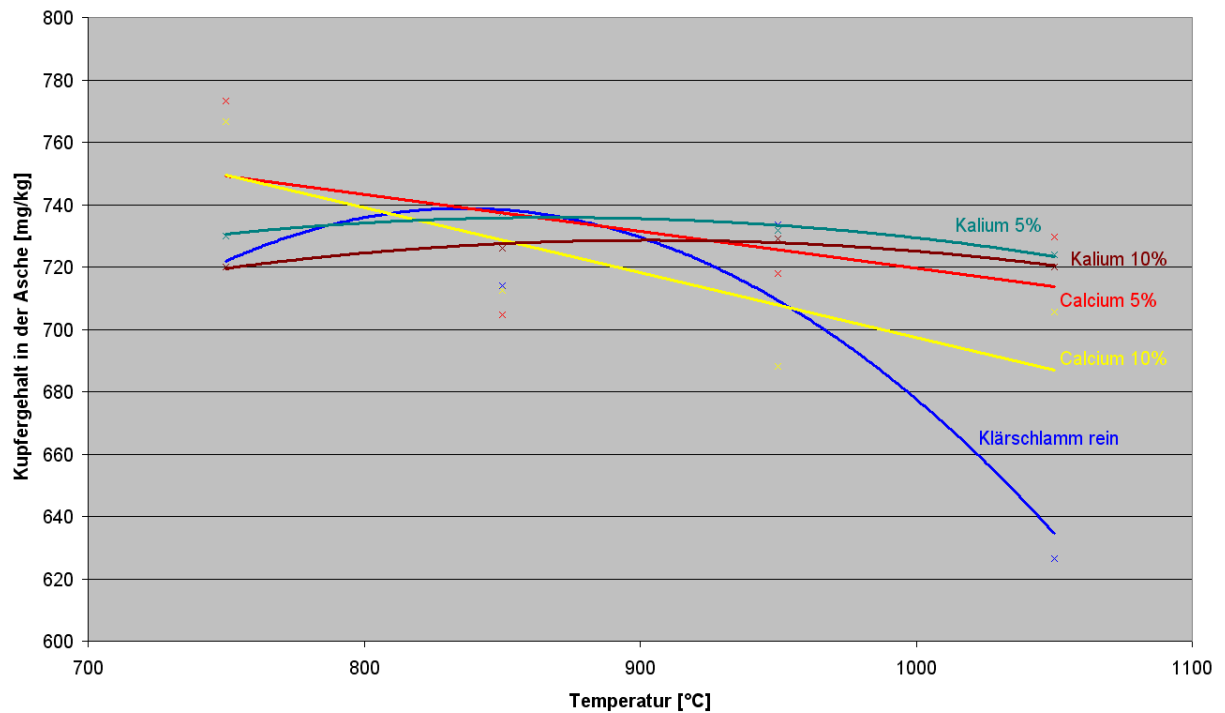
Bei der Verbrennung ohne Additive ist für Nickel eine Entfrachtung bei Temperaturen über 1.000°C zu beobachten. Durch Zugabe von Calcium werden die Nickelgehalte über 1.000°C in der Asche nahezu stabilisiert. Durch Zugabe von Kalium wird ebenfalls der Nickelgehalt in der Asche erhöht.





**Bild 4.21 Nickelgehalt in der Asche**

Bild 4.22 verdeutlicht das Verhalten von Kupfer. Kupfer zeigt bei Verbrennung reinen Klärschlamm eine Entfrachtung bei Verbrennungstemperaturen über 900°C. Durch Zugabe von Erdalkali- oder Alkaliverbindungen in die Verbrennung wird die Entfrachtung des Kupfers zu höheren Verbrennungstemperaturen verschoben.



**Bild 4.22 Kupfergehalt in der Asche**

Bei den Schwermetallen Zink, Mangan, Blei und Cadmium konnte keine Einflussnahme durch Temperaturvariation oder Zugabe von Alkali- oder Erdalkaliverbindungen beobachtet werden.

Zusammenfassend ist anzumerken, dass eine Entfrachtung von Schwermetallen aus der Asche durch Variation der Verbrennungstemperatur und durch Zugabe von Erdalkali- oder Alkaliverbindungen nicht in dem Maße möglich ist, dass eine Nutzung der Asche als Düngemittel nach der Düngemittelverordnung möglich wäre.

#### 4.3.4 Zusätzliche Verbrennungsversuche

Die parallel zu Versuchreihe 1 durchgeführten Calcinationsversuche in der Versuchreihe 2 (Kapitel 4.4) ergaben Erkenntnisse, die möglicherweise in die Verbrennung einfließen und einen Nutzen für den Laugungsprozess darstellen könnten.

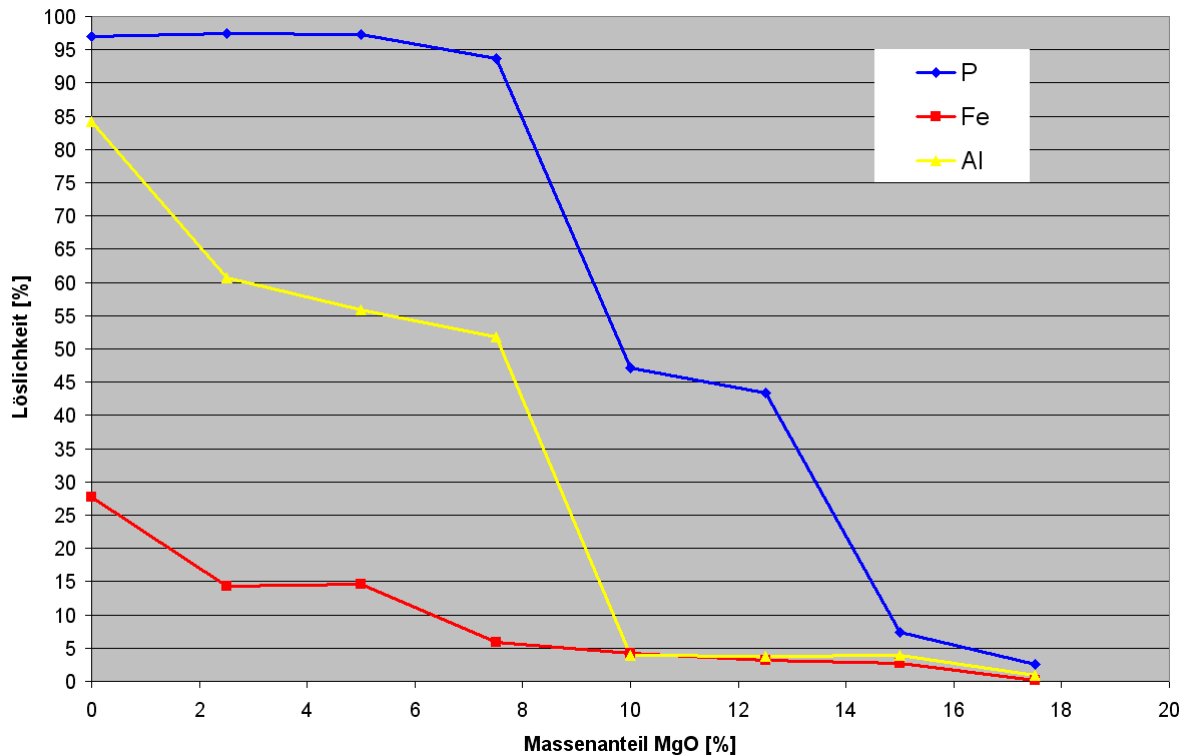
Die Betrachtung der direkten Einflussnahme auf die Verbrennung und deren Auswirkung auf die Aschebildung werden nicht vollzogen. In dieser Versuchsreihe wird die Einflussnahme auf die Verbrennung über die Auswirkung auf die Aschebildung hinweg auf den Effekt im Laugungsprozess betrachtet. Die Betrachtung richtet sich speziell auf die Löslichkeit der Elemente Aluminium und Eisen im Laugungsprozess.

Die Vermischung des getrockneten Klärschlammes mit verschiedenen Mengenanteilen an Magnesiumoxid erfolgt in einem Intensivmischer. Nach der Befeuchtung des Gemisches mit Wasser vollzieht sich die Kompaktierung einer 20 g-Portion bei 50 MPa in einer Brikettierpresse. In einem Muffelofen werden 100 g der Briketts mit einer Heizrate von 5 K/min auf 1.000°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur eine Stunde gehalten. Die abgekühlte Asche wird in der Schwingmühle für den sich anschließenden Laugungsprozess aufbereitet. Die Durchführung der Laugung, deren Prozessparameter auch hier verwendet wurden, ist in Kapitel 5.2.1 beschrieben.

Die Probenahme der aufbereiteten Asche erfolgt vor der Laugung und nach dem Laugungsprozess aus dem Filtrierrückstand. Die Auswertung der Elementaranalyse ergibt die Löslichkeit der Elemente Phosphor, Aluminium und Eisen.

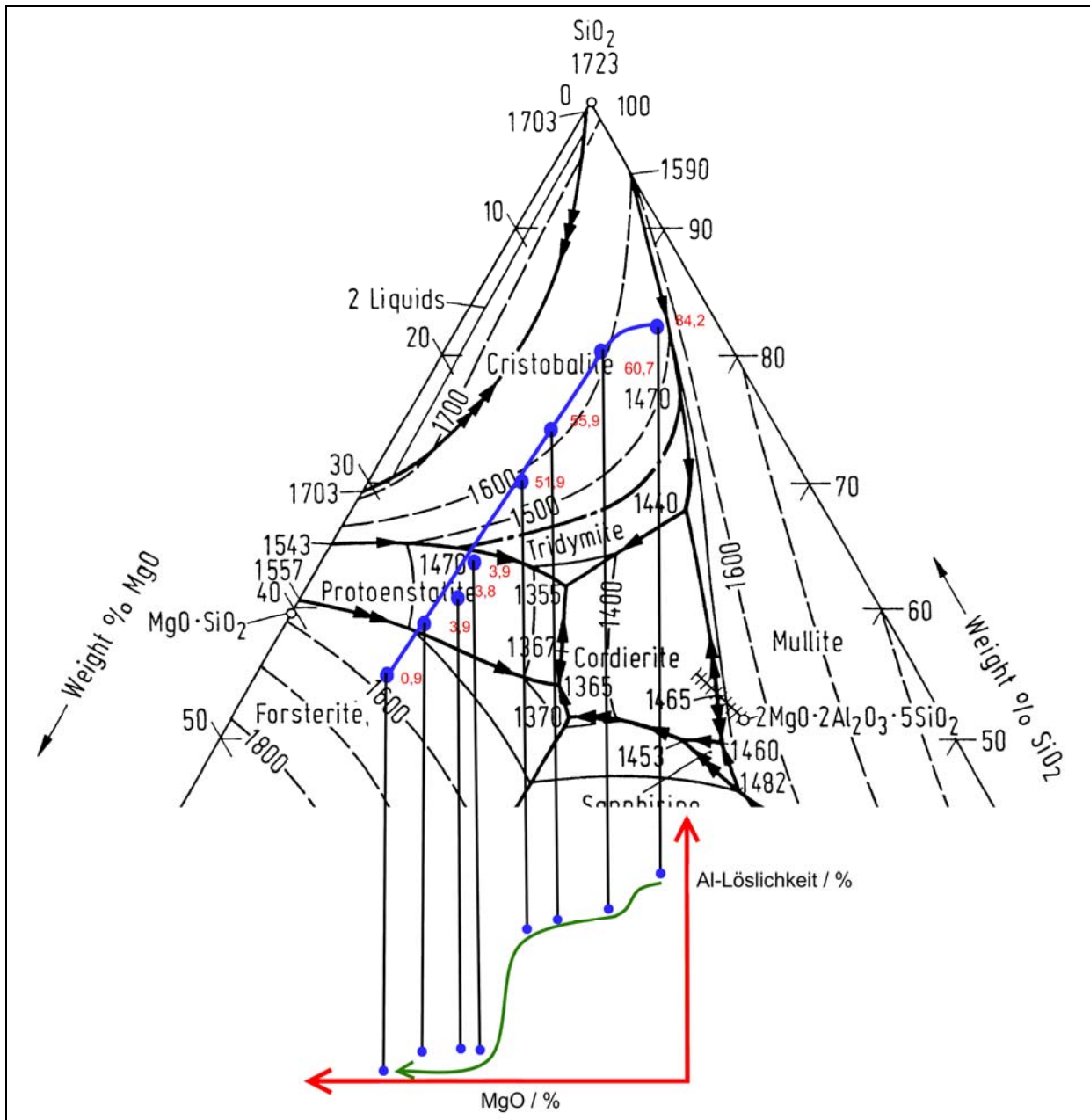
Die graphische Auswertung der Löslichkeit der drei Elemente in Bild 4.23 zeigt, wie sehr sich die Löslichkeit von Phosphor, Aluminium und Eisen in Salzsäure bereits bei der Variation eines Parameters verändert. Die Abnahme der Löslichkeit der Elemente Eisen und Aluminium mit zunehmendem Gehalt an Magnesiumoxid bestätigt die Ergebnisse aus den Calcinationsversuchen (Kapitel 4.4). Jedoch ist hier zu beobachten, dass die Aluminiumlöslichkeit bei einem höheren Niveau beginnt und fast bis zur Unlöslichkeit abnimmt (vgl. Bild 4.37). Eine weitere Abweichung von den Ergebnissen der Calcinationsversuche ist am Löslichkeitsverhalten von Phosphor zu erkennen. Im Gegensatz zu calcinierten Aschen

stabilisiert sich der Phosphor bei den verbrannten Klärschlämmen bei weiterer Zugabe von Magnesiumoxid nicht.



**Bild 4.23** Löslichkeit von Phosphor, Eisen und Aluminium in Abhängigkeit der Mengenzugabe an Magnesiumoxid

Aufschluss über die Beobachtungen kann die Betrachtung im Phasenzusammensetzungsdiagramm des Dreistoffsystems Magnesiumoxid-Aluminiumoxid-Siliciumoxid hervorbringen. In Bild 4.24 sind der Verlauf der Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Magnesiumoxidzunahme mit den zugehörigen Löslichkeitswerten des Aluminiums (rote Zahlen in Bild 4.24) sowie die Übertragung der Werte in ein x-y-Diagramm aufgezeigt. Deutlich ist die Abhängigkeit der Aluminiumlöslichkeit von der durch den Magnesiumoxidgehalt eingestellten Phasenzusammensetzung zu erkennen. Der Verlauf entspricht etwa der in Bild 4.23 dargestellten Abhängigkeit zwischen Aluminiumlöslichkeit und MgO-Zugabe.



**Bild 4.24** Verlauf der Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Magnesiumoxidzunahme

Bei diesen Versuchen war bei der genutzten Klärschlammcharge ein niedrigerer Aluminiumgehalt festzustellen als bei der zuvor in den Calcinationsversuchen verwendeten Charge, so dass die Phasenzusammensetzung der drei Komponenten ohne Zugabe von Additiv nicht im Bereich des Mullits lag, wie es bei den Calcinationsversuchen der Fall war. Dies würde die höheren Anfangslöslichkeiten des Aluminiums erklären, da in der Ausscheidungszone des Cristobalits das Aluminium nicht in Silikatstrukturen eingebunden wird. Hingegen liegt die Phasenzusammensetzung bei einem Magnesiumanteil von 17,5% im Bereich des Forsterits. Bei der anschließenden Laugung nach der Verbrennung lässt sich kaum Aluminium lösen. Jedoch wird auch, wie in Bild 4.23 zu sehen ist, fast der komplette Phosphor im Feststoff zurückgehalten, was bei den calcinierten Aschen nicht zu beobachten war.



Dies kann möglicherweise dadurch erklärt werden, dass der Phosphor bei der Verbrennung der Klärschlämme noch nicht im Whitlockit gebunden ist und höchstwahrscheinlich erst bei der Brikettverbrennung in andere Phasen gebunden wurde. Da bei der Brikettverbrennung eine höhere Temperatur eingestellt war als bei der Wirbelschichtverbrennung, ist die Möglichkeit gegeben, dass Phosphor Netzwerkstrukturen (ähnlich der Glasbildung des Siliciums) ausbildet. Diese Strukturen, die auch von Silicium gebildet werden, sind gegenüber Säuren resistent. Aus der Kristallchemie ist bekannt, dass Phosphor ein Netzwerkbildner ist (SALMANG und SCHOLZE, 2007a).

Diese Versuchreihe zeigt deutlich, wie die anschließende Laugung der Klärschlammaschen bei gleichbleibenden Laugungsbedingungen indirekt von den Feuerungsparametern, wie z.B. Temperatur, Additiv, Additivmenge, etc., abhängig ist. Die Untersuchung des Einflusses auf die Laugung durch Variation der Magnesiumoxidmenge konnte nicht vollständig die komplexen Zusammenhänge aufklären. Daher empfiehlt das Lehr- und Forschungsgebiet Kokereiwesen, Brikettierung und Thermische Abfallbehandlung der RWTH Aachen eine weitere Beschäftigung mit den Zusammenhängen zwischen Feuerungsparametern und dem Laugungsverhalten der verschiedenen in der Asche enthaltenen Elemente. Dadurch sollen Grundlagen und ein tieferes Verständnis dieser Zusammenhänge geschaffen werden. Diese Erkenntnisse könnten für die Umsetzung und Optimierung des aus dem PASCH-Projekt heraus entwickelten Verfahrensprinzips zur Phosphorrückgewinnung genutzt werden.

## 4.4 Versuchsreihe 2: Thermische Nachbehandlung der Klärschlammasche

### 4.4.1 Einleitung

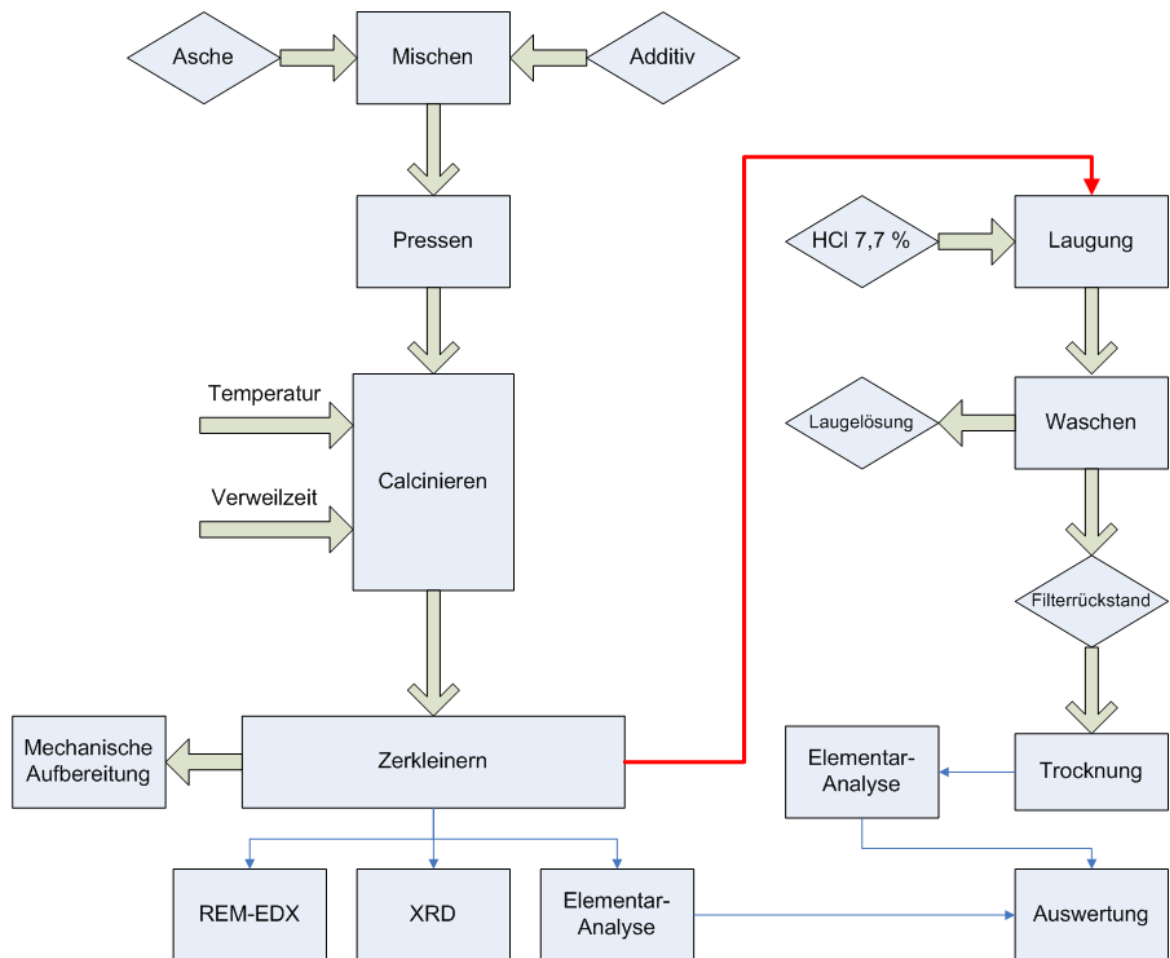
Die Untersuchungen an den unbehandelten Aschen (Kapitel 4.1) hatten zum Ergebnis, dass der hohe Verwachsungsgrad der einzelnen Phasen keine Möglichkeit der Aufbereitung bietet. Deshalb ist der Ansatz in dieser Versuchsreihe, die Aschen unter oxidierender Atmosphäre mit und ohne Additive nachzubehandeln, mit dem Ziel einer Veränderung oder Umlagerung der Phasen innerhalb des Gefüges in der Asche. Im Gegensatz zur thermochemischen Behandlung mit Halogenverbindungen zur Abtrennung von Schwermetallen, die bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) durchgeführt wurde (ADAM, 2004), wird hier durch Zugabe von Oxiden und Carbonaten der Alkali- und Erdalkalielemente versucht, eine phosphorreiche Phase zu erzeugen und aus der Gefügestruktur der Asche auszuscheiden. Der Ansatz der Zugabe von Alkali- und Erdalkaliverbindungen für eine Umkristallisation wurde bei der Erzeugung von Rhenaniaphosphat erfolgreich umgesetzt. Das Zugeben von Natrium- und Calciumcarbonat zum Apatit und die anschließende Calcination erzeugten neue Phosphorverbindungen (MESSERSCHMITT, 1922; JANTZEN et al., 1979). Auch die Untersuchungen von Rautaray et al. zeigten durch Zugabe von Natriumcarbonat zu indischen Rohphosphaten, dass sich neue Phasen bilden (RAUTARAY et al., 1994 und 1995).

Des Weiteren soll untersucht werden, ob die Nachbehandlung einen Einfluss auf den chemischen Aufschluss hat. Die Untersuchungen von Wzorek et al. zeigen, dass eine Nachcalciniierung bei 950°C die selektive Auslaugung von Phosphor erhöht und die Auslaugung von Eisen vermindert (WZOREK et al., 2005 und 2006).

### 4.4.2 Versuchsaufbau und -durchführung

Der Versuchsablaufplan für die thermische Nachbehandlung der Aschen ist in Bild 4.25 dargestellt. Als Additive wurden in der Versuchsreihe eingesetzt:

- Natriumcarbonat und -oxid,
- Calciumcarbonat und -oxid,
- Magnesiumoxid,
- Kaliumcarbonat,
- Lithiumcarbonat.



**Bild 4.25** Versuchsablaufplan

Die Variation der Zugabe der Additive erfolgt über das Stoffmengenverhältnis zum Phosphor in der Asche. Die Stoffmengenverhältnisse Additiv:Phosphor sind 1:1, 2:1 und 3:1. Das Mischen der Phosphor-Additiv-Mischung erfolgt in einem Intensivmischer. Die anschließende Verpressung zum Brikett (Bild 4.26) geschieht bei einem Druck von 50 MPa.



**Bild 4.26** Brikett nach der Verpressung

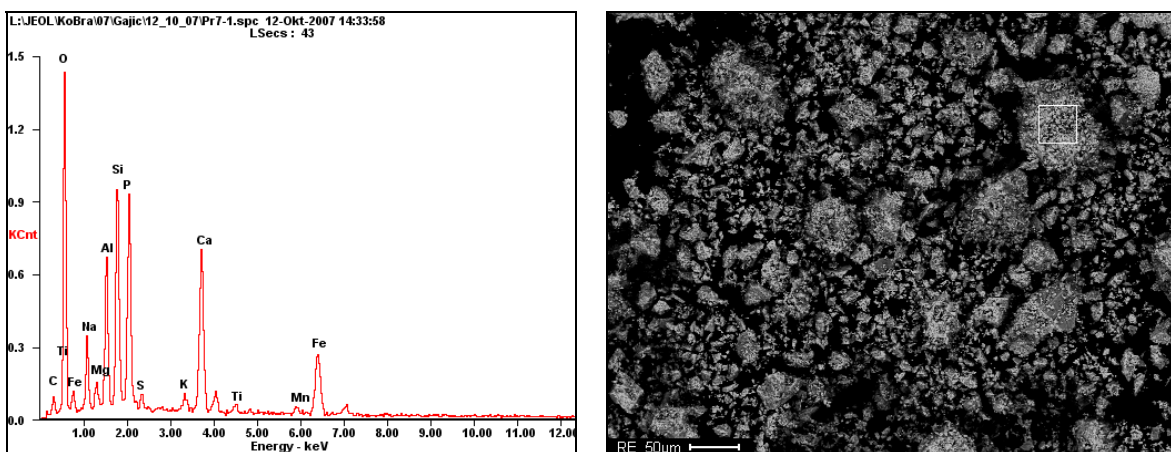
Die Calcination verläuft jeweils bei Verweilzeiten von 24 oder 72 Stunden und Temperaturen zwischen 500°C und 1.100°C. Nach der Calcination und der Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt anschließend eine Zerkleinerung an der Schwingmühle. Die nachbehandelten Aschen werden einer Röntgenpulverdiffraktometrie-Analyse (XRD) und einer Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit integrierter Röntgenmikroanalyse (EDX) unterzogen. Hiermit werden Veränderungen oder Umlagerungen der Phasen innerhalb des Gefüges in der Asche analysiert.

Eine Analyse der Elemente aus der nachbehandelten Asche vor dem Laugungsprozess wird vorgenommen, um sie mit der Probe aus dem Filtrierückstand vergleichen zu können und eine Auswertung des Laugungsprozesses durchzuführen. Die Laugung der nachbehandelten Aschen erfolgt nach dem vom Institut für Angewandte Polymerchemie der FH Aachen entwickelten Laugungsprozess, welcher in Kapitel 5.2.1 beschrieben wird.

### 4.4.3 Versuchsergebnisse und -auswertung

#### 4.4.3.1 Phasenveränderung der Asche

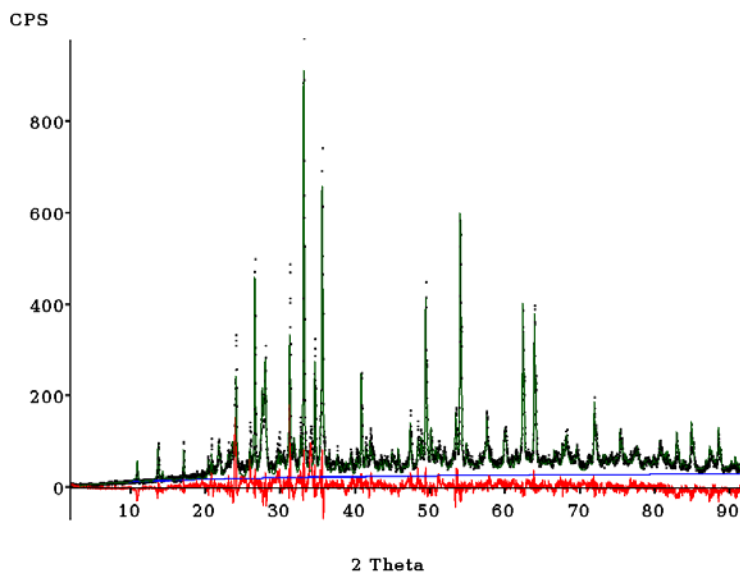
Die ersten angesetzten Versuche mit Temperaturen bis zu 750°C und die Variation der Additive und der Verweilzeit zeigten keine Veränderungen der Phasen in der Asche. Auch war eine Auswirkung auf den Laugungsprozess nicht zu erkennen. Das Bild 4.27 zeigt exemplarisch eine Klärschlammasche, die mit Natrium dotiert und bei einer Temperatur von 700°C über 24 Stunden calciniert wurde. Das Rückstreuerelektronenbild zeigt deutlich nur eine Phase, die auch bei der unbehandelten Asche in Bild 4.7 zu sehen ist. Am Beispiel eines Partikels ist mit der EDX-Analyse – wie bei den unbehandelten Aschepartikeln – die identische Elementarverteilung zu beobachten.



**Bild 4.27 REM und EDX: Asche mit Natriumadditiv und 24 Stunden bei 700°C calciniert**

Die Zusammensetzung des Partikels ist nicht als eine einzelne Phase dieser Elementarzusammensetzung zu verstehen, sondern als Zusammenschluss aus verschiedenen

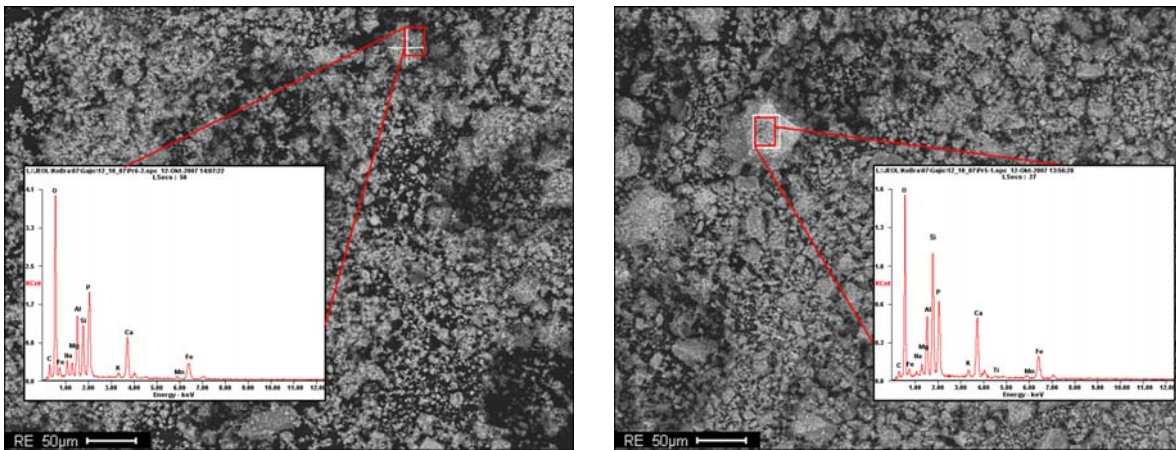
Phasen, die bei der Aschebildung im Verbrennungsprozess agglomeriert sind. Die einzelnen Phasen liegen in einem Abmessungsbereich kleiner 5  $\mu\text{m}$  und sind durch Schmelzphasenreaktionen miteinander verbunden. Die Röntgenpulverdiffraktometrie-Analyse, die in Bild 4.28 dargestellt ist, zeigt die wesentlichen Phasen der Asche. Die Phasen sind hauptsächlich Calcium-Aluminium-Eisen-Phosphate (Whitlockit, Misch-Phosphate amorpher Phase), Calcium-Magnesium-Phosphate (Stanfieldit), Quarz, Feldspäte und Hämatit. Dieselben Hauptphasen waren in der unbehandelten Asche zu beobachten (vgl. Bild 4.1).



**Bild 4.28 XRD-Analyse: Asche mit Natriumadditiv und 24 Stunden bei 700°C calciniert**

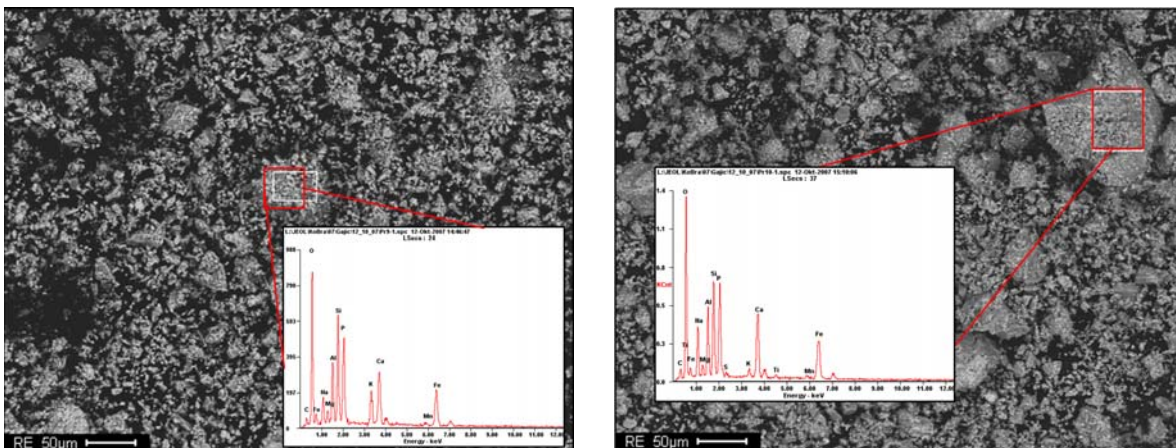
Für die nächsten Versuche wird die Calcination bei 800°C, 900°C und 1.050°C durchgeführt. Der Einsatz von höheren Temperaturen, Verweilzeiten von 24 bis 72 Stunden und das Einbringen von Lithium, Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calciumadditiven konnten keine separate phosphorreiche Phase hervorbringen. Bild 4.29 zeigt die REM- und EDX-Analyse für die Nachbehandlung der Asche bei 900°C mit den Alkali-Additiven Natrium und Kalium. In der Auflösung im Bereich der Korngröße 10 bis 50  $\mu\text{m}$  stellen die Rückstreuerelektronenbilder der Aschen eindeutig eine existierende Phase dar. Auch die EDX-Analysen der beiden Alkali-Additive zeigen das Auftreten der am häufigsten auftretenden Elemente (P, Si, Al, Ca und Fe) in einem repräsentativen Korn. Dadurch ist, wie schon in Kapitel 4.2.1 gezeigt, keine Möglichkeit einer Aufbereitung zu einem phosphorreicherem Ascheanteil gegeben.





**Bild 4.29 REM und EDX: Asche mit Natrium- (links) und Kaliumadditiv (rechts) calciniert (900°C und 24 Stunden)**

Bei den Versuchen mit Erdalkali-Additiven ergaben die REM- und EDX-Analysen, das schon bei den Alkali-Additiven gezeigte Resultat. Bild 4.30 zeigt die Analysen der nachbehandelten Aschen mit Magnesium- und Calciumadditiven. Die Parallelen zu den oben betrachteten Bildern sind klar zu erkennen.

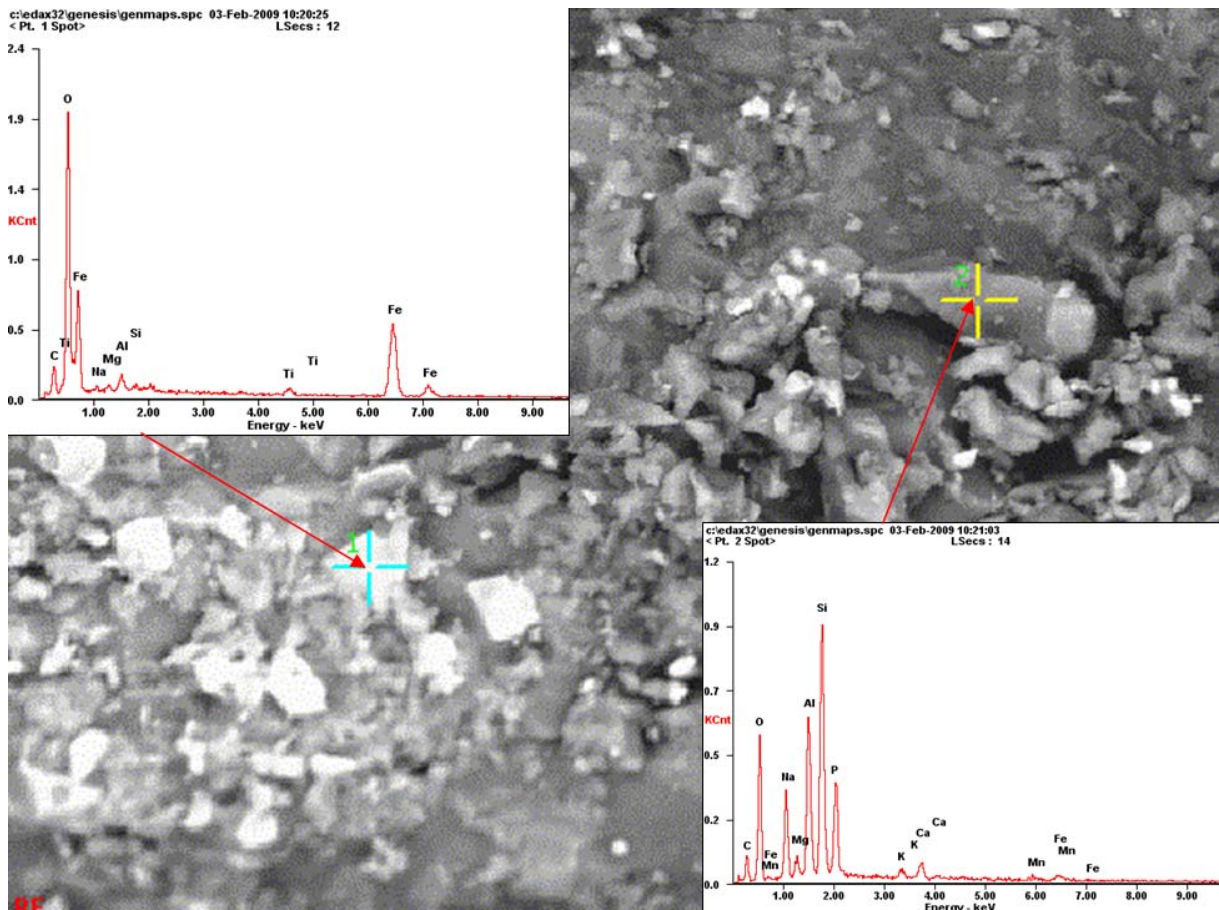


**Bild 4.30 REM und EDX: Asche mit Magnesium- (links) und Calciumadditiv (rechts) calciniert (900°C und 24 Stunden)**

Die oben dargestellten Ergebnisse sind bei verschiedenen Additiven und Verweilzeiten repräsentativ für die Untersuchungen im Temperaturbereich von 800°C bis 1.050°C. Phasenveränderungen im Kornspektrum von 10 bis 100 μm, die eindeutige angereicherte Phasen mit Phosphorverbindungen enthalten, konnten mit diesen Methoden nicht erzeugt werden.

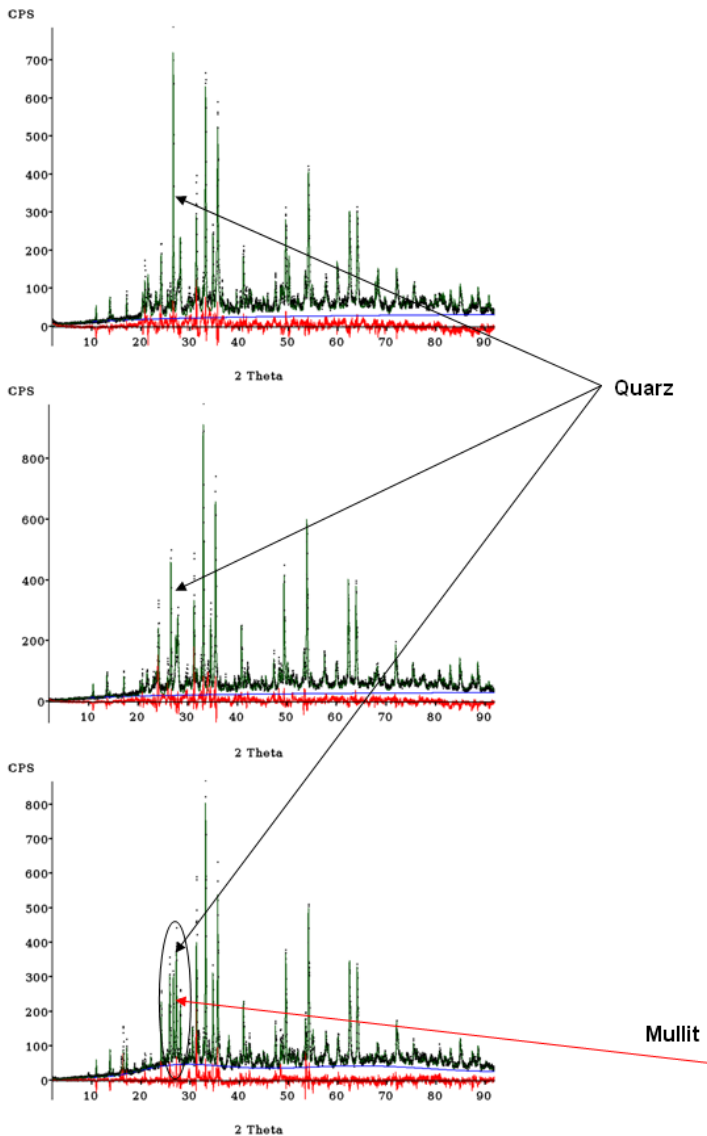
Veränderungen konnten im Bereich 1 bis 5 μm beobachtet werden. Bei allen Versuchen waren im Bereich von 1 μm Ausscheidungen von Hämatit auf dem Aschepartikel zu erkennen. In Bild 4.31 ist exemplarisch eine nachbehandelte Asche im Rückstreuerelektronenbild dargestellt. Die EDX-Analyse der hellen Phasen zeigt klar die Ausscheidung feinsten Hämatitpartikel auf der dunkeln Hauptphase, die die bekannte Zusammensetzung aufweist. Die Beobachtung deckt sich mit denen von WZOREK et al. (2006), die die Formation von

Hämatit bei Zugabe von Calciumoxid mit XRD-Analyse nachweisen konnten. Eine Erklärung für die Hämatitausscheidung ist die Verdrängung des Eisens durch Natrium, Kalium-, Magnesium- oder Calciumkationen aus dem Whitlockit, denn die Affinität des Phosphors zu diesen Elementen ist höher als zu Eisen.



**Bild 4.31 Hämatitausscheidung auf einem nachbehandelten Aschepartikel**

Des Weiteren konnte mit der XRD-Analyse beobachtet werden, wie sich das – als Nebenkomponente enthaltende – Mineral Anhydrit mit immer höheren Behandlungstemperaturen zersetzt und bei 1.000°C nicht mehr detektierbar war. Bild 4.32 zeigt die Veränderung in der XRD-Analyse einer mit Natriumadditiv nachbehandelten Asche bei 800°C, 900°C und 1.050°C.



**Bild 4.32 XRD-Analyse der mit Natriumadditiv nachbehandelten Aschen bei 800°C (oben), 900°C (mitte) und 1.050°C (unten)**

Bedingt durch den hohen Anteil an Aluminium und Silicium in der Asche ist in der XRD-Analyse zu erkennen, dass bei 1.050°C eine Mullitbildung eintritt. Mullit ist ein kristalliner Bestandteil, der bei gebrannten silicatkeramischen Produkten auftritt und in seiner Zusammensetzung zwischen  $3 \cdot \text{Aluminiumoxid} \cdot 2 \cdot \text{Siliciumoxid}$  und  $2 \cdot \text{Aluminiumoxid} \cdot \text{Siliciumoxid}$  schwankt (SALMANG und SCHOLZE, 2007a). Die Mullitbildung bedingt die in der XRD-Analyse deutlich zu erkennende Verringerung des Quarzanteils. Die quantitative Analyse ergab, dass ein Teil des Quarzes sich auch zu Tridymit umsetzt.

LIN (2006) stellte die Umsetzung von Quarz zum Tridymit bei der Herstellung von Leichtbausteinen aus Klärschlammasche fest. Das Auftreten der Mullitphase wurde bei der Calcinierung von Klärschlammasche bei 1.050°C auch von DWECK et al. (2008) beobachtet. Sinterversuche von ILIC et al. (2003) bei Temperaturen von 1.100°C an Kohleverbrennungsaschen zeigen, dass sich der Quarz zu Mullit und Anorthit umsetzt.



Die Calcinierung konnte keine Veränderungen der Phasen in einer Korngrößenordnung, die für eine mechanische Aufbereitung nötig wäre, hervorbringen. Jedoch konnten Erkenntnisse gewonnen werden, die für den Laugungs- oder Verbrennungsprozess wichtig sein könnten.

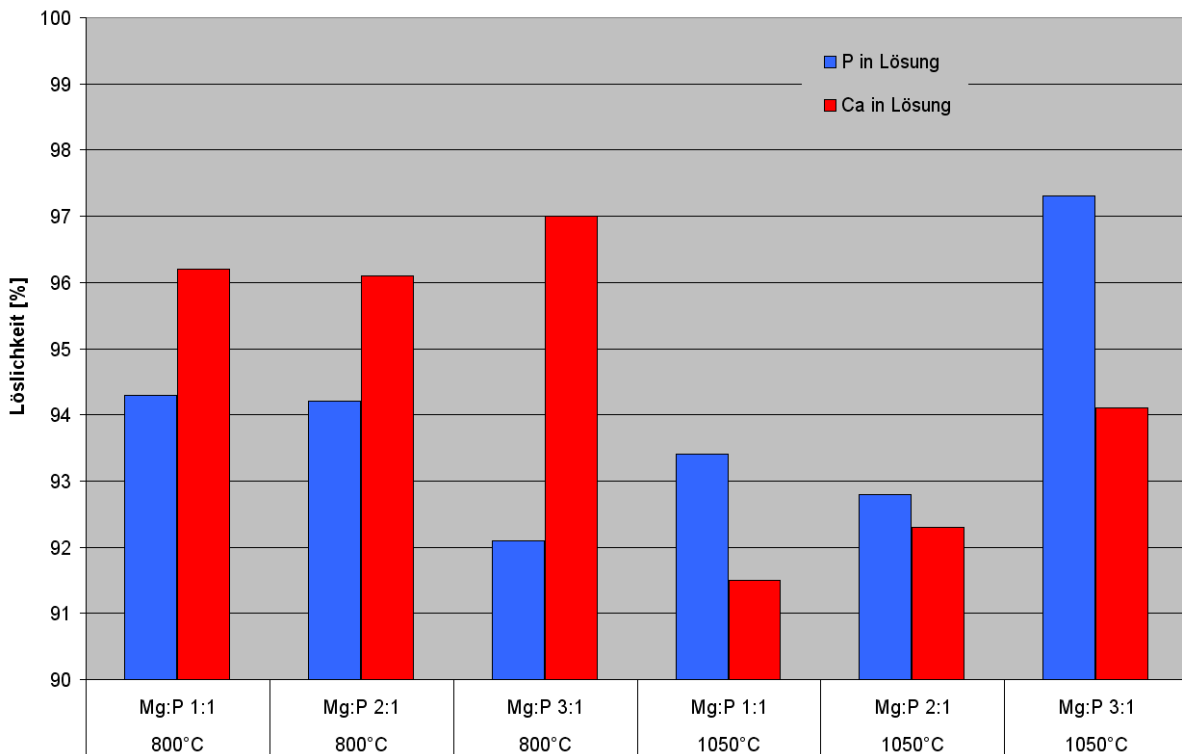
#### 4.4.3.2 Auswirkungen auf das Laugungsverhalten

Die calcinierten Aschen wurden im nächsten Schritt dem Laugungsprozess (Kapitel 5.2.1) unterzogen. Das Ziel ist dabei, die Versuchsbedingungen bei der Calcination mit dem Lösungsverhalten der Elemente in der Asche in Korrelation zu bringen. Für die Bewertung der Auslaugung der Elemente wurde ein am Institut für Angewandte Polymerchemie (IAP) durchgeführter Versuch herangezogen (siehe Kapitel 5.1). Die Ausbeuten entscheidender Elemente sind in Tabelle 4.12 zusammengefasst.

**Tabelle 4.12 Anteil der Elemente in der Laugelösung (Versuch des IAP)**

Element	Anteil in der Laugelösung [Gew.-%]
Phosphor	92,4
Eisen	13,4
Aluminium	54,0
Calcium	96,4
Magnesium	63,5
Zink	12,0

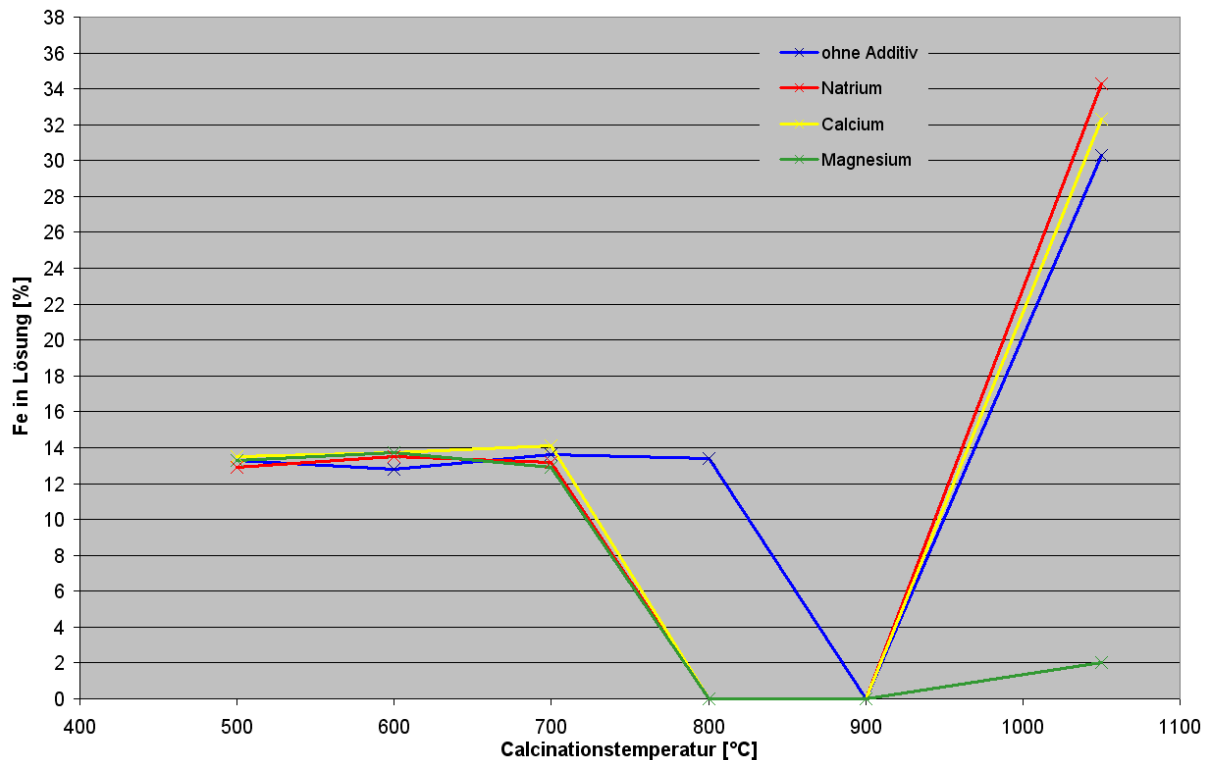
Bei allen nachbehandelten Aschen konnten keine wesentlichen Veränderungen bei der Laugungseffektivität für die Elemente Phosphor und Calcium beobachtet werden. Das Bild 4.33 zeigt das Beispiel einer Asche, die – mit Magnesiumoxid in den Stoffmengenverhältnissen Mg:P von 1:1, 2:1 und 3:1 – bei verschiedenen Temperaturen und einer Verweilzeit von 24 Stunden behandelt wurde.



**Bild 4.33 Laugung der Elemente Phosphor und Calcium in Abhängigkeit von Temperatur und Menge an Magnesium**

Der gelöste Anteil liegt bei Phosphor zwischen 89 und 97% und bei Calcium zwischen 92 und 97%. Beide Elemente befinden sich unabhängig von der Behandlung im Bereich der Referenzlaugung, so dass hier keine Beeinflussung der Auslaugung durch die Calcination stattgefunden hat.

Bei der Löslichkeit des Eisens in der Salzsäure treten für die nachbehandelten Aschen einige interessante Aspekte auf. Bei den nachbehandelten Aschen ohne Additiv wurde bis zu einer Calcinationstemperatur von 800°C keine Veränderung der Löslichkeit des Eisens beobachtet. Der Wert von 13,4% gelöstem Eisen bei 800°C entspricht exakt dem Referenzwert. Aus den mit Additiven bei 800°C nachbehandelten Aschen wurde hingegen, unabhängig von Art und Menge des Zuschlagstoffes, kein Eisen gelöst. Das völlige Zurückhalten des Eisens tritt bei den ohne Additive nachbehandelten Aschen erst bei 900°C auf (Bild 4.34).



**Bild 4.34 Eisenlöslichkeit bei verschiedenen Temperaturen und Additiven (Stoffmengenverhältnis Additiv:P 3:1)**

Des Weiteren ist in Bild 4.34 zu erkennen, dass sich die Löslichkeit des Eisens bei einer Behandlungstemperatur von 1.050°C im Vergleich zum Referenzwert etwa verdoppelt. Diese Verdopplung tritt bei den nachbehandelten Aschen ohne Additiv, mit Calciumadditiv und Alkalimetalladditiv (im Bild 4.34 am Beispiel des Natriums gezeigt) auf. Die mit Magnesium behandelten Aschen zeigen dieses Verhalten nicht, und die Eisenlöslichkeit beträgt bei 1.050°C nur 2%.

Die Veränderung der Eisenlöslichkeit in Abhängigkeit der Calcinationstemperatur wurde von WZOREK et al. (2006) ebenfalls beobachtet. Sie lösten calcinierte Aschen in Salpetersäure und stellten fest, dass die Eisenlöslichkeit bis zu einer Calcinationstemperatur von 980°C abnimmt und ab dieser Temperatur wieder zunimmt. Für dieses Phänomen geben WZOREK et al. (2006) keine Erklärung an.

Eine mögliche Erklärung für das Löseverhalten von Eisen ist die Bildung des Mullits. Das Eisen tritt hauptsächlich als Hämatit oder in Calciumsilicatverbindungen auf. Durch die Mullitbildung verarmt das Klärschlammashesystem an Aluminiumoxid und Siliciumoxid, so dass die Hämatitbildung gefördert wird. Die quantitative Auswertung der XRD-Analyse ergab, dass bei höherer Calcinationstemperatur immer mehr Hämatit ausscheidet (Tabelle 4.13).

**Tabelle 4.13 Hämatitanteil in Abhängigkeit der Calcinationstemperatur**

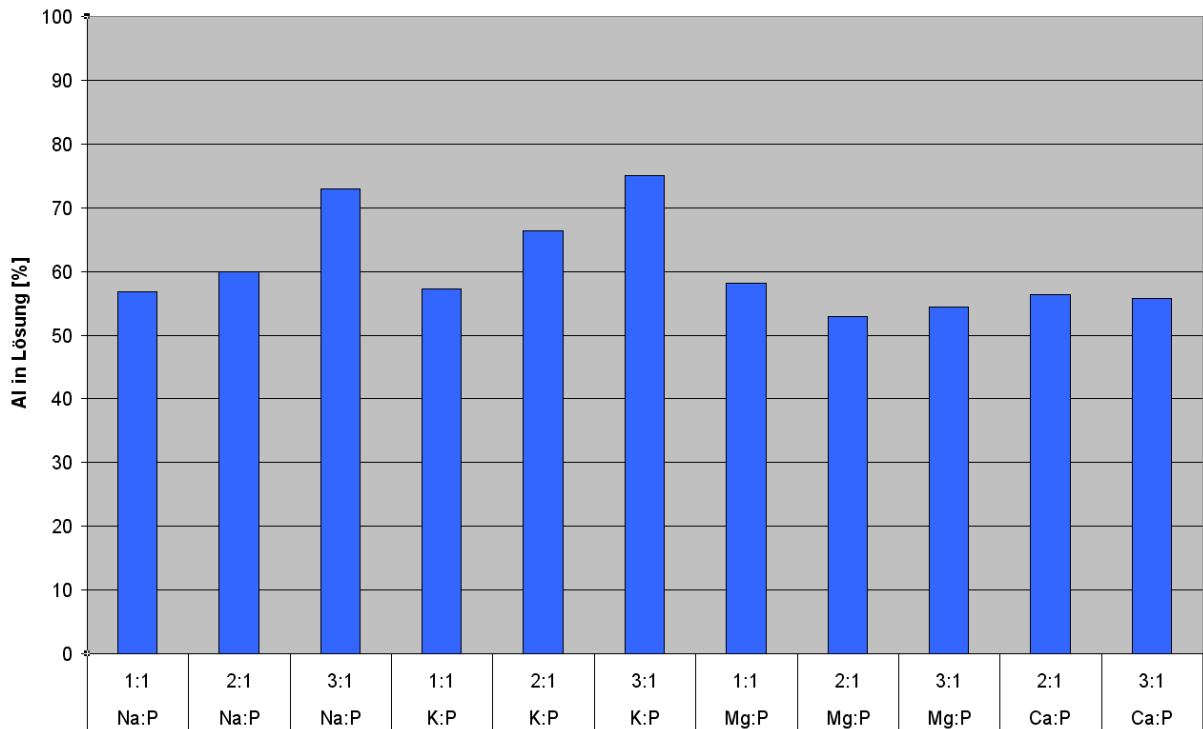
Calcinationstemperatur	Hämatitanteil
unbehandelt	17,3 Gew.-%
800°C	19,6 Gew.-%
900°C	22,4 Gew.-%
1.050°C	27,3 Gew.-%

Die Eigenschaften von Hämatit sind stark abhängig von der vorhergehenden thermischen Behandlung. Geglühter Hämatit ist in heißen, konzentrierten Säuren kaum löslich (RIEDEL, 1987). Die durch die Beimischung von Additiven auftretende Unlöslichkeit des Eisens schon bei 800°C begründet sich durch die mineralisierende Wirkung der Additive auf die Mullitbildung. Mehrere Untersuchungen verschiedener Forschergruppen zeigten, dass die Mullitkeimbildungs- und Mullitwachstumsreaktionen durch Zugabe geringer Mengen von Fremdoxiden (wie z.B. Titanoxid, Eisen(III)oxid, Natriumoxid, Kaliumoxid, Magnesiumoxid etc.) begünstigt werden (AVGUSTINIK et al., 1955; MOORE und PRASAD, 1955; WEST und GRAY, 1957; JOHNSON und PASK, 1982; MONTANARO et al., 2000; MAITRA et al., 2005).

Die starke Erhöhung der Eisenlöslichkeit in Salzsäure bei Calcinationstemperaturen von 1.050°C ist möglicherweise durch die Einbindung oder Umsetzung eines Teils des Hämatits in ferritische oder ähnliche Strukturen bedingt, die eine geringere Salzsäureresistenz besitzen als das frei vorliegende Hämatit.

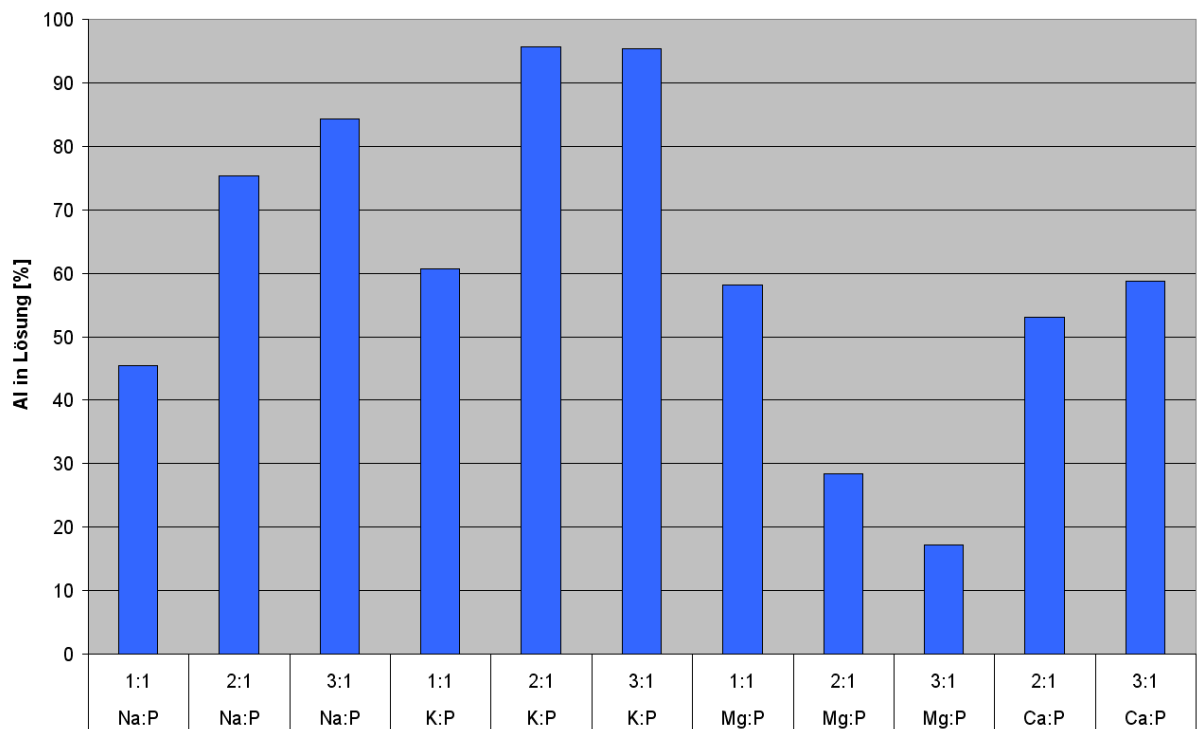
Eine mögliche Erklärung der hohen Salzsäureresistenz bei Zugabe von Magnesiumoxid könnte die Bildung der Magnesium-Aluminium-Eisen-Phase sein, die bei den Wirbelschichtverbrennungsversuchen in Kapitel 4.3.3.3 zu beobachten war.

Die Betrachtung des Aluminiumverhaltens beim Laugungsprozess ergab bei Calcinationstemperaturen bis zu 900°C kein eindeutiges Ergebnis. Lediglich die Zusätze von Alkalienverbindungen erhöhten die Auslaugung von Aluminium geringfügig. Die nicht behandelten und mit Erdalkaliverbindungen gemischten Aschen schwankten um den Referenzwert (siehe Tabelle 4.12) von 54% (Bild 4.35).



**Bild 4.35 Aluminiumlöslichkeit bei 900°C und verschiedenen Additiven**

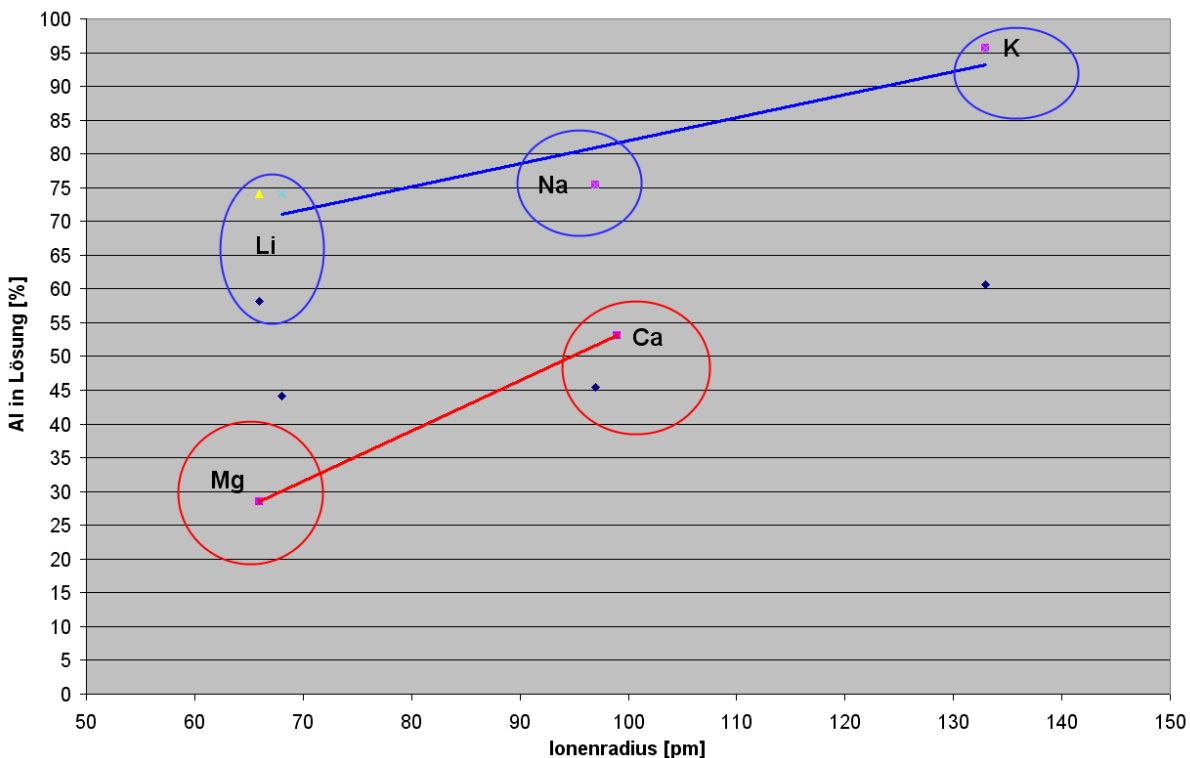
Erst bei einer Behandlungstemperatur von 1.050°C konnten eindeutige Zusammenhänge erkannt werden. In Bild 4.36 ist die Aluminiumlöslichkeit bei dieser Temperatur in Abhängigkeit von Menge und Additiv dargestellt.



**Bild 4.36 Aluminiumlöslichkeit bei 1.050°C und verschiedenen Additiven**

Es ist zu erkennen, dass bei einem Verhältnis von 1:1 unabhängig vom zugeführten Additiv kaum eine Veränderung in der Aluminiumlöslichkeit zu beobachten ist. Erst bei einer im Stoffmengenverhältnis von 2:1 zum Phosphor erfolgten Additivzugabe tritt eine Veränderung der Aluminiumlöslichkeit ein. Die Zugabe von Calcium zum Phosphor in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 bis 3:1 verändert die Aluminiumlöslichkeit vernachlässigbar. Bei Stoffmengenverhältnissen Mg:P von 2:1 und 3:1 wird die Aluminiumlöslichkeit deutlich reduziert. Entgegengesetzt bewirkt eine Beimischung der Alkaliverbindungen im Stoffmengenverhältnis von 2:1 und 3:1 eine deutliche Erhöhung der Aluminiumlöslichkeit.

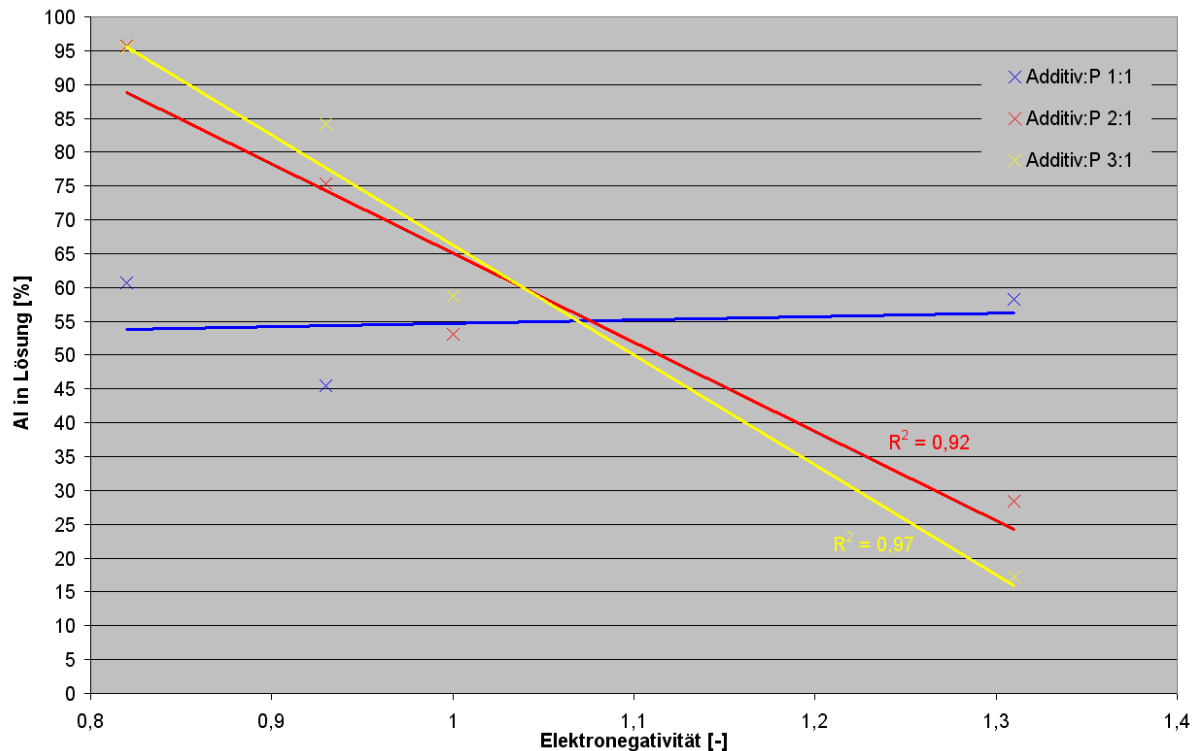
Um einen physikalischen Zusammenhang zwischen der Aluminiumlöslichkeit und den zugegebenen Verbindungen herzustellen, ist in Bild 4.37 die Aluminiumlöslichkeit in Abhängigkeit vom Ionenradius der Additive aufgetragen.



**Bild 4.37 Aluminiumlöslichkeit in Abhängigkeit vom Ionenradius**

In Bild 4.37 ist zu erkennen, dass innerhalb einer Hauptgruppe eine lineare Korrelation zwischen der Aluminiumlöslichkeit und dem Ionenradius besteht. Die Aluminiumlöslichkeit verringert sich beim Übergang von der ersten in die zweite Hauptgruppe sprunghaft. Innerhalb der Hauptgruppen steigt die Aluminiumlöslichkeit mit der Periode der Elemente in der Hauptgruppe. Der lineare Verlauf der Werte innerhalb einer Hauptgruppe und das sprunghafte Verhalten der Werte beim Übergang in die nächste Hauptgruppe sind auch bei der Auftragung der Ionisierungsenergie der Elemente über den Ionenradius bekannt. Die Ionisierungsenergie ist die Energie, die benötigt wird, um die vollständige Abtrennung des am schwächsten gebundenen Elektrons von einem Atom abzuspalten. Die beiden Energiegrößen Elektronenaffinität, die die Energie für die Aufnahme von Elektronen durch

ein neutrales Atom darstellt, und die Ionisierungsenergie können im Durchschnitt als Maß für die Elektronenanziehung eines positiven Ions und eines neutralen Atoms bzw. eines neutralen Atoms und eines negativen Ions benutzt werden. Das arithmetische Mittel der beiden Energien beschreibt die Elektronegativität (CHRISTEN, 1988). Die Aluminiumlöslichkeit in Abhängigkeit der Elektronegativität ist in Bild 4.38 dargestellt.



**Bild 4.38 Aluminiumlöslichkeit in Abhängigkeit der Elektronegativität**

Die Aluminiumlöslichkeit für das Stoffmengenverhältnis 1:1 bleibt wie oben schon gezeigt unverändert. Jedoch ist eine deutliche, lineare Abhängigkeit der Aluminiumlöslichkeit von der Elektronegativität bei den Stoffmengenverhältnissen von Additiv zu Phosphor von 2:1 und 3:1 zu erkennen. Das Bestimmtheitsmaß liegt beim Stoffmengenverhältnis von 2:1 bei 0,92 und für das Stoffmengenverhältnis 3:1 bei 0,97.

#### 4.4.3.3 Interpretation des Laugungsverhaltens unter Berücksichtigung der Calcinationsbedingungen

Für eine Interpretation müsste das Mehrstoffsystem Klärschlammasche betrachtet werden, das hauptsächlich aus den Oxiden Phosphorpentoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid, Eisen(III)oxid und Siliciumoxid besteht. Die Interpretation eines Fünfstoffsystems ist extrem kompliziert und seine Auswertung mit enormen Unsicherheiten behaftet. Jedoch können Erkenntnisse aus den Versuchen für eine Reduktion des Systems genutzt werden: Der Phosphor und das Calcium treten hauptsächlich im Whitlockit auf und lösen sich unabhängig von Behandlungstemperatur, Verweilzeit oder Additivzugabe fast vollständig in der Salzsäure



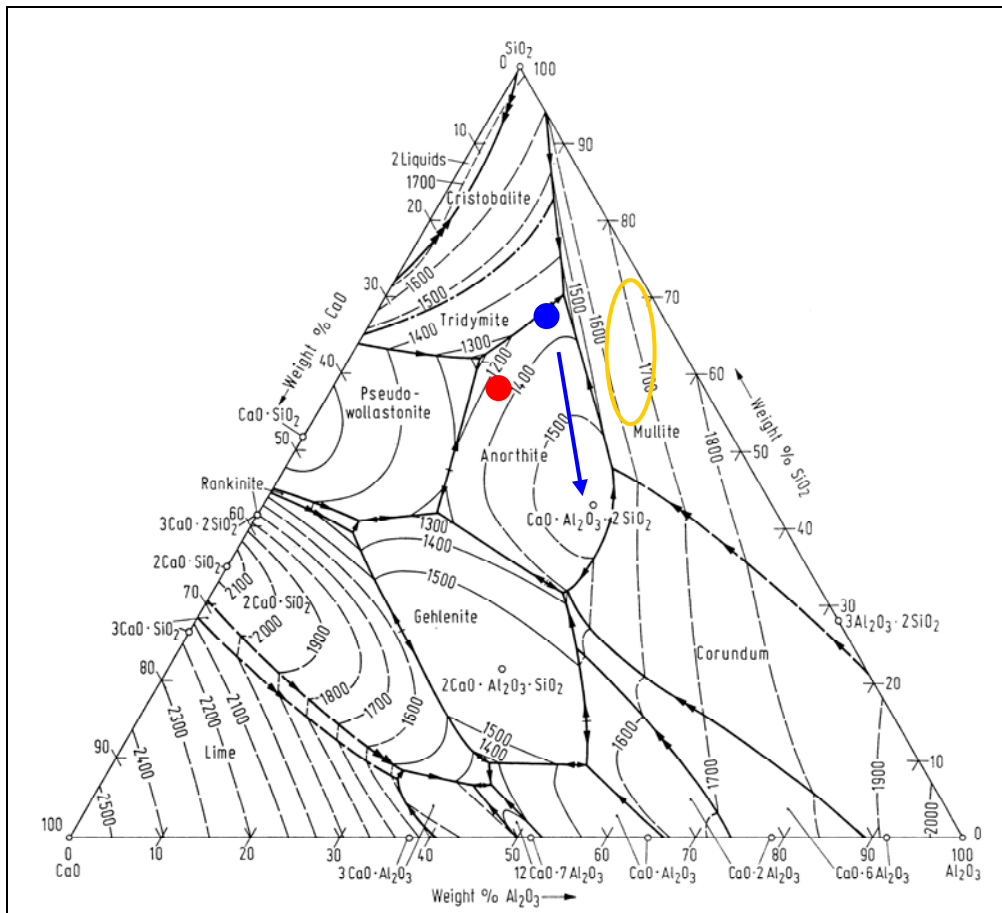
auf. Das Eisen ist zum größten Teil als Hämatit vorhanden. Dadurch kann die Betrachtung auf das Dreistoffsystem Aluminiumoxid-Siliciumoxid-Additiv reduziert werden, da Phosphor und Eisen stabil in ihren Verbindungen verbleiben.

Die Anteile an Oxiden in der Klärschlammasche sind in Tabelle 4.14 wiedergegeben.

**Tabelle 4.14 Oxidanteile in der Klärschlammasche**

Oxid	Anteil [Gew.-%]
Phosphoroxid	19,0
Calciumoxid	12,0
Aluminiumoxid	10,0
Eisenoxid	19,4
Siliciumoxid	36,3

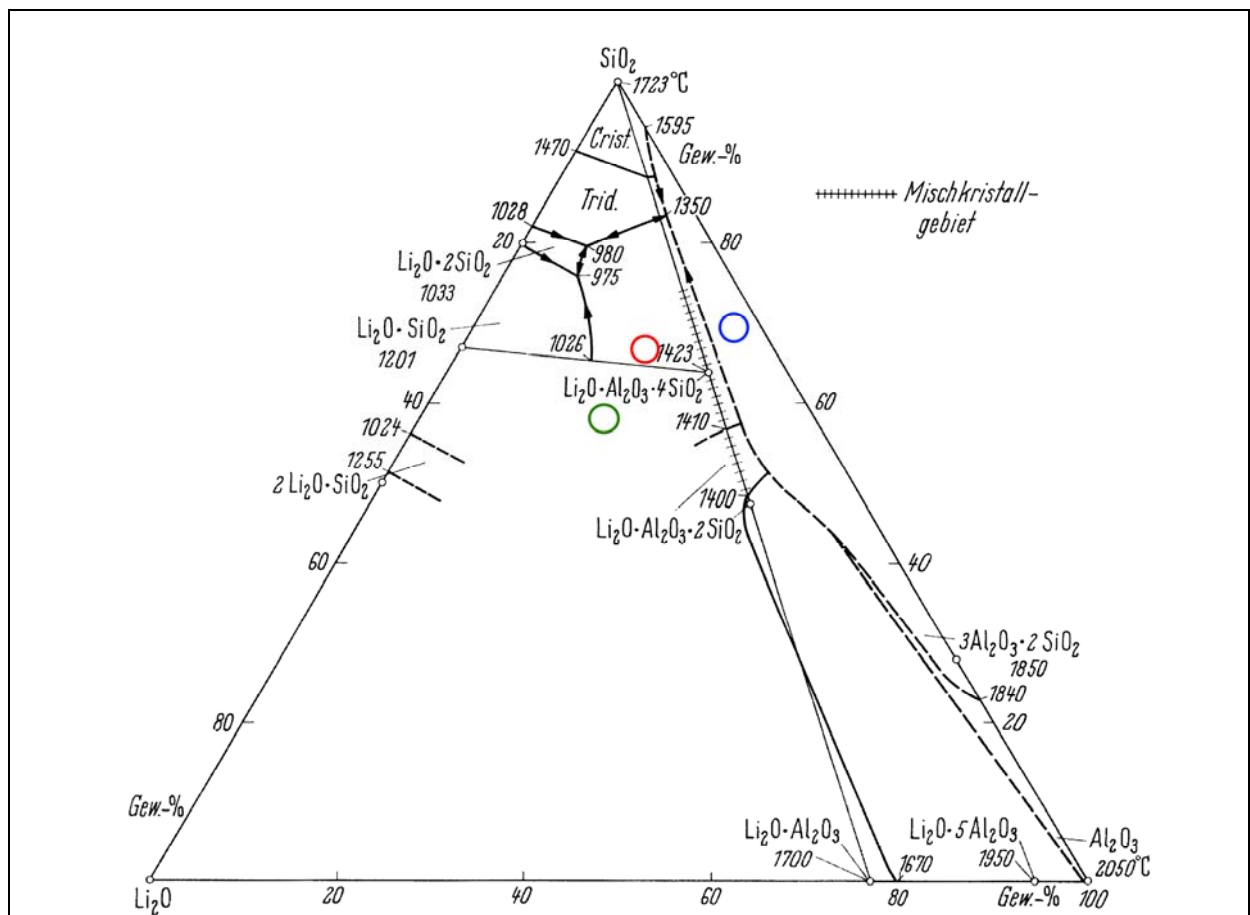
Die Ausgangszusammensetzung des reduzierten Systems ist im Dreistoffsystem Calciumoxid-Aluminiumoxid-Siliciumoxid mit dem roten Punkt in Bild 4.39 gekennzeichnet.



**Bild 4.39 Dreistoffsystem Calciumoxid-Aluminiumoxid-Siliciumoxid**

Die komplette Ausbildung des Calciums in der Anorthitphase ist nicht zu erwarten, da ein großer Teil des Calciums in Whitlockit gebunden ist. Der Rest (blauer Punkt in Bild 4.39) wird in der Anorthitphase einen Teil des Aluminiums einbinden. Der weitaus größere Anteil des Aluminiums bildet mit dem Silicium die Mullitphase (gelbe Einkreisung in Bild 4.39), die in Säuren geringfügig löslich ist (WANCHENG et al., 1988). Der Anorthit löst sich vollständig in der Salzsäure, so dass nach dem Laugungsversuch ungefähr die Hälfte des gesamten Aluminiums gelöst ist. Durch weitere Zugabe von Calciumoxid zur Klärschlammasche bildet sich mehr Anorthit aus und entzieht der Mullitphase das Aluminium (Pfeil in Bild 4.39), da die Anorthitbildung vor der Mullitbildung einsetzt. Dadurch wird die erhöhte Auslaugung des Aluminiums bei vermehrter Zugabe von Calciumoxid erklärt.

Die Beeinflussung der Aluminiumlöslichkeit durch die Zugabe der Alkaliverbindungen erklärt sich durch die Betrachtung der Dreistoffsysteme Lithiumoxid-Aluminiumoxid-Siliciumoxid (Bild 4.40), Natriumoxid-Aluminiumoxid-Siliciumoxid (Bild 4.41) und Kaliumoxid-Aluminiumoxid-Siliciumoxid (Bild 4.42).

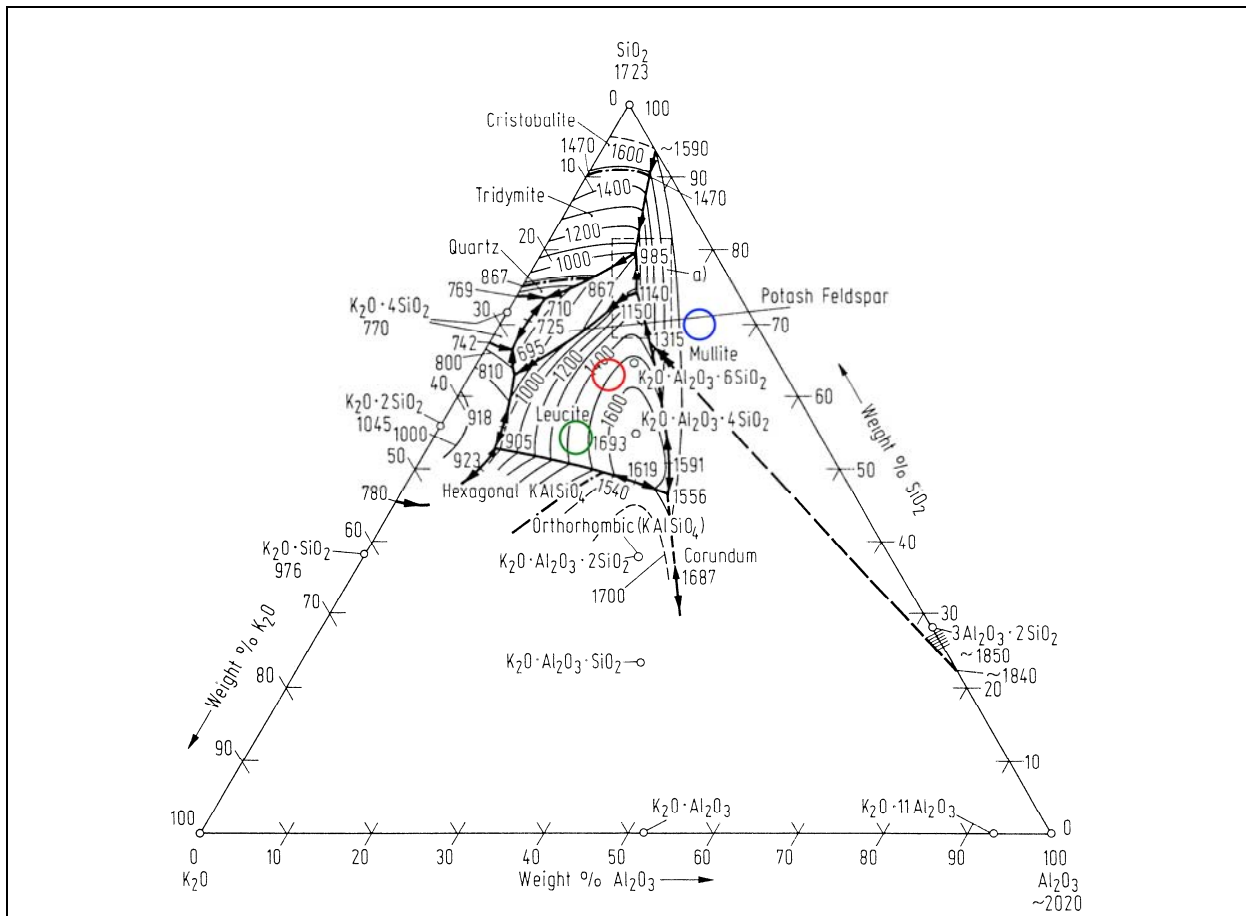


**Bild 4.40 Dreistoffsystem Lithiumoxid-Aluminiumoxid-Siliciumoxid**

Alle drei Systeme befinden sich bei einer Zugabe des Alkalimetalls zum Phosphor im Stoffmengenverhältnis 1:1 in der Mullitphase (blauer Kreis in den Bildern). Dadurch verbleibt das Aluminium in der Mullit- und Anorthitphase und lässt sich weiterhin zur Hälfte lösen. Bei einem Stoffmengenverhältnis von Lithium zu Phosphor von 2:1 (roter Kreis in Bild 4.40) und



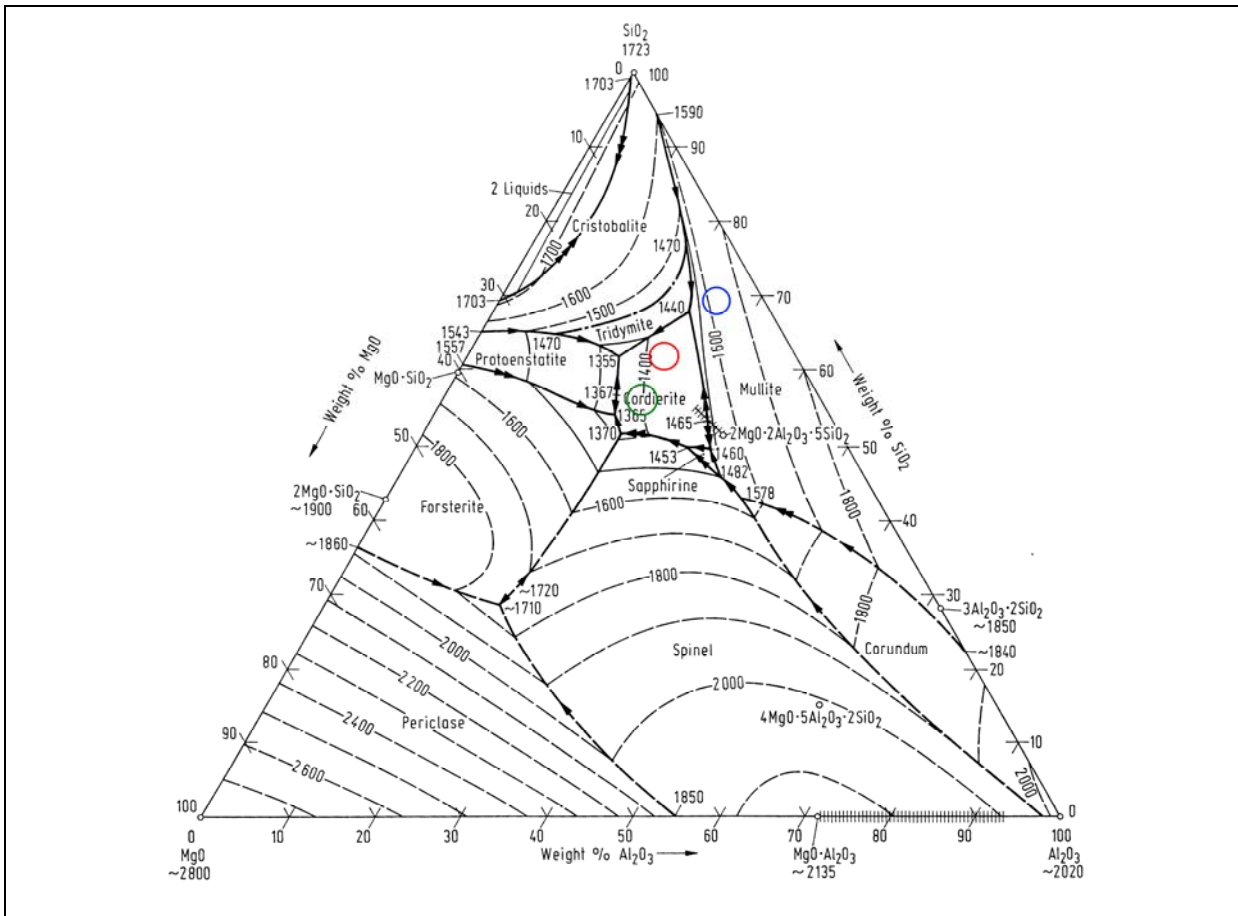
negative Überschussladung des betreffenden Tetraeders regt zur Anlagerung weiterer Kationen an. Die einfachste Substitution erfolgt bei den Feldspäten durch Anlagerung von  $\text{Na}^+$ -,  $\text{K}^+$ -,  $\text{Ca}^{2+}$ - oder  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen. Diese Kationen befinden sich in den Hohlräumen des Netzwerkes aus  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - und  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ -Tetraedern (SALMANG und SCHOLZE, 2007a). Beide Phasen sind gegenüber Säure nicht resistent und lösen sich in ihr auf. Je höher die Differenz der Elektronegativität zu Silicium und Aluminium ist, desto höher ist der Ionenbindungscharakter der Phase. Dadurch ergibt sich entsprechend ein höheres Lösungsvermögen dieser Phase in der Salzsäure, wie es auch in Bild 4.37 dargestellt ist.



**Bild 4.42 Dreistoffsystem Kaliumoxid-Aluminiumoxid-Siliciumoxid**

Die Zugabe von Magnesiumoxid in einem Stoffmengenverhältnis 1:1 von Magnesium zu Phosphor ergab keine Veränderung der Aluminiumlöslichkeit im Vergleich zur Referenzlösung. In Bild 4.43 ist zu erkennen, dass sich die Zusammensetzung bei diesem Stoffmengenverhältnis (blauer Kreis in Bild 4.43) in der Mullitphase befindet. Bei den Stoffmengenverhältnissen 2:1 (roter Kreis in Bild 4.43) und 3:1 (grüner Kreis in Bild 4.43) verschiebt sich die Zusammensetzung in die Cordieritphase und entnimmt der Mullitphase das Aluminium. Das Cordierit ist ein Ringsilicat, das aufgrund seiner thermischen und chemischen Beständigkeit in seiner reinen Form in der Katalysatortechnik als Trägermaterial eingesetzt wird (BALAKIREV, 2001; MITRA und KUNZRU, 2007). Erst die Anwendung hochkonzentrierter Säuren bei hohen Temperaturen kann eine leichte Herauslösung von

Magnesium- und Aluminiumionen hervorrufen (SHIGAPOV et al., 1999). Die hohe Resistenz gegenüber Säuren erklärt die niedrige Aluminiumlöslichkeit der Klärschlammasche bei der Zugabe von Magnesiumoxid.



**Bild 4.43 Dreistoffsystem Magnesiumoxid-Aluminiumoxid-Siliciumoxid**

#### 4.4.4 Fazit

Zusammenfassend betrachtet konnten wichtige Erkenntnisse bei der Nachbehandlung der Klärschlammaschen mit und ohne Additive und anschließender Laugung erzielt werden. Eine Veränderung durch die Nachbehandlung der Klärschlammasche derart zu erzielen, dass eine phosphorreiche Phase hergestellt und mechanisch abgetrennt wird, ist nicht gelungen. Insofern konnten diesbezüglich auch keine Vorschläge für eine technische Umsetzung oder wirtschaftliche Betrachtungen erarbeitet werden. Jedoch zeigten die anschließenden Laugungsuntersuchungen der nachbehandelten Aschen aufschlussreiche Ergebnisse in Bezug auf das Laugungsverhalten. Insbesondere fiel das Vermögen des Magnesiums auf, Eisen und Aluminium im Laugungsrückstand zurückzuhalten, wenn es als Additiv bei der thermischen Nachbehandlung eingesetzt wird. Hierdurch ergäbe sich eine Erhöhung der Produktqualität und Vereinfachung der Prozessführung, da das Aluminium nicht in einem zusätzlichen Schritt abgetrennt werden müsste und Aluminiumphosphat nicht mehr im

Produkt aufträte. Des Weiteren würde sich der der Extraktionsaufwand verringern, da das Eisen nicht mehr aus der Aufschlusslösung abgetrennt werden müsste. Die ingenieurtechnische Umsetzung der Vermischung, Brikettierung und Calcination stellt keine Probleme dar, wirtschaftlich gesehen ist eine Hochtemperaturbehandlung nach der Verbrennung jedoch nicht tragfähig.

Die Herausforderung besteht also darin, diese Erkenntnisse als technische Maßnahmen in den Verbrennungsprozess zu integrieren. Deshalb wurden zusätzliche Verbrennungsversuche mit Magnesiumoxid in der Versuchsreihe 1 (siehe Kapitel 4.3.4) durchgeführt. Die spezielle Betrachtung bei dieser Versuchsreihe galt der Aluminium- und Eisenlöslichkeit der Aschen aus den Verbrennungsversuchen beim Laugungsprozess.

Für eine weitere Verzahnung der Projektpartner und weiteren Erkenntnisgewinn erfolgte eine Übergabe einiger nachbehandelter Klärschlammaschen an das Institut für Hygiene und Umweltmedizin des Universitätsklinikums der RWTH Aachen zum Bioleaching. Der Prozessablauf des Bioleachings ist in Kapitel 6 detailliert beschrieben. Die Anwendung des Bioleachings auf die nachbehandelten Klärschlammaschen ergab kein anderes Ergebnis als das Bioleaching der Referenzasche und wird daher nicht weiter dokumentiert.

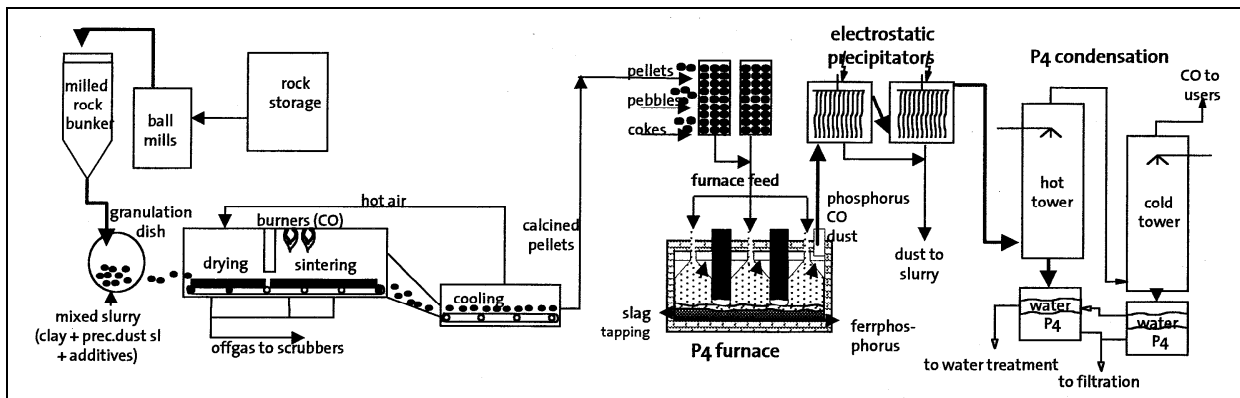


## 4.5 Versuchsreihe 3: Metallurgische Behandlung der Klärschlamm- asche

### 4.5.1 Einleitung

Die meisten Verfahren in der Metallurgie sind in ihrer primären Stufe Reduktionsverfahren, da in der Natur fast kein Metall in seiner reinen Form vorkommt, sondern als Oxid in Mineralien gebunden ist. Um z.B. reines Eisen zu erzeugen, müssen die oxidischen Eisenerze reduziert werden. Unter Reduktion ist die definierte Aufnahme von Elektronen bzw. die Erniedrigung der Oxidationsstufe zu verstehen.

Die großindustrielle Anwendung der Reduktion für die Phosphorerzeugung wird in geschlossenen Elektroniederschachtöfen durchgeführt. Der Phosphorproduktionsprozess der Firma ThermPhos ist in Bild 4.44 dargestellt. Bei 1.600°C wird ein Gemisch aus Rohphosphat (Calciumphosphaten), Quarz und Koks zu gasförmigem Phosphor umgesetzt. Dabei entstehen als Nebenprodukte flüssige Calciumsilicat-Schlacke, flüssiger Ferrophosphor und Kohlenmonoxid (DORN, 1973).



**Bild 4.44 Phosphorproduktionsprozess (SCHIPPER et al., 2001)**

Der Reduktionsofen ist ein mit Kohleblöcken ausgekleideter Schacht, in den von oben drei Elektroden in die Beschickung eintauchen und durch direkten Stromdurchgang die Reaktionswärme zuführen.

Der direkte Einsatz der Klärschlamm- asche in diesen Prozess verursacht auf wirtschaftlicher und technischer Ebene erhebliche Probleme: Der hohe Eisenanteil üblicher Klärschlamm- aschen verdrängt den Phosphor aus dem Gemisch in den flüssigen Ferrophosphor und erniedrigt somit den Wirkungsgrad der Anlage. Des Weiteren führen hohe Zink- und Kupfer- anteile in der Klärschlamm- asche zu technischen Problemen, da z.B. der Niederschlag von Zink in der Gasaufbereitungsstrecke ein häufiges Abstellen und Reinigen der Anlage erfordern würde.

Auch die Diskussion von SCHIPPER et al. (2001) über den Einsatz des Klärschlamm- im Phosphorproduktionsprozess kommt zu dem Ergebnis, dass ein Potenzial zur Substitution von Rohphosphaten durch Klärschlamm- asche vorhanden ist. Es sind jedoch große



technische Hindernisse zu überwinden, und solange die Anteile an Eisen, Kupfer und Zink zu hoch sind, ist das Recycling der Klärschlammasche im Phosphorproduktionsprozess unattraktiv. In den Niederlanden wird derzeit vermehrt auf eine großflächige Umstellung der Phosphorelimination durch Aluminium- an Stelle von Eisensalzen hingearbeitet. Nach Verbrennung dieser Klärschlämme ist die eisenarme Asche geeignet, bei ThermPhos eingesetzt zu werden (SCHIPPER und KORVING, 2009).

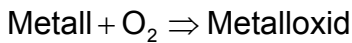
Die metallurgischen Verfahren, die in dieser Versuchsreihe auf die Klärschlammasche angewandt werden, sind aus der alternativen Stahlerzeugung als Direktreduktion bekannt. Der industrielle Einsatz der Direktreduktion von Eisenerzen begann Ende der 50er Jahre. Die Verfahren der Direktreduktion unterscheiden sich bezüglich der Art des Reduktionsmittels und des metallurgischen Gefäßes, in dem die Reduktion stattfindet. Etablierte Verfahren mit gasförmigen Reduktionsmitteln sind das Midrex und HyL III, die das Eisenerz direkt mit Wasserstoff- und Kohlenmonoxid reduzieren. Andere Verfahren brikketieren feste Reduktionsmittel – meist Kohle – mit dem Eisenerz und lassen diese selbstreduzierenden Briketts in einer inerten Atmosphäre reduzieren (LÜNGEN et al., 2006; OHLER-MARTINS, 2008). Eine Übersicht der Verfahren gibt Tabelle 4.15 wieder.

**Tabelle 4.15 Direktreduktionsverfahren (OHLER-MARTINS, 2008)**

Reduktionsmittel Gas		Reduktionsmittel Feststoff	
Aggregat	Verfahren	Aggregat	Verfahren
Schachtofen	Midrex	Drehrohrofen	SL/RN
	HyL III		
	Arex	Wirbelschicht	Circofer
	Danarex	Drehherdofen	ITmk3
Retorte	HyL I, II		Inmetco
	Wirbelschicht		Fior
Finmet			Sidcomet
Iron Carbide		Dryiron	
Circored		Etagenofen	Primus

In dieser Versuchsreihe werden beide Reduktionsmittelarten eingesetzt. Dabei stehen das in der Klärschlammasche enthaltende Hämatit und der Phosphor in seinen verschiedenen Verbindungen im Vordergrund der Reduktion, da die anderen Hauptelemente der Klärschlammasche (Silicium, Aluminium, Calcium und Magnesium) der Schlackenphase anzu-

rechnen sind. Die Reduktion von Oxiden basiert darauf, dass jedes Oxid seinen eigenen Sauerstoffpartialdruck besitzt, dessen Größe von der Temperatur und dem Druck des Systems abhängig ist.



$$K_p = \frac{a_{\text{MeO}_2}}{a_{\text{Me}} \cdot p_{\text{O}_2}}$$

$a_{\text{MeO}_2}$  = Aktivität – Metalloxid /  $a_{\text{Me}}$  = Aktivität – Metall /  $p_{\text{O}_2}$  = Sauerstoffpartialdruck

Die Reduktion von Metalloxiden kann theoretisch auf folgendem Weg erzielt werden:

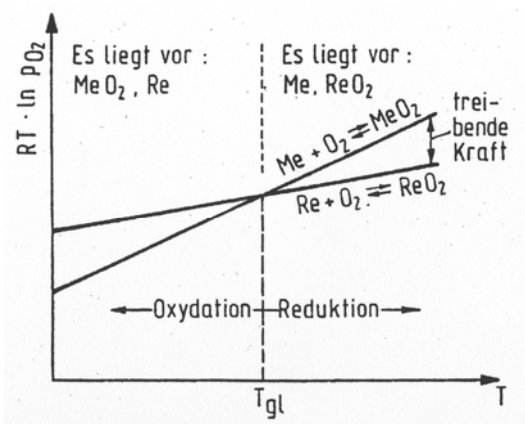
- Gleichgewichtsstörung durch Entfernung einer Komponente bei konstantem  $K_p$
- Einflussnahme auf die Gleichgewichtskonstante durch Veränderung von Druck und Temperatur

Da die Zersetzungstemperaturen der Oxide bei Normaldruck sehr hoch sind, ist eine rentable Umsetzung nicht möglich. Daher wird in der Praxis eine Reduktion des Metalloxids erzielt, indem ein festes oder gasförmiges Reduktionsmittel durch eigene Oxidation den Sauerstoff abbindet. Eine Reduktion ist nur möglich, wenn das Sauerstoffpotenzial des Oxids des zugegebenen Stoffes geringer ist als das des Metalloxids.

Durch Einsatz der freien Standardreaktionsenthalpie und durch die Verbindung mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ergibt sich die Gleichung für das Sauerstoffpotenzial in Abhängigkeit von der Temperatur:

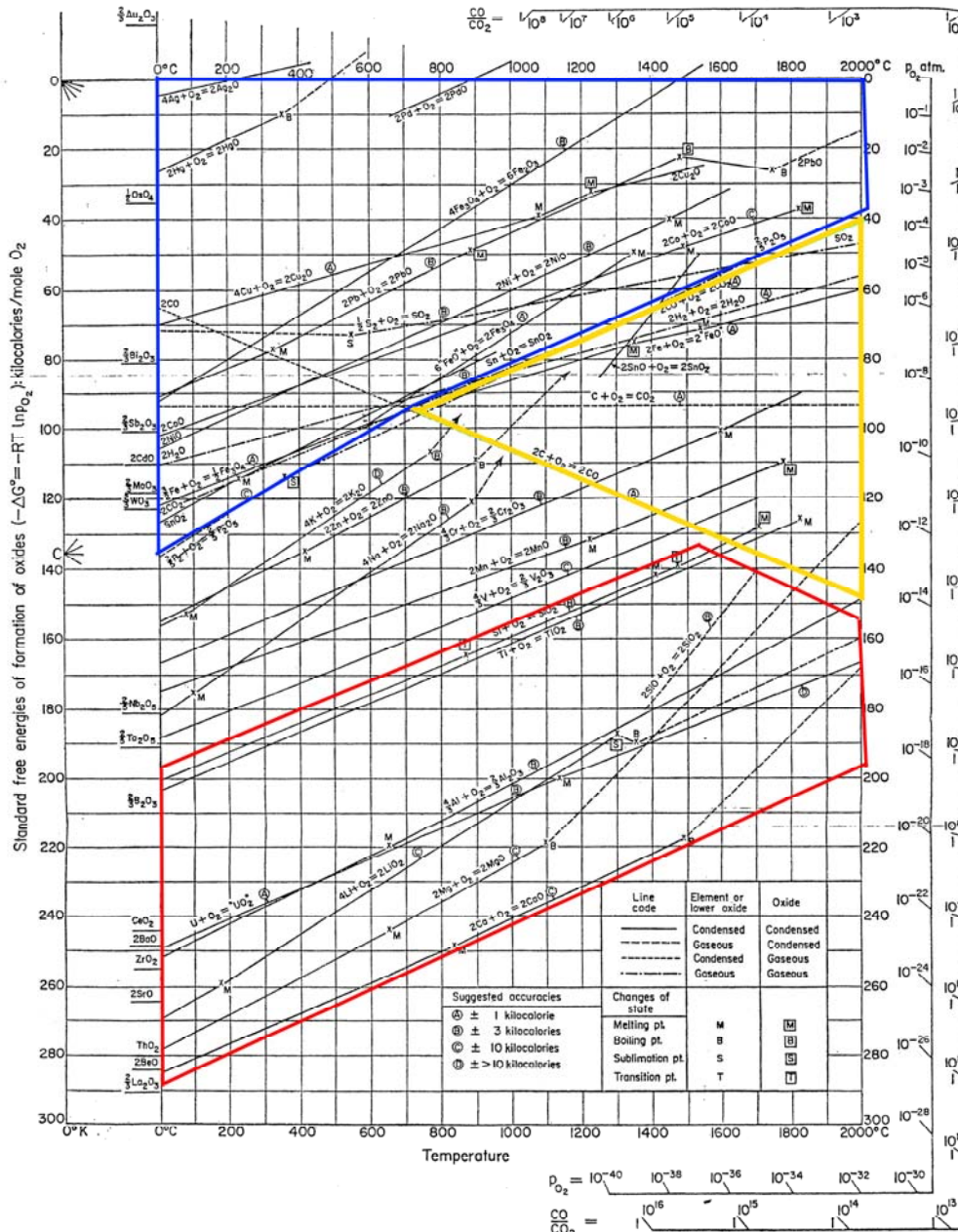
$$R \cdot T \cdot \ln p_{\text{O}_2} = \Delta H^0 - T \cdot \left( \Delta S^0 - R \cdot \ln \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2} \right)$$

Die Gleichung besitzt die Form einer Geradengleichung mit dem Klammerausdruck als Steigung. Beginnt die Auftragung dieser Gleichung bei  $T=0$  K mit  $\Delta H^0$  als y-Achsenabschnitt, wie in Bild 4.45 exemplarisch dargestellt, ergeben sich die dargestellten Geraden für das Metalloxid und das Reduktionsmittel.



**Bild 4.45** Reaktion zweier Oxidsysteme (GUDENAU, 2002)

Ist die Temperatur niedriger als  $T_{gi}$  kann keine Reduktion stattfinden. Erst wenn das Sauerstoffpotenzial des Oxids des Reduktionsmittels niedriger als das des Metalloxids ist, kann die Reduktion ablaufen. Die treibende Kraft für die Reaktion ist umso größer, je größer die Sauerstoffpotenzialdifferenz ist. Für verschiedene Oxide haben R. Richardson und H. Jeffes die Sauerstoffpotenziale in Diagrammen zusammengestellt (Bild 4.46).

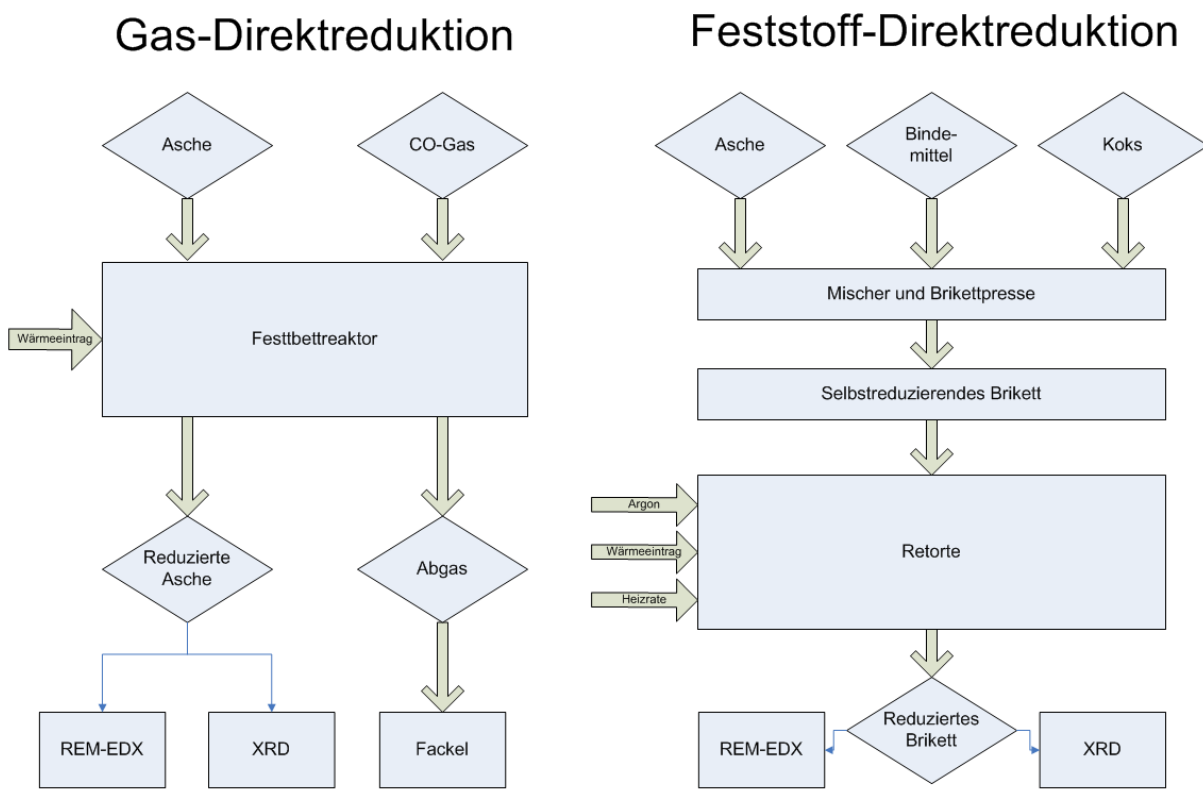


**Bild 4.46 Richardson-Jeffes-Diagramm (GUDENAU, 2002)**

Im Diagramm (Bild 4.46) ist deutlich zu erkennen, dass Eisen, Phosphor und die meisten Schwermetalle (blauer Bereich) bei Nutzung der Reduktionsmittel Kohlenmonoxid und Koks (gelber Bereich) ein höheres Sauerstoffpotenzial besitzen und reduziert werden können. Dagegen sind Calcium, Magnesium, Aluminium und Silicium aufgrund ihres niedrigeren Sauerstoffpotenzials der Schlackenphase anzurechnen (roter Bereich).

### 4.5.2 Versuchsaufbau und -durchführung

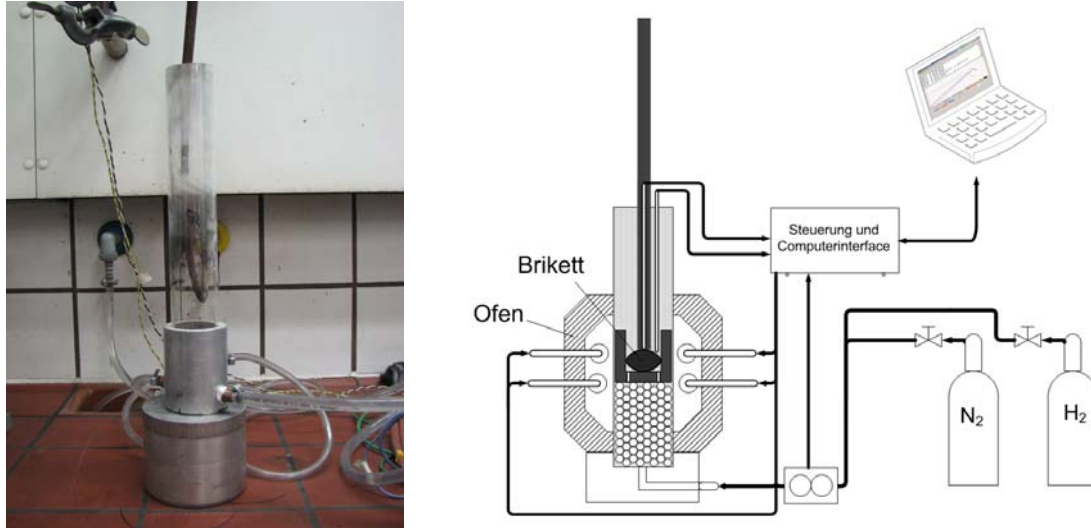
Mit der Direktreduktion wird versucht, die unterschiedlichen Sauerstoffpotenziale der Oxide in der Asche auszunutzen. Dadurch sollen einige Elemente in ihrer elementaren Form reduziert werden, um diese anschließend aus der Klärschlammasche mechanisch abzutrennen oder schon im Reduktionsprozess in die Gasphase zu überführen. Für die Reduktion der Klärschlammasche werden zwei Varianten untersucht: Zum einen die Feststoffreduktion mit Koks und zum anderen die Gasreduktion mit Kohlenmonoxid bzw. Wasserstoff. Bild 4.47 zeigt schematisch die Versuchabläufe der beiden Varianten.



**Bild 4.47 Versuchsablauf Metallurgie**

Die Reduktion mit dem Kohlenmonoxidgas oder Wasserstoff findet in einem Festbettreaktor statt, der vom Lehr- und Forschungsgebiet für Kokereiwesen, Brikettierung und Thermische Abfallbehandlung entwickelt wurde (siehe Bild 4.48).

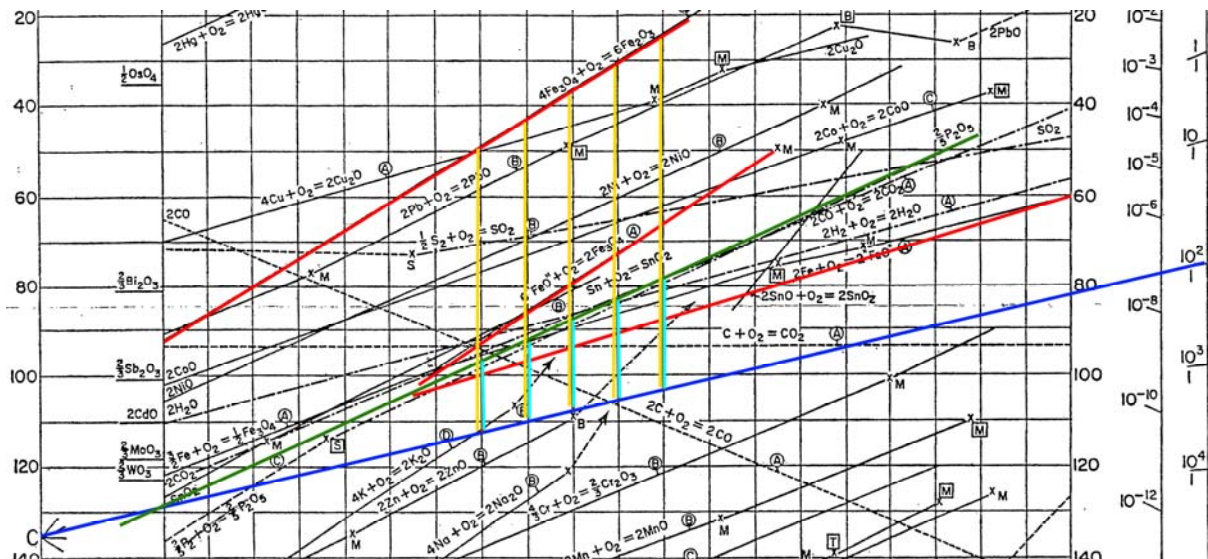
In dem aus Quarzglas ummantelten Reaktor wird ein poröser Tiegel auf eine Schüttung von Aluminakugeln gesetzt. Im porösen Tiegel befinden sich 10 g der Klärschlammasche. Das Reduktionsgas strömt in den Aluminiumblock, der das Quarzglas befestigt und gegenüber dem Sauerstoff aus der Luft abdichtet. Das Reduktionsgas strömt weiter in die Aluminaschüttung und verteilt sich gleichmäßig in dem Reaktor. Das Reduktionsgas umströmt und durchströmt die Klärschlammasche im Tiegel. Nach der Reduktion wird das Abgas nach Verlassen des Reaktors abgefackelt. Die Beheizung erfolgt durch Halogenstrahler direkt auf das Quarzglas. Für die Minimierung der Wärmeverluste ist die Isolierung des Reaktors mit Silicamatten notwendig.



**Bild 4.48 Festbettreaktor für die Gasreduktion**

Die Durchführung der Versuche findet in einem Temperaturbereich von 700°C bis 1.000°C und einer Kohlenmonoxidgaskonzentration größer 99% statt. Die Verweilzeiten bei den Endtemperaturen betragen 10, 30 und 60 Minuten. Die gleichen Bedingungen werden für die Reduktion mit Wasserstoff eingestellt. Das Wasserstoffgas hat eine Konzentration größer 99%. Durch die Reduktion mit Kohlenmonoxid bzw. Wasserstoff soll eine Überführung des unterschiedlich gebundenen Eisens und Phosphors in andere Phasen oder in ihre Elementarform erfolgen. Die Oxide von Silicium, Aluminium und Calcium nehmen an der Reduktion nicht teil, da sie zu niedrige Sauerstoffpotenziale besitzen. Das reine, eingesetzte Kohlenmonoxidgas setzt sich bei der Reduktion zum Kohlendioxid um. Es ist bei der Umsetzung mit 1% Kohlendioxid im Abgas zu rechnen, so dass sich die in Bild 4.49 dargestellte Reduktionslinie einstellt (blaue Linie im Ausschnitt des Richardson-Jeffes-Diagramms). Das Wasserstoffgas setzt sich zu Wasser um, hier ist mit 1% Wasser im Abgas zu rechnen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Wasserstofflinie in Bild 4.49 nicht eingezeichnet; sie liegt etwas oberhalb der Kohlenmonoxidlinie.





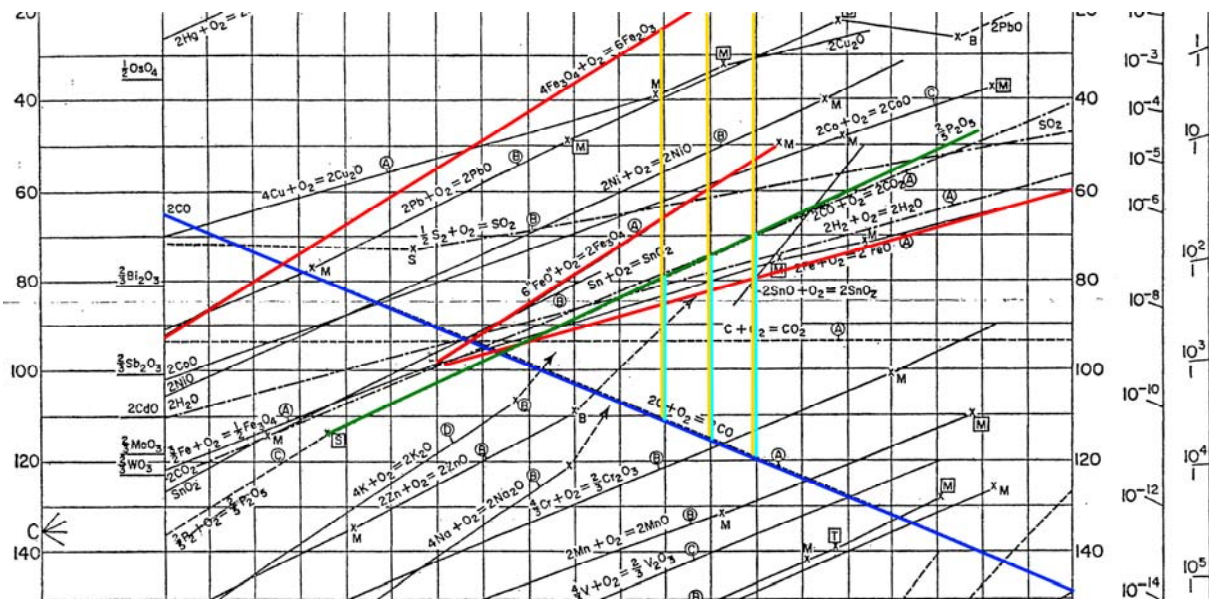
**Bild 4.49** Ausschnitt aus dem Richardson-Jeffes-Diagramm für den Arbeitsbereich Gasreduktion

Die Reduktionslinie des Gases ermöglicht eine Reduktion des Phosphoroxids (grüne Linie in Bild 4.49) mit steigendem Potenzial bei steigender Temperatur (türkise, senkrechte Linien). Die Reduktion des Eisens verläuft über die bekannten Oxidstufen des Eisens (rote Linien). Die Reduktion des Hämatits verläuft über die Zwischenstufen Magnetit und Wüstit bis zum reinen Eisen. Die Potenzialdifferenzen (gelbe senkrechte Linien) sind entsprechend der Oxidstufe und der Temperatur verschieden. Eine genaue Aussage darüber, was gebildet und inwieweit reduziert wird, ist nicht möglich, da hier keine Aktivitätskoeffizienten der Elemente berücksichtigt wurden und die Annahmen auf Gleichgewichtsbedingungen beruhen. Aber auch bei einer genaueren Betrachtung wäre eine belastbare Aussage bei dem komplexen Gemisch der Klärschlammasche kaum möglich. Allerdings kann bereits aus der Gleichgewichtsbetrachtung eine mögliche Tendenz der Reduktion abgeleitet werden. Die sich ergebenden Möglichkeiten sind folgende:

- Reduktion des in der Klärschlammasche enthaltenen Hämatits zum Reineisen
- Reduktion der Phosphorverbindungen zu elementarem Phosphor und Überführung in die Gasphase
- Bildung beider Komponenten zum Eisenphosphid
- Reduktion und Entfernung der Schwermetalle Kupfer, Nickel, Blei, Cadmium, Zinn und Zink über die Gasphase.

Die gleichen Überlegungen sind für den Ansatz der Feststoffreduktion anzusetzen. Da die Reduktionslinie (blaue Linie in Bild 4.50) bei der Reduktion mit festem Kohlenstoff deutlich niedriger liegt als bei der Gasreduktion, ergibt sich eine Erhöhung der Sauerstoffpotenzialdifferenz. Auch sind in Bild 4.50 die Reduktion des Phosphoroxids (grüne Linie) und der

Eisenoxide (rote Linien) und deren Sauerstoffpotenzialdifferenzen (türkise, senkrechte Linien für Phosphor und senkrechte gelbe Linien für Eisen) zu erkennen.



**Bild 4.50** Ausschnitt aus dem Richardson-Jeffes-Diagramm für den Arbeitsbereich Feststoffreduktion

Der Arbeitsbereich liegt bei der Feststoffreduktion zwischen 1.100°C und 1.300°C. Die höheren Temperaturen sind notwendig, da der Stoffaustausch bei der Feststoffreduktion im Bereich der Diffusion abläuft. Die Diffusion verläuft bei niedrigeren Temperaturen zu langsam.

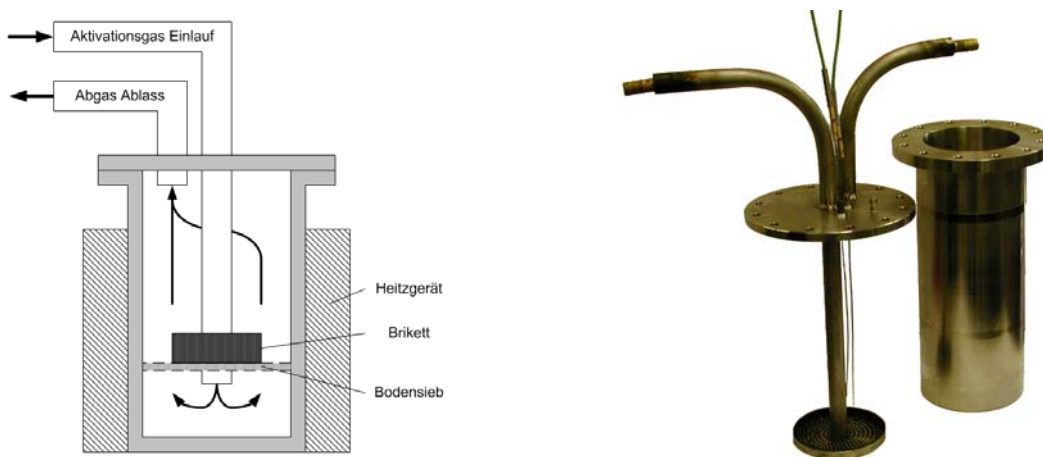
Die Versuche der Feststoff-Direktreduktion erfolgen über drei Prozessstufen (siehe Bild 4.47). Die Zuführung der drei Komponenten Klärschlammasche, Reduktionsmittel Koks und Bindemittel in einem Hochleistungsmischer in der ersten Prozessstufe führt zu einer sehr homogenen Vermischung. Als Bindemittel dient ein sowohl anorganisches als auch organisches Bindesystem, das derzeit in der Eisenhüttenforschung für selbstreduzierende Briketts erprobt wird (SEABRA DA ROCHA, 2009). Die Verpressung des Gemenges aus dem Mischer zu einem Brikett von 20 g und 5 g findet in einer Brikettierpresse bei einem Druck von 100 MPa statt. Ein erzeugtes Brikett ist in Bild 4.51 dargestellt. Durch die gleichmäßige Verteilung und die hohe Presskraft werden die feinen Partikel der Klärschlammasche und des Kokes näher zusammengeführt. Dadurch ergeben sich eine Verkürzung der Diffusionswege und eine schnellere Reaktion.





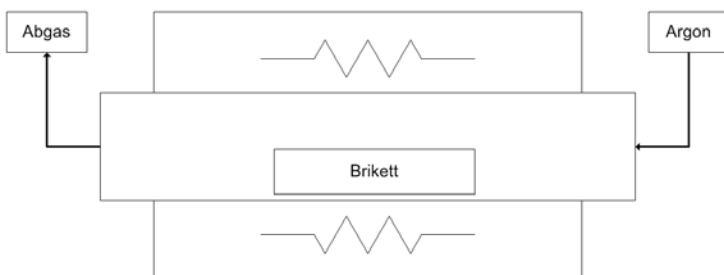
**Bild 4.51 Brikett für den Einsatz in die Retorte**

Die Reduktion der erzeugten Briketts läuft in einer aus speziellem Hochtemperaturstahl gebauten Retorte bei Temperaturen von 1.100°C und 1.200°C. ab. Das Brikett wird in die Retorte (siehe Bild 4.52) eingesetzt und für eine reine Reduktion unter Argonatmosphäre mit einer Heizrate von 5 K/min auf Endtemperatur aufgeheizt. Die Verweilzeit beträgt eine Stunde.



**Bild 4.52 Retorte für die Feststoffreduktion**

Zusätzlich werden Briketts mit einem Gewicht von 5 g erzeugt, um sie in einem Rohrofen einzusetzen, der die Möglichkeit besitzt, Heizraten von über 50 K/min zu realisieren. Die Erzeugung der Briketts verläuft nach den gleichen Prozessstufen wie die der größeren Briketts. Der schematische Versuchsaufbau ist in Bild 4.53 dargestellt. Der Versuchsablauf für die Versuche im Rohrofen ist identisch mit den Versuchen in der Retorte.



**Bild 4.53 Rohrofen für Feststoffreduktion bei hohen Heizraten**

Die reduzierten Klärschlammaschen, sowohl aus der Gas- und Feststoffreduktion, werden anschließend einer Röntgenpulverdiffraktometrischen Analyse (XRD) und einer Raster-elektronenmikroskopie (REM) mit integrierter Röntgenmikroanalyse (EDX) unterzogen. Damit sollen Veränderungen oder Umlagerungen der Phasen innerhalb des Gefüges in der Asche erkannt werden.

### 4.5.3 Versuchsergebnisse und -auswertung

#### 4.5.3.1 Gas-Direktreduktion

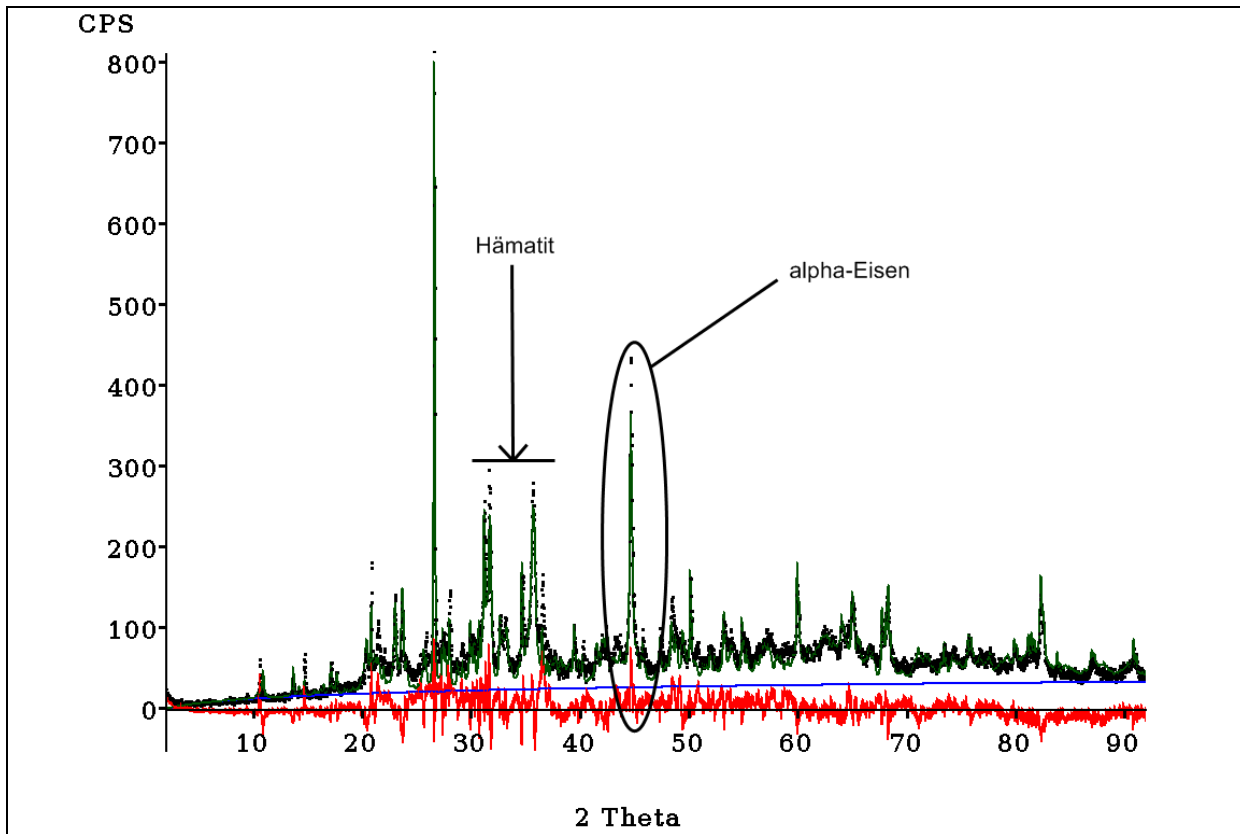
Bei allen Reduktionsversuchen mit Kohlenmonoxid- und Wasserstoffgas konnte eine deutliche optische Veränderung der Klärschlammasche beobachtet werden. Bild 4.54 zeigt die Klärschlammasche vor und nach der Reduktion. Die vorher matt-rötliche Klärschlammasche war nach der Reduktion dunkelgrau bis schwarz mit einem leichten Grauschimmer, unabhängig davon ob Kohlenmonoxid- oder Wasserstoffgas eingesetzt wurde.



**Bild 4.54** Klärschlammasche vor der Reduktion (links) und nach der Reduktion (rechts)

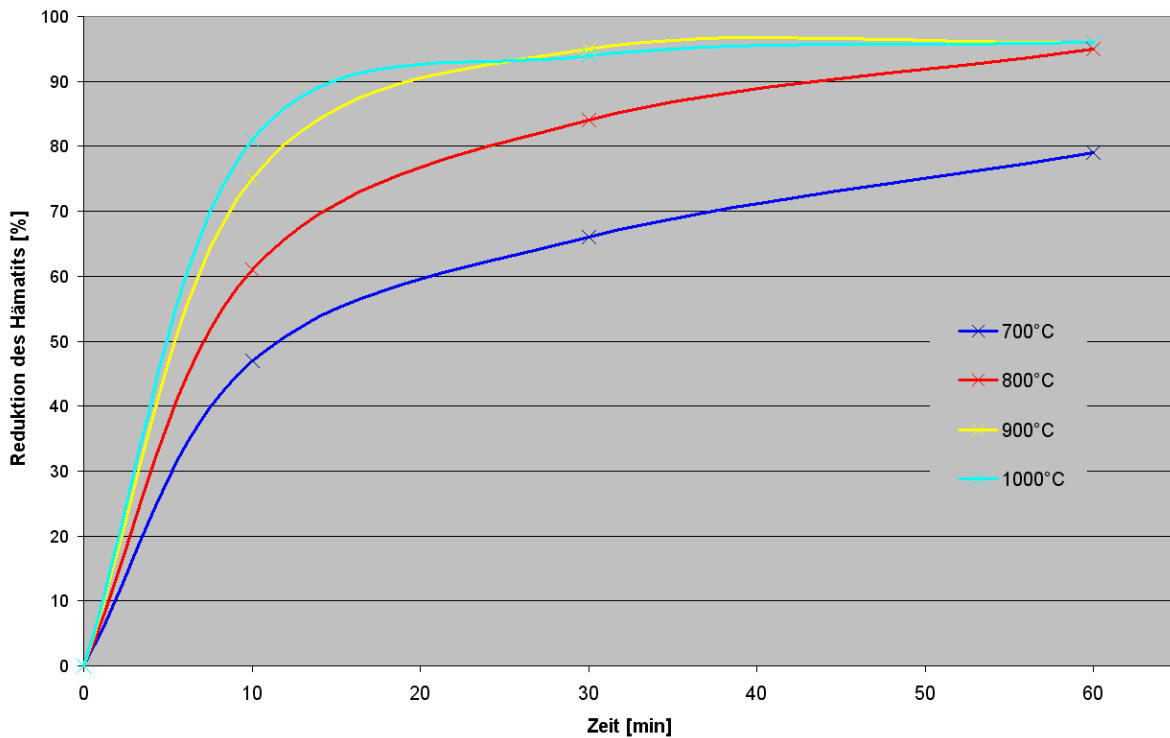
Qualitativ waren mit den XRD-Aufnahmen bei allen reduzierten Klärschlammaschen der Rückgang der Hämatitphase und die Zunahme des reinen Eisens festzustellen. In Bild 4.55 ist exemplarisch eine XRD-Aufnahme einer Klärschlammasche, die bei 700°C mit Kohlenmonoxid reduziert wurde, aufgezeigt. Deutlich sind im Vergleich zum Bild 4.1 der Rückgang des Hämatits und die Bildung des reinen Eisens zu erkennen.

Weitere Verbindungen in denen der Phosphor reduziert oder als Eisenphosphid vorkam, waren in den XRD-Aufnahmen nicht zu identifizieren.



**Bild 4.55** XRD-Aufnahme der mit Kohlenmonoxid reduzierten Klärschlammasche bei 700°C

Die quantitative Auswertung der Kohlenmonoxidgasreduktion ist in Bild 4.56 dargestellt.

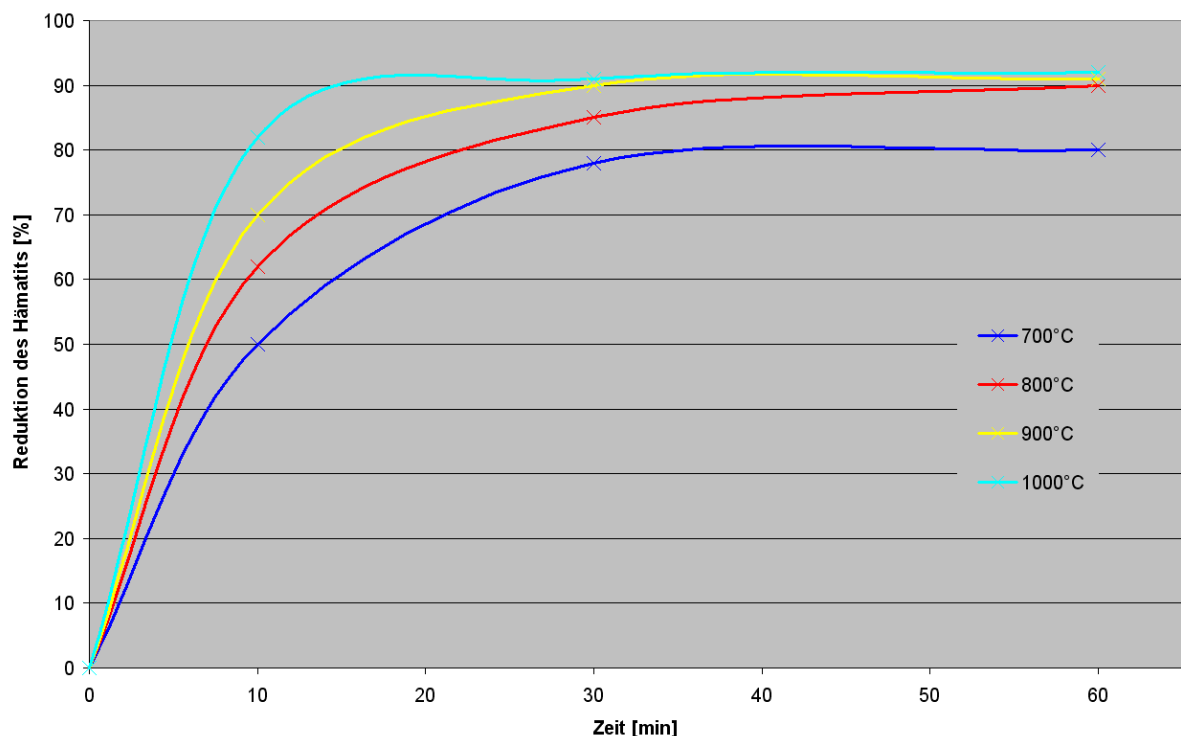


**Bild 4.56** Reduktion des Hämatits mit Kohlenmonoxidgas

In Bild 4.56 ist zu erkennen, dass durch höhere Temperaturen die Reduktionsgeschwindigkeit des Hämatits steigt. Bereits nach 30 Minuten ist bei Reaktionstemperaturen von 900°C und 1.000°C schon eine Umsetzung von 95% des Hämatits erreicht. Dagegen wird er bei einer Reaktionstemperatur von 800°C erst nach 60 Minuten zu 95% umgesetzt. Bei 700°C ist auch nach 60 Minuten nur eine Reduktion von 80% des Hämatits zu verzeichnen.

Ähnliche Reduktionsverläufe sind in Bild 4.57 dargestellt. Die Reduktionen mit Wasserstoffgas bei Temperaturen von 900°C und 1.000°C sind hinsichtlich der Reduktionsgeschwindigkeit mit der Reduktion mit Kohlenmonoxidgas gleich. Allerdings erreicht die maximale Umsetzung des Hämatits bei der Reduktion mit Wasserstoffgas lediglich 90%. Bei 700°C und 800°C zeigt sich bei der Wasserstoffgasreduktion eine höhere Reduktionsgeschwindigkeit als bei der Kohlenmonoxidgasreduktion. Dies ist auf die niedrigere Aktivierungsenergie bei der Wasserstoffreduktion und den größeren Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs im Vergleich zum Kohlenmonoxid zurückzuführen (EL-GEASSY, 1986).

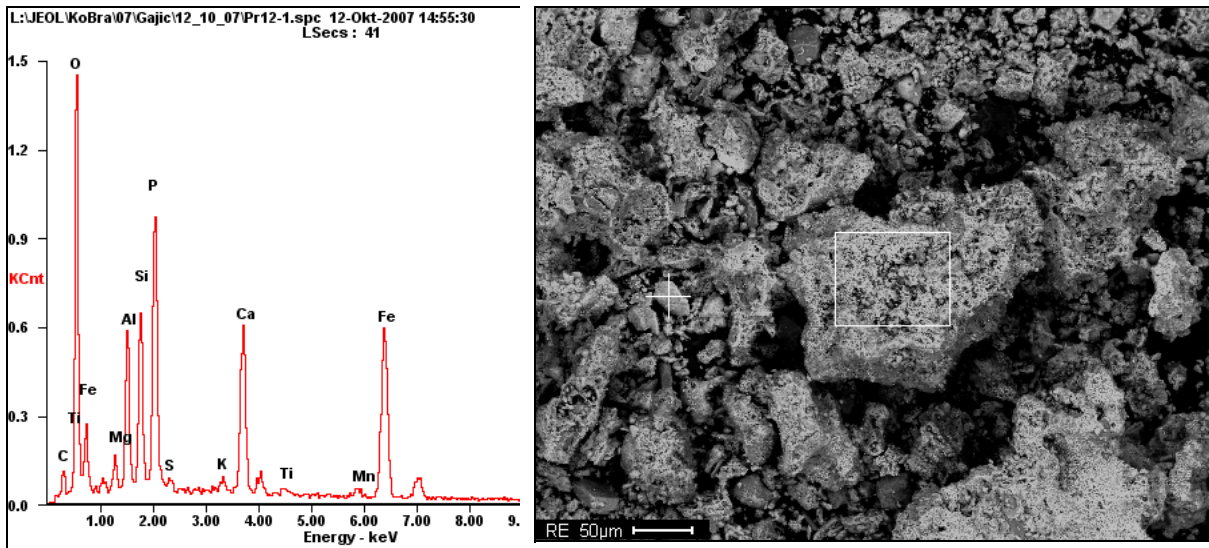
Die Ergebnisse der Reduktion des Hämatits in der Klärschlammasche stimmen gut mit verschiedenen Ergebnissen von Untersuchungen der Gasreduktion von Eisenerz überein (HUGHES et al., 1982; EL-GEASSY, 1986; PRAKASH et al., 2000; BAHGAT et al., 2007).



**Bild 4.57 Reduktion des Hämatits mit Wasserstoffgas**

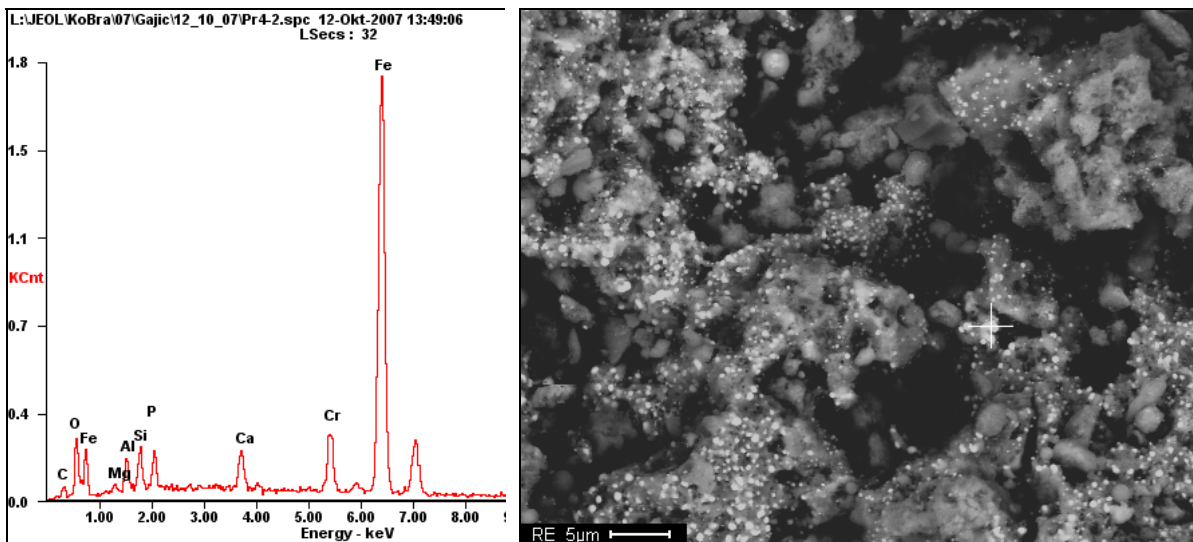
Für eine mechanische Abtrennung des Eisens von der Klärschlammasche muss mittels Mikroskopie geklärt werden, wie das Eisen ausgeschieden wird und in welcher Korngröße es vorliegt. Bild 4.58 zeigt das Rückstreuелеktronenbild einer Asche, die bei 800°C mit Wasserstoffgas reduziert wurde. In einem Kornspektrum von 50 µm bis 100 µm sind mehrere Phasen im Rückstreuелеktronenbild nicht zu erkennen. Die Elementverteilung im

analysierten Probekorn zeigt eine ähnliche Verteilung wie sie bei der ursprünglichen Asche aufzufinden war (siehe Bild 4.8).



**Bild 4.58 EDX und REM reduzierte Asche (800°C; Wasserstoffgas)**

Die reduzierte Klärschlammasche zeigt nach der Behandlung eine poröse Struktur, die auf einen Materialabbau im Korn und eine Ausscheidung des Eisens auf der äußeren Oberfläche hindeutet. Bild 4.59 zeigt ein Rückstreuungselektronenbild mit höherer Auflösung der mit Wasserstoffgas bei 800°C reduzierten Klärschlammasche. Deutlich sind feinste Eisenausscheidungen im Bereich von 1 µm auf der äußeren Oberfläche der Klärschlammasche zu erkennen.



**Bild 4.59 EDX und REM höherer Auflösung der reduzierten Asche (800°C; Wasserstoffgas)**

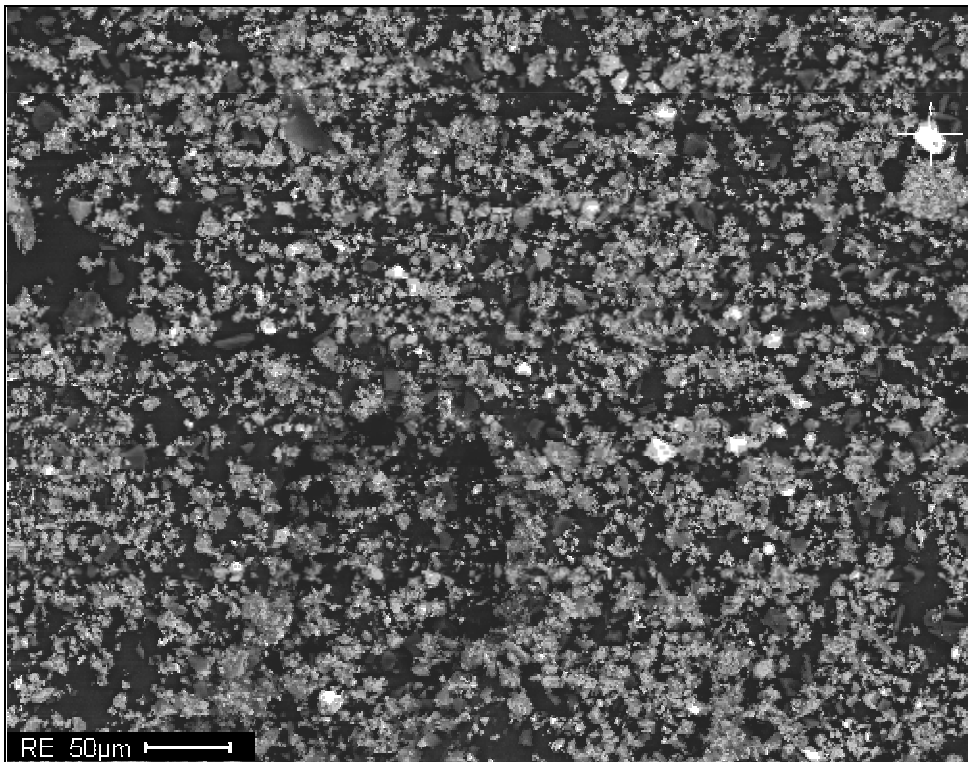
Für die Möglichkeit einer mechanischen Aufbereitung müsste die Klärschlammasche einer Mikrofeinmahlung unterzogen werden, um die feinsten Eisenausscheidungen vom Klärschlammaschekorn abzutrennen. Jedoch ist aus der Zement- und Rohstoffindustrie



bekannt, dass die Zerkleinerungsprozesse maßgebliche Kostenverursacher sind (RUMPF, 1976). Somit ist eine Hochtemperaturbehandlung der Asche mit Nachschaltung einer Zerkleinerung auch betriebswirtschaftlich nicht sinnvoll. Die Gasreduktion bietet damit keine wirtschaftlich umsetzbare Möglichkeit der Phasenreicherung und Abtrennung einer phosphorreichen Phase.

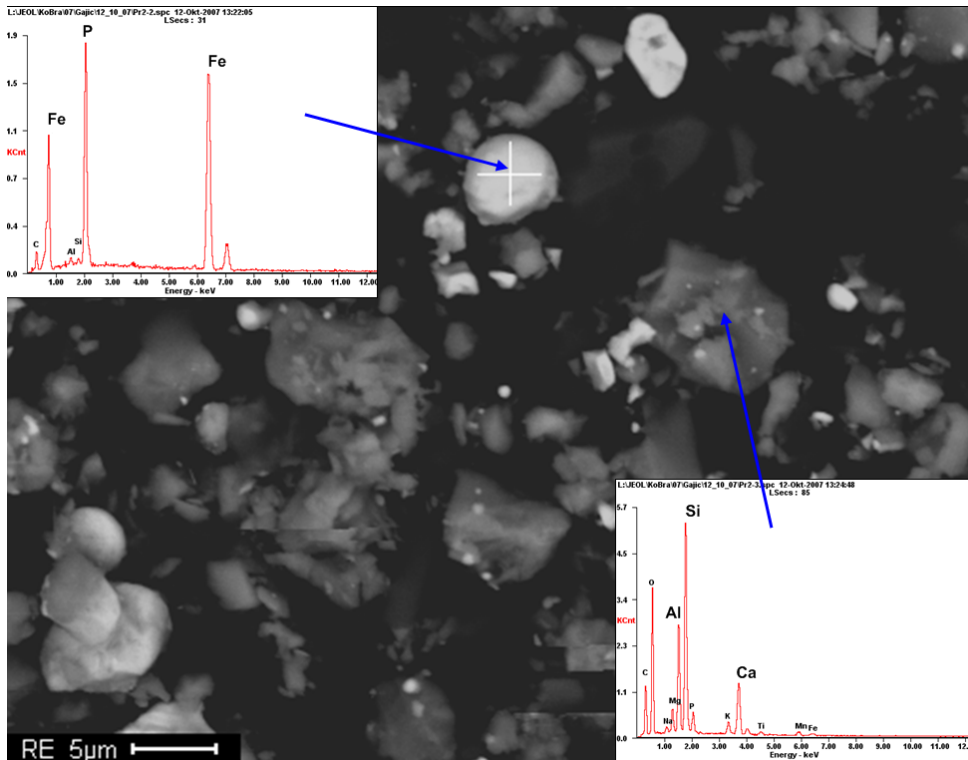
#### 4.5.3.2 Feststoff-Direktreduktion

Bei den Feststoffreduktionsversuchen der selbstreduzierenden Briketts bei Versuchstemperaturen von 1.100°C und 1.200°C sind in dem Rückstreuelektronenbild drei Phasen zu registrieren (siehe Bild 4.60): Es treten eine weiße, eine graue und eine schwarze Phase auf. Durch die integrierte Röntgenmikroanalyse konnte gezeigt werden, dass die dunkle Phase aus Kohlenstoffpartikeln besteht, die sich nicht umgesetzt haben. Die beiden anderen Phasen sind bei höherer Auflösung in Bild 4.61 deutlicher dargestellt.



**Bild 4.60** Rückstreubild selbstreduzierendes Brikett bei 1.200°C

Die EDX-Analyse zeigt, dass sich reines Eisenphosphid und aus den restlichen Hauptbestandteilen der Klärschlammasche Calcium-Aluminium-Silikat gebildet haben.



**Bild 4.61 EDX und REM in höherer Auflösung des selbstreduzierenden Briketts bei 1.200°C**

Bild 4.61 zeigt zwei deutlich voneinander getrennte Phasen. Beide Phasen besitzen verschiedene Oberflächeneigenschaften, so dass die Trennung der beiden Phasen durch Flotation möglich wäre.

Da Sulfide und Phosphide ähnliche elektrochemische Eigenschaften an der Oberfläche besitzen, ergibt sich die Möglichkeit der Chemisorption von Xanthogenaten an der Phosphidoberfläche (HOLLEMAN und WIBERG, 1971a und 1971b). Die Forderung der Übertragung eines Elektrons von einem Xanthoagent-Ion zum Sulfidgitter wird der Anwendung an Phosphidoberflächen gerecht, da auch Eisenphosphide elektronenübertragene Eigenschaften besitzen und in der Katalysatortechnik eingesetzt werden (WANG et al., 2002; OYAMA, 2003; ZUZANIUK und PRINS, 2003).

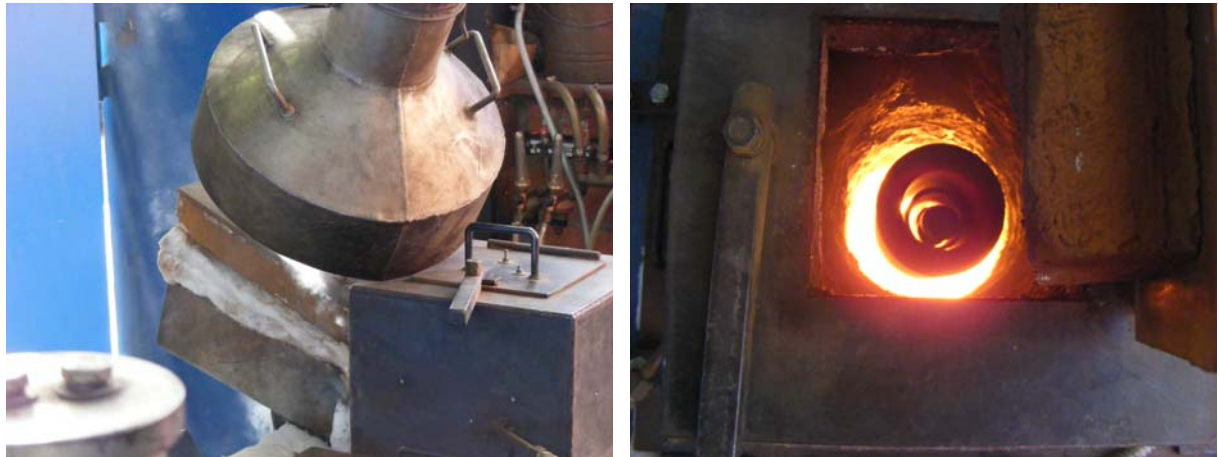
Für die Sulfidflotation wurden die Xanthogenate erfolgreich angewendet (MIELCZARSKI, 1986; BASILIO et al., 1996; FINKELSTEIN, 1997; ÖNAL et al., 2005). Für die Flotationsversuche wurde als Sammler Kaliummethylxanthogenat eingesetzt.

Die Flotationsversuche zeigten, dass für die durch Reduktion erzeugten Partikel der beiden Phasen, die kleiner als 20 µm sind, keine technisch tragbare Selektivität erreicht wird. Das Ziel muss sein, die erzeugten Phasen in einem Korngrößenspektrum von 50 µm bis 100 µm zu erzeugen.

Ein wichtiger Einflussparameter auf das Korngrößenwachstum ist die Endtemperatur bei der Reduktion. Für ein höheres Temperaturniveau war die Anmietung eines Retortenofens beim

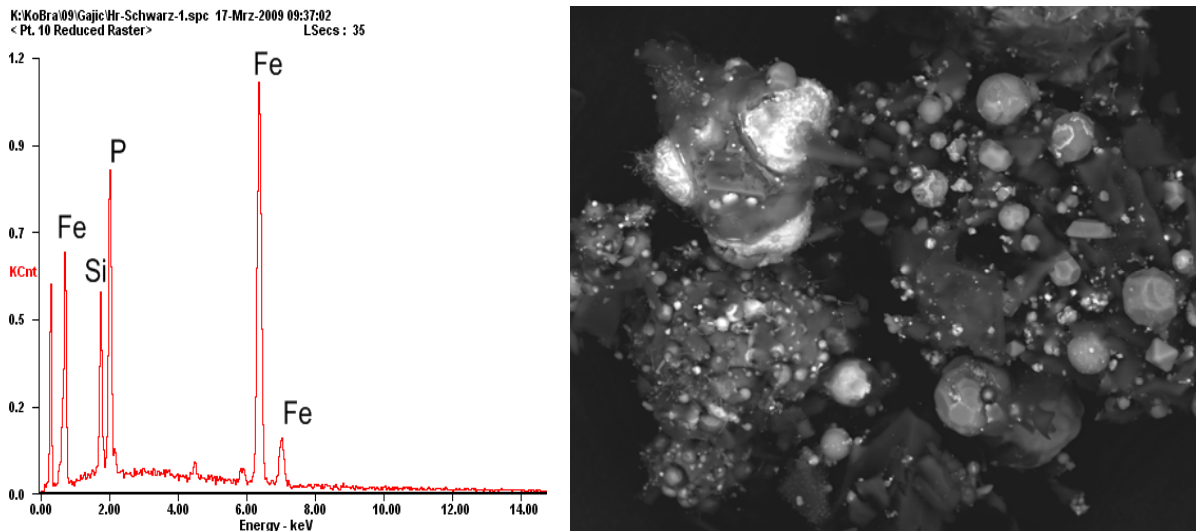


Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen notwendig. Mit dem Ofen ist die für den Versuch benötigte Temperatur von 1.300°C erreichbar. In einem Schammotttiegel werden fünf der 20 g Briketts eingesetzt und durch einen Graphitzylinder umschlossen. Der Graphitzylinder absorbiert die Wirbelströme des Induktionsofens. Der Ofenraum wird über die Versuchsdauer mit Argongas gespült. Der Versuchablauf ist mit den vorherigen Versuchen in der Retorte identisch. Die Versuchsanordnung und die eingesetzten Briketts im Ofen unter Argonatmosphäre sind in Bild 4.62 dargestellt.



**Bild 4.62** Hochtemperaturretorte (links) und Briketts im Ofen (rechts)

Während des Versuchsablaufs war zu erkennen, dass die Briketts aufgeschmolzen sind. Die Schmelze war nach Versuchsende und Abkühlung nicht erstarrt, sondern lag pulverförmig vor. Dies kann an einem zu hohen Anteil des Reduktionsmittels im Brikett gelegen haben, der zu einem hohen Kohlenstoffgehalt führte und einen kompletten Zusammenschluss der Schmelze verhinderte. Die REM-Aufnahme in Bild 4.63 zeigt keine eindeutig getrennten Phasen, wie es bei den Versuchstemperaturen von 1.100°C und 1.200°C zu erkennen war. Vielmehr sind deutliche Verschmelzungen verschiedener Phasen zu sehen. Vor allem tritt die Eisenphosphidphase (helle Phase in Bild 4.63) nicht mehr rein auf, sondern ist mit Silikaten verschlackt.

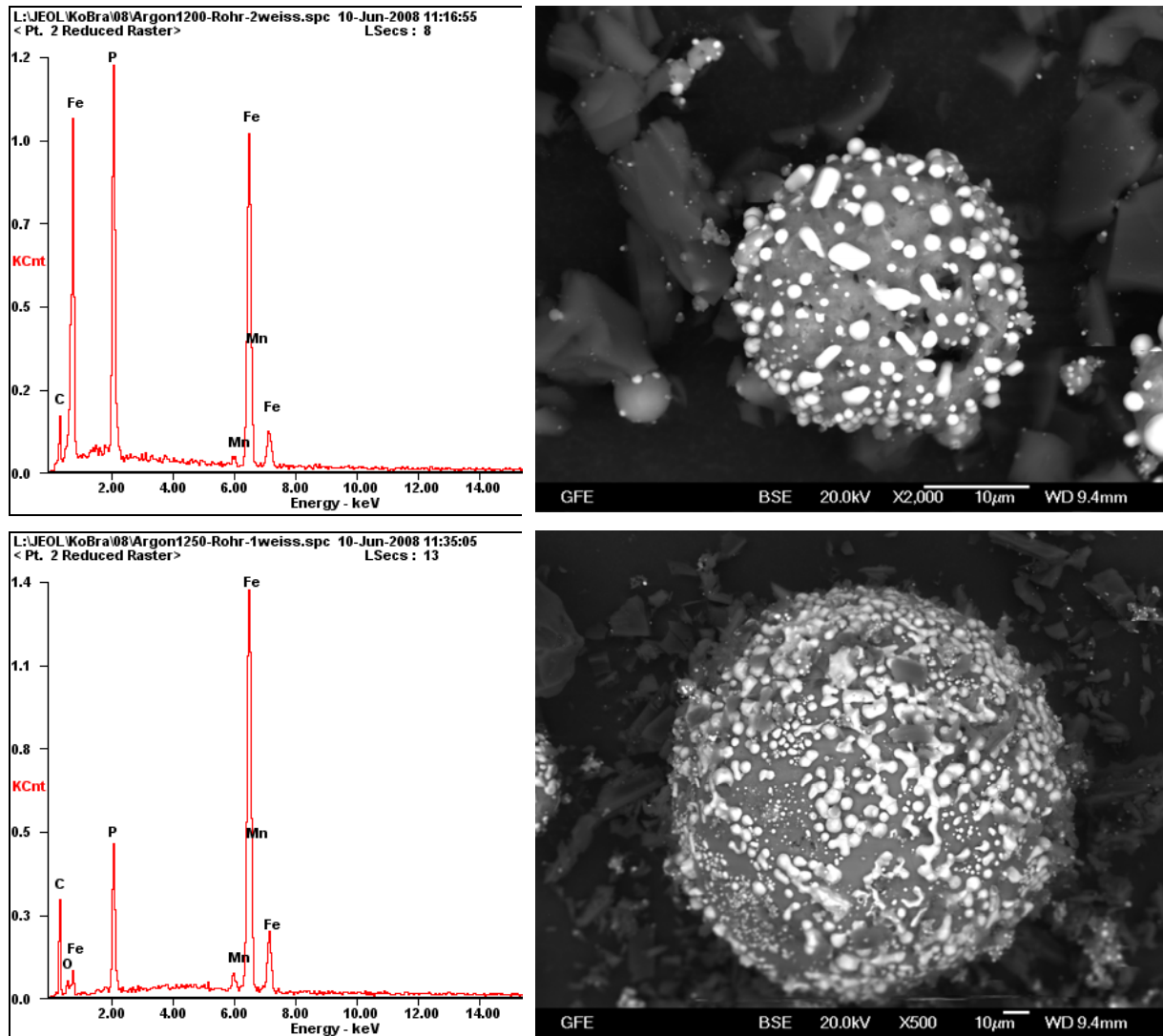


**Bild 4.63 EDX und REM der selbstreduzierenden Briketts bei 1.300°C**

Eine Anhebung der Temperatur über 1.200°C führt damit zur Einbindung des Eisenphosphids in eine amorphe Silicatphase und Verschmelzung anderer Komponenten untereinander, so dass eine mechanische Aufbereitung des reduzierten Materials unmöglich ist.

Ein weiterer Parameter, der großen Einfluss auf das Kornwachstum hat, ist die Heizrate. Für diese Untersuchung wurden die kleineren Briketts in einem Rohrofen eingesetzt. Die Heizrate betrug unter Argonatmosphäre 50 K/min.

In Bild 4.64 sind die REM- und EDX-Aufnahmen bei einer Versuchstemperatur von 1.100°C und 1.200°C dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich durch den hohen Energieeintrag in kurzer Zeit die Klärschlammasche zu kugelförmigen Körnern formiert hat. Da die Kugel als geometrische Form das geringste Flächen-Volumen-Verhältnis besitzt, versucht das System durch Bildung kugelförmiger Partikel dem hohen Energieeintrag zu entgehen. Die Korngröße der gebildeten Körner reichte von 10 µm bis 100 µm. Wiederum bildeten sich reines Eisenphosphid als Phase, sowie eine "Rest-Phase", die hauptsächlich aus Calcium-Aluminium-Silikat besteht, wobei die Eisenphosphidphase auf der Oberfläche des Calcium-Aluminium-Silikats ausscheidet. Bei 1.100°C tritt die Ausscheidung des Eisenphosphids als Korn in einer Größe von 1 - 2 µm auf der Oberfläche der restlichen Phase aus. Die Körner sind über die Kugeloberfläche statistisch gleichverteilt und treten abgegrenzt voneinander auf. Hingegen ist bei der Versuchstemperatur von 1.200°C zu beobachten, dass die ausgeschiedene Eisenphosphidphase im Schmelzbereich war und sich die Körner untereinander vernetzt haben.

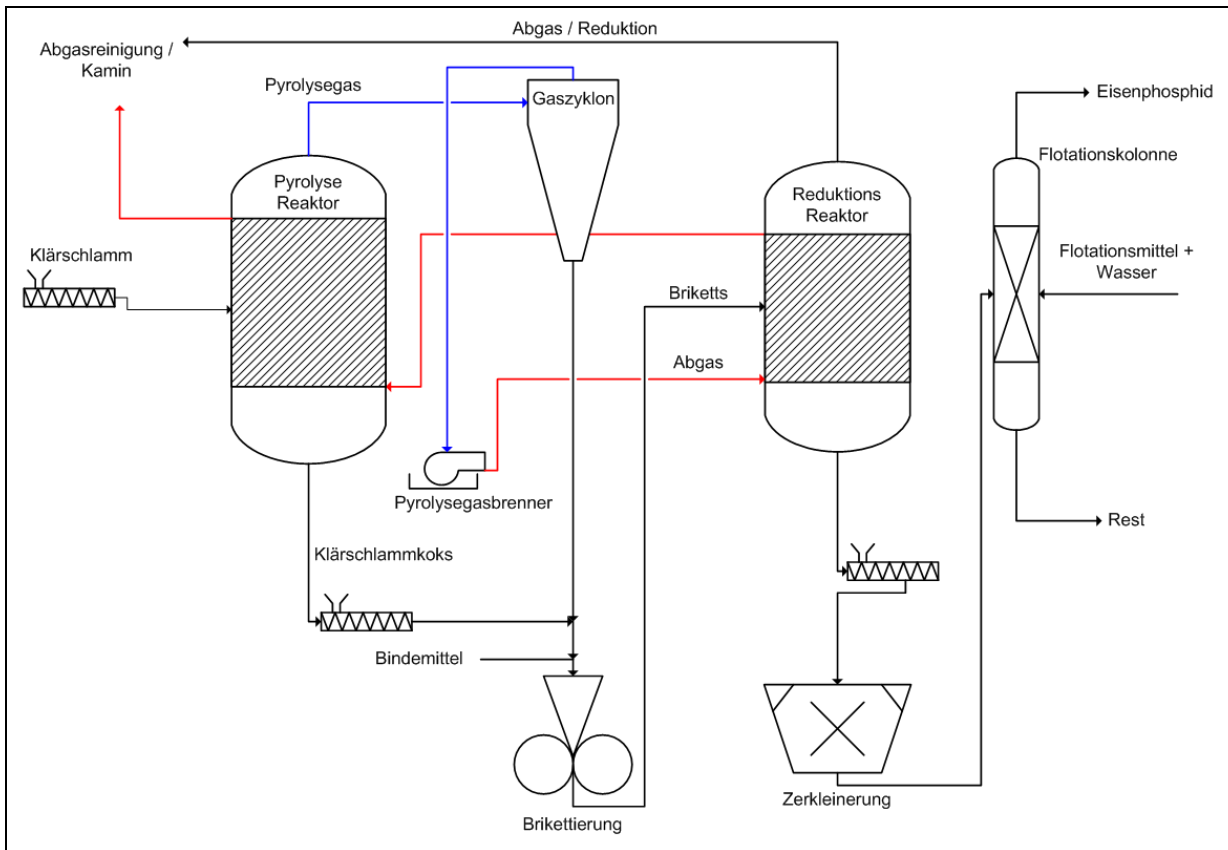


**Bild 4.64** EDX und REM der selbstreduzierenden Briketts bei 1.100°C (oben) und 1.200°C (unten) im Rohrofen

Eine Trennung der beiden verschmolzenen Phasen ist durch eine mechanische Aufbereitung ausgeschlossen. Die Feststoffreduktion würde auch bei einer erfolgreichen Trennung der beiden Phasen durch Flotation keinen Vorteil bei einer Vorschaltung vor dem chemischen Aufschluss bieten, da der hohe energetische Aufwand für die Reduktion nicht wirtschaftlich tragbar wäre.

Die Erkenntnisse aus der Feststoffreduktion könnten jedoch für einen anderen Verfahrensweg als Überlegung genutzt werden. Da für die Reduktion Energie und Kohlenstoff benötigt werden, sollte die Betrachtung der Reduktion nicht bei der Asche, sondern beim Klärschlamm beginnen. Durch den Einsatz der Pyrolyse kann aus Klärschlamm ein kohlenstoffreiches Karbonisat und ein heizwertreiches Gas erzeugt werden (KAMINSKY und KUMMER, 1989; CABALLERO et al., 1997; INGUANZO et al., 2002; KARAYILDIRIM et al., 2006; MANYA et al., 2006). Die benötigte Energie und das Reduktionsmittel sind somit im Klärschlamm enthalten. Die gewonnenen Produkte sind

Eisenphosphid und Calcium-Aluminium-Silikat. Das Eisenphosphid kann chemisch zum Calcium- oder Magnesiumphosphat umgesetzt und das Calcium-Aluminium-Silikat in die Baustoffindustrie abgegeben werden. Ein mögliches Verfahrensschema ist in Bild 4.65 wiedergegeben.



**Bild 4.65** Verfahrensschema Feststoffreduktion Klärschlamm

Bild 4.65 zeigt ein zweistufiges Verfahren mit anschließender Aufbereitung. Das erzeugte Karbonisat wird nach der Pyrolyse im ersten Reaktor mit Bindemittel in einer Walzenpresse zu einem Brikett agglomeriert. Die Reduktion der Briketts erfolgt anschließend unter Argonatmosphäre in einem zweiten Reaktor. Nach den beiden Reaktionsstufen finden die Zerkleinerung der reduzierten Briketts sowie eine Flotation statt, um das Eisenphosphid von den Silikaten zu trennen. Das erzeugte Pyrolysegas aus dem ersten Reaktor wird verbrannt und das Abgas für die Beheizung des zweiten Reaktors genutzt. Die weitere Nutzung der Restenergie des Abgases nach dem Reduktionsreaktor wäre eventuell im Pyrolysereaktor möglich, da dort nur ein Temperaturniveau von 450°C bis 550°C nötig ist. Anschließend erfolgt eine Abgasreinigung für das verbrannte Pyrolysegas und das Abgas der Reduktion.

Inwieweit dieser Prozess autotherm zu betreiben ist, wie die weitere Optimierung der Reduktion für die Erzeugung größerer Körner aussieht und ob eine erfolgreiche Flotation möglich ist, kann aus den Versuchen des Arbeitspakets nicht vorausgesagt werden. Hier

existiert weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf in Form einer Machbarkeitsstudie zu wirtschaftlichen und technischen Aspekten.

Für eine weitere Verzahnung der Projektpartner und weiteren Erkenntnisgewinn erfolgte zum Bioleaching eine Übergabe einiger reduzierter Klärschlammaschen aus der Gas- sowie Feststoffreduktion an das Institut für Hygiene und Umweltmedizin des Universitätsklinikums der RWTH Aachen. Die Anwendung des Bioleachings auf die reduzierten Klärschlamm- aschen ergab kein anderes Ergebnis als beim Bioleaching der Referenzasche und wird daher nicht weiter dokumentiert.

## 4.6 Zusammenfassung

Ziel der Untersuchungen war es, den Phosphor in den Aschen durch thermische Prozesse und anschließende mechanische Verfahrenstechnik in eine konzentriertere Form zu überführen. Dabei wurden Prozessparameter der Verbrennung variiert, die Klärschlamm- aschen mit und ohne Additive calciniert und metallurgische Behandlungsprozesse angewandt. Als mechanische Trenntechniken wurden die Flotation, die Dichtesortierung und die Magnetabscheidung eingesetzt. Des Weiteren wurde eine Versuchsreihe für die Einflussnahme auf die Verbrennung über die Auswirkung auf die Aschebildung hinweg auf den Effekt im Laugungsprozess betrachtet.

- Die Ergebnisse der REM und EDX zeigen deutlich, dass Phosphor, Calcium, Eisen, Aluminium und Silizium die dominanten Elemente in den Rohaschen sind. Die Gehalte der Elemente schwanken von Partikel zu Partikel. Mit geringeren Anteilen treten die Elemente Natrium, Kalium, Magnesium und die Schwermetalle auf. Das entscheidende ist das Auftreten aller relevanten Elemente in jedem Partikel, wodurch der hohe Verwachsungsgrad der Komponenten in diesen Aschen bestätigt wird. Die Partikel sind Agglomerate aus Quarz, Hämatit, Whitlockit, Stanfieldit, Feldspäten, Mischkristallen und amorpher Phase.
- Die Schlussfolgerung aus den mechanischen Trennversuchen und den anschließenden REM- und EDX-Untersuchungen ist, dass die Aufbereitung der Klärschlammasche keine Möglichkeit bietet den Phosphor anzureichern. Der hohe Verwachsungsgrad der Phasen ist auf die Bildung der Aschepartikel bei der Verbrennung zurückzuführen.
- Die Verbrennungsversuche in der Wirbelschicht und in der brikkettierten Form ergeben, dass die Variation der Verbrennungstemperatur, der Korngröße und die Zugabe von Additiven nicht dazu führen eine reine Phosphorverbindung in der Asche oder eine phosphorangereicherte Phase zu erzeugen. Diese Versuchsreihe für eine indirekte Einflussnahme auf die Laugung zeigt deutlich, wie die im Rückgewinnungsverfahren



anschließende Laugung der Klärschlammaschen bei gleichbleibenden Laugungsbedingungen von den vorherigen Feuerungsparametern, wie z.B. Temperatur, Additiv, Additivmenge etc., abhängig ist. Intensive Grundlagenforschung ist hier noch von Nöten, um die Zusammenhänge zwischen Feuerungsparametern und Laugungsverhalten der verschiedenen Elemente der Asche herauszuarbeiten.

- Eine Veränderung durch die Calcination der Klärschlammasche derart zu erzielen, dass eine phosphorreiche Phase hergestellt und mechanisch aufbereitet wird, ist nicht gelungen. Deshalb wird keine Diskussion über eine technische Umsetzung oder wirtschaftliche Betrachtung vorgenommen. Jedoch zeigen die anschließenden Laugungsuntersuchungen der nachbehandelten Aschen aufschlussreiche Ergebnisse in Bezug auf das Laugungsverhalten in Abhängigkeit der Nachbehandlung der Klärschlammaschen.
- In den metallurgischen Versuchen gelang es mit der Technik der selbstreduzierenden Briketts reines kristallines Eisenphosphid zu erzeugen. Die Untersuchungsergebnisse ließen ein neues Konzept aufstellen, welches möglicherweise ein alternativer Weg der Phosphorrückgewinnung sein könnte. Inwieweit dieser Prozess autotherm zu betreiben ist, wie die weitere Optimierung der Reduktion für die Erzeugung größerer Körner aussieht und ob eine erfolgreiche Flotation möglich ist, kann aus den durchgeführten Versuchen jedoch nicht abgeleitet werden.

## 4.7 Literatur

- ADAM, C. (2004): Thermochemische Behandlung von unterschiedlichen Klärschlammmaschen mit dem Ziel der Abtrennung von Schwermetallen. Bericht Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Abfallwirtschaft, UBA-Vorhaben-Nr. 203 33 396
- ANDERSEN, J.B., SOMASUNDARAN, P. (1993): The role of changing surface mineralogy on the separation of phosphatic clay waste. *Int. J. Mineral Processing* 38, S. 189-203
- AVGUSTINIK, A.I., NAZARENKO, M.F., SVIRIDENKO, V.A. (1955): The Effect of valence and radius of the cation of mineralizers on the process of mullitization. *Ceramic Abstracts* 49, S. 581
- BAHGAT, M., NASR, M.I., KHEDR, M.H., SEDIK, I.M. (2007): Isothermal gaseous reduction of nanocrystallites  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  at 450°C-600°C. *Proceedings 3rd International Steel Conference on New Developments in Metallurgical Process Technologies*, Düsseldorf, Germany
- BALAKIREV, V.F. (2001): Cordierite: A promising ceramic material. *Inorganic Materials* 37 (8), S. 868-869
- BASILIO, C.I., KARTIO, I.J., YOON, R.H. (1996): Lead activation of sphalerite during galena flotation. *Minerals Engineering* 9 (8), S. 869-879
- BLAZY, P., JDID, E.A. (1997): Removal of ferriferous dolomite by magnetic separation from the Egyptian Abu Tartur phosphate ore. *Int. J. Mineral Processing* 49, S. 49-58
- BÜCHNER, W., SCHLIEBS, R., WINTER, G., BÜCHEL, K.H. (1984): Metalle und ihre Verbindungen. In: BÜCHNER, W. (Hrsg.): *Industrielle Anorganische Chemie*, 1. Auflage. Verlag Chemie, Weinheim, S. 225-298
- CABALLERO, J.A., FRONT, R., MARCILLA, A., CONESA, J.A. (1997): Characterization of sewage sludges by primary and secondary pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 40-41, S. 433-450
- CHEESEMAN, C.R., SOLLARS, C.J., MCENTEE, S. (2003): Properties, microstructure and leaching of sintered sewage sludge ash. *Resources, Conservation and Recycling* 40, S. 13-25
- CHRISTEN, H.R. (1988): Das Periodensystem. In: CHRISTEN, H.R. (Hrsg.): *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*, 9. Auflage. Otto Salle Verlag, Frankfurt, S. 45-69
- DESHPANDE, R.J., NATARAJAN, K.A. (1999): Studies on grinding media wear and its effect on flotation of ferruginous phosphate ore. *Minerals Engineering* 12, S. 1119-1125
- DORN, F.W. (1973): Gewinnung von Phosphor im Elektrofließbettöfen. *Chemie Ingenieur Technik* 45 (16), S. 1013-1019
- DWECK, J., MORAIS, L.C., FONSECA, M.V.A., CAMPOS, V., BÜCHLER, P.M. (2008): Calcined sludge sintering evaluation by heating microscopy thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, in press - online verfügbar seit 2008
- EL-GEASSY, A.A. (1986): Gaseous reduction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  compacts at 600°C to 1.050°C. *Journal of Materials Science* 21, S. 3889-3900
- ELGILLANI, D.A., ABOUZEID, A.Z.M. (1993): Flotation of carbonates from phosphate ores in acidic media. *Int. J. Mineral Processing* 38, S. 253-256
- EL-SHALL, H., ABDEL-KHALEK, N.A., SVORONOSSET, S. (2000): Collector-frother interaction in column flotation of Florida phosphate. *Int. J. Mineral Processing* 58, S. 187-199
- FENG, D., ALDRICH, C. (2004): Influence of operating parameters on the flotation of apatite. *Minerals Engineering* 17, S. 453-455
- FINKELSTEIN, N.P. (1997): The activation of sulphide minerals for flotation: a review. *International Journal of Mineral Processing* 52 (2-3), S. 81-120
- GIESEKKE, E.W. (1985): Florida phosphate rock. In: WEISS, N.L. (Hrsg.): *SME Mineral Processing Handbook*, Society of Mining Engineers, S. 1-18 (Kapitel 21)
- GUDENAU, H.W. (2002): *Materialsammlung zum Praktikum Metallurgie*. Vorlesungsskript Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen, S. 72-96



- GUIMARAES, R.C., PERES, A.E.C. (2001): Interfering ions in the flotation of a phosphate ore in a batch column. *Minerals Engineering* 12, S. 757-768
- HERMANN, T., GOLDAU, K. (2004): Daten zur Anlagentechnik und zu den Standorten der thermischen Klärschlammbehandlung in der Bundesrepublik Deutschland. 3., überarbeitete Auflage. Umweltbundesamt, Berlin
- HOLLEMAN, A.F., WIBERG, E. (1971a): Kapitel 6: Die Gruppe der Chalkogene. 2. Der Schwefel. In: HOLLEMAN, A.F., WIBERG, E. (Hrsg.): *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 71. - 80. Auflage. De Gruyter Verlag, Berlin, S. 276-319
- HOLLEMAN, A.F., WIBERG, E. (1971b): Kapitel 7: Die Stickstoffgruppe. 2. Der Phosphor. In: HOLLEMAN, A.F., WIBERG, E. (Hrsg.): *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 71. - 80. Auflage. De Gruyter Verlag, Berlin, S. 379-417
- HUGHES, R., KAM, E.K.T., MOGADAM-ZADEH, H. (1982): The reduction of iron ores by hydrogen and carbon monoxide and their mixtures. *Thermochimica Acta* 59, S. 361-377
- ILIC, M., CHEESEMAN, C., SOLLARS, C., KNUIGHT, J. (2003): Mineralogy and microstructure of sintered lignite coal fly ash. *Fuel* 82, S. 331-336
- INFRASERV (2009): <http://www.infraserv.com/index/entsorgungsverbund/entsorgungsverbund-klärschlammverbrennung.htm>
- INGUANZO, M., DOMINGUEZ, A., MENENDEZ, J.A., BLANCO, C.G., PIS, J.J. (2002): On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63, S. 209-222
- JANTZEN, H., SCHUGERL, K., HELMRICH, H. (1979): Improvement of the Production of Rhenania Phosphate Fertilizer by Means of Investigations in a Laboratory Rotary Kiln Reactor. *Powder Technology* 23, S. 1-14
- JOHNSON, S.M., PASK, J.A. (1982): Role of impurities on formation of mullite from kaolinite and Aluminiumoxid-Siliciumoxid mixtures. *Ceramic Bulletin* 61 (8)
- KAMINSKY, W., KUMMER, A.B. (1989): Fluidized bed pyrolysis of digested sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 16, S. 27-35
- KARAYILDIRIM, T., YANIK, J., YUKSEL, M., BOCKHORN, H. (2006): Characterization of products from pyrolysis of waste sludges. *Fuel* 85, S. 1498-1508
- KULL, R., MAIER, J., SCHEFFKNECHT, G. (2006): Systematische Untersuchungen zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen unter besonderer Berücksichtigung von Feuerungsparametern, Zwischenbericht des Programms „Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung“ (BWPLUS), Förderkennzeichen BWT 24004
- LIN, K.L. (2006): Mineralogy and Microstructures of Sintered Sewage Sludge Ash as Lightweight Aggregates. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 12 (3), S. 425-429
- LU, Y., DRELICH, J., MILLER, J.D. (1997): Wetting of francolite and quartz and its significance in the flotation of phosphate rock. *Minerals Engineering* 10, S. 1219-1231
- LÜNGEN, H.B., KNOP, K., STEFFEN, R. (2006): State of the art of the direct reduction and smelting reduction processes. *Stahl und Eisen* 126 (7), S. 27-40
- MAIER, J., SCHEFFKNECHT, G. (2007): Systematische Untersuchungen zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen unter besonderer Berücksichtigung von Feuerungsparametern, Forschungsbericht des Programms „Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung“ (BWPLUS), Förderkennzeichen BWT 24004
- MAITRA, S., ROY, S.K., RAHUT, A.K., DWIVEDI, A. (2005): Role of some additives on the formation of mullite. *Industrial Ceramics* 25, S. 31-35
- MANYA, J.J., SANCHEZ, J.L., ABREGO, J., GONZALO, A., ARAUZO, J. (2006): Influence of gas residence time and air ratio on the air gasification of dried sewage sludge in a bubbling fluidised bed. *Fuel* 85, S. 2027-2033
- MEDERER, J. (1998): Bewertung der Spurenelemente bzw. Schwermetallgehalte von mineralischen Reststoffen im Vergleich zu natürlichen Gesteinen. BMBF-Statusseminar Heft 107, Unidruck Hannover

- MESSERSCHMITT, A. (1922): Das Rhenaniaphosphat. Zeitschrift für angewandte Chemie 35 (79), S. 537-543
- MIELCZARSKI, J. (1986): The role of impurities of sphalerite in the adsorption of ethyl xanthate and its flotation. International Journal of Mineral Processing 16 (3-4), S. 179-194
- MITRA, B., KUNZRU, D. (2007): Washcoating of Different Zeolites on Cordierite Monoliths. Journal of the American Ceramic Society 91 (1), S. 64-70
- MONTANARO, L., PERROT, C., ESNOUF, C., THOLLET, G., FANTOZZI, G., NEGRO, A. (2000): Sintering of industrial mullites in the presence of magnesia as a sintering aid. Journal of American Ceramic Society 83 (1), S. 189-196
- MOORE, H., PRASAD, M.R. (1955): The effects of various mineralizing agents in promoting recrystallization of mixtures of clay and alumina during firing. Journal of Society Glass Technology 34 (190), S. 314-350
- MORAWIETZ H.J. (1990): Process for selective flotation of phosphorus minerals. US Patent 4.968.415
- OBERNBERGER, I. (1998): Ashes and particulate emissions from biomass combustion. Series Thermal Biomass Utilization Vol. 3, 1. Auflage, dbv-Verlag, Graz
- OHLENER-MARTINS, K. (2008): Metallurgische Mechanismen bei der Direkt- und Schmelzreduktion von Manganerz und Eisenerz. Berichte aus dem Institut für Eisenhüttenkunde, RWTH Aachen, 1. Auflage, Shaker Verlag, Aachen
- ÖNAL, G., BULUT, G., GÜL, A., KANGAL, O., PEREK, K.T., ARSLAN, F. (2005): Flotation of Aladagoxide lead-zinc ores. Minerals Engineering 18 (2), S. 279-282
- OYAMA, S.T. (2003): Novel catalysts for advanced hydroprocessing: Transition metal phosphides. Journal of Catalysis 216, S. 343-352
- PAPINI, R.M., GUIMARAES, R.C., PERES, A.E.C. (2001): Technical Note-Study on the flotation selectivity of a problem phosphate ore. Minerals Engineering 14 (6), S. 681-684
- PETTERSSON, A., AMAND, L.E., STEENARI, B.M. (2008): Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood-Part1: Recovery of phosphorus. Biomass and Bioenergy, Volume 32 (3), S. 224-235
- PRAKASH, S., GOSWAMI, M.C., MAHAPATRA, A.K.S., GHOSH, K.C., DAS, S.K., SINHA, A.N., MISHRA, K.K. (2000): Morphology and reduction kinetics of fluxed iron ore pellets. Ironmaking and Steelmaking 27 (3), S. 194-201
- QI, G.W., KLAUBER, C., WARREN, L.J. (1993): Mechanism of action of sodium silicate in the flotation of apatite from hematite. Int J. of Mineral Processing 39, S. 251-273
- RAUTARAY, H.K., DASH, R.N., MOHANTY, S.K. (1994): Evaluation of thermally promoted reaction products of some selected phosphate rocks from India. Fertilizer Research 38, S. 189-197
- RAUTARAY, H.K., DASH, R.N., MOHANTY, S.K. (1995): Phosphorus supplying power of some thermally promoted reaction products of phosphate rocks. Fertilizer Research 41, S. 67-75
- RIEDEL, E. (1987) Die 8. Nebengruppe. In: RIEDEL, E. (Hrsg.): Anorganische Chemie, 1. Auflage. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, S. 733-760
- RUMPF, H. (1976): Wirtschaftlichkeit und ökonomische Bedeutung des Zerkleinerns. In: RUMPF, H. und SCHÖNERT, K. (Hrsg.): Zerkleinern. Dechema-Monographien Band 79, Teil A/1, S.19-41
- SALMANG, H., SCHOLZE, H. (2007a): Kristallchemie der Silicate. In: TELLE, R. (Hrsg.): Keramik, 7., vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage. Springer Verlag, Berlin, S. 40-92
- SALMANG, H., SCHOLZE, H. (2007b): Keramische Verfahrenstechnik. In: TELLE, R. (Hrsg.): Keramik, 7., vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage. Springer Verlag, Berlin, S. 527-690
- SAYILGAN, A., AROL, A.I. (2004): Effect of carbonate alkalinity on flotation behaviour of quartz. Int. J. Mineral Processing 74, S. 233-238
- SCHIPPER, W. J., KORVING, L. (2009): Full-scale plant test using sewage sludge ash as raw material for phosphorus production. In: ASHLEY, K., MAVINIC, D, KOCH, F. (Hrsg.): Inter-

- national Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams, 10.-13. Mai 2009, Vancouver, Kanada. IWA-Publishing London, New York, S. 159-167, ISBN 978-184-339-232-3
- SCHIPPER, W.J., KLAPWIJK, A., POTJER, B., RULKENS, W.H., TEMMINK, B.G., KIESTRA, F.D.G., LIJMBACH, A.C.M. (2001): Phosphate recycling in the phosphorus industry. *Environmental Technology* 22, S. 1337-1345
- SCHIRMER, T., MENGEL, K. (1998): Mineralogische Untersuchungen an Klärschlammasche und an Grobkeramiken mit Zusatz von Klärschlammasche, BMBF-Statusseminar Heft 107, Unidruck Hannover
- SCHUBERT, H. (1978): Flotation. In: SCHUBERT, H. (Hrsg.): *Aufbereitung fester mineralischer Feststoffe Band 2*, 1. Auflage. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, S. 237-429
- SEABRA DA ROCHA, S.H.F. (2009): Untersuchungen zur Brikettierung von Hüttenreststoffen zum erneuten Einsatz im Hochofen zur Eisen- und Stahlerzeugung. *Schriftreihe zur Aufbereitung und Veredlung*, 1. Auflage, Shaker Verlag, Aachen
- SHAIKH, A.M.H., DIXIT, S.G. (1992): Removal of phosphate from waters by precipitation and high gradient magnetic separation. *Water Research* 26, S. 845-852
- SHAIKH, A.M.H., DIXIT, S.G. (1993): Beneficiation of phosphate ores using high gradient magnetic separation. *Int. J. Mineral Processing* 37, S. 149-162
- SHIGAPOV, A.N., GRAHAM, G.W., MCCABE, R.W., PECK, M.P., KIEL PLUMMER, H. (1999): The preparation of high-surface-area cordierite monolith by acid treatment. *Applied Catalysis A. General* 182 (1), S. 137-146
- SIS, H., CHANDER, S. (2003a): Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. *Minerals Engineering* 16, S. 577-585
- SIS, H., CHANDER, S. (2003b): Adsorption and contact angle of single and binary mixtures of surfactants on apatite. *Mineral Engineering* 16, S. 839-848
- SIS, H., CHANDER, S. (2003c): Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with non-ionic surfactants. *Mineral Engineering* 16, S. 587-595
- SNOW, R., ZHANG, P. (2002): Surface modification for improved phosphate flotation. *Journal of colloid and interface science* 256, S. 132-136
- SNOW, R., ZHANG, P., MILLER, J.D. (2004): Froth modification for reduced fuel oil usage in phosphate flotation. *Int. J. Mineral Processing* 74, S. 91-99
- WANCHENG, Z., LITONG, Z., HENGZHI, F. (1988): Modification of the hydrofluoric acid leaching technique: 1. Corundum-Mullite-Glassy Phase Materials, *Journal of American Ceramic Society* 71 (5), S. 395-398
- WANG, X., CLARK, P., OYAMA, S.T. (2002): Synthesis, Characterization, and Hydrotreating Activity of several Iron Group Transition Metal Phosphides. *Journal of Catalysis* 208, S. 321-331
- WEST, R.R., GRAY, T.J. (1957): Reactions in Silica-Alumina Mixtures. *Journal of the American Ceramic Society* 41 (4), S. 132-136
- WZOREK, T., GORAZDA, K., KULCZYCKA, J., RZEPECKI, T. (2005): Influence of calcining parameters of FePO<sub>4</sub> and Calciumoxid compositions on the solubility of phosphorus compounds. *Management of Environmental Quality: An International Journal* 16 (6), S. 627-638
- WZOREK, T., JODKO, M., GORAZDA, K., RZEPECKI, T. (2006): Extraction of phosphorus compounds from ashes thermal processing of sewage sludge. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 19, S. 39-50
- YIGANG, D., YUANXIN, W., DINGHUO, L., JIASHEN, Z. (2001): Technical Note-A study on the mixing characteristics of a packed flotation column. *Minerals Engineering* 14, S. 1101-1105
- ZUZANIUK, V., PRINS, R. (2003): Synthesis and characterization of silica-supported transition-metal phosphides as HDN catalysts. *Journal of Catalysis* 219, S. 85-96

## 5 Aufschluss der Aschen, Aufbereitung der Aufschlusslösung und Produktfällung

### 5.1 Versuchsziele

Im Rahmen des Verbundvorhabens PASCH sollte ein Verfahren entwickelt und erforscht werden, das eine Rückgewinnung von Phosphor als pflanzenverfügbares Calciumphosphat (alternativ Magnesiumphosphat) aus Klärschlammverbrennungsaschen ermöglicht. Hierzu sollte zunächst ein Verfahrenskonzept erarbeitet und im Labormaßstab überprüft werden. Das Konzept sieht folgende Verfahrensschritte vor:

- Nasschemische Aufarbeitung durch gezielte Laugung der Phosphor-Verbindungen
- Metallabtrennung durch Solventextraktion aus dem Filtrat der Laugung
- Fällung einer phosphatreichen Verbindung aus dem Raffinat der Solventextraktion durch Anhebung des pH-Wertes

Das erarbeitete und im Labor überprüfte Verfahrenskonzept diene anschließend als Grundlage der Versuche zur Produktherstellung im halbtechnischen Maßstab. Dabei sollte überprüft werden, ob sich die im Labormaßstab entwickelten Methoden auf einen halbtechnischen Maßstab übertragen lassen. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sollten dabei die Basis für eine Auslegung des technischen Verfahrens sein.

Die Technikumversuche beinhalten somit ebenso wie die Laboruntersuchungen die Laugung, die anschließende Extraktion der Metalle und die Produktfällung. Zunächst wurde die Laugung im diskontinuierlich betriebenen 80 l Maßstab durchgeführt. Ferner erfolgten Versuche zur Fest/flüssig-Trennung und zur Wäsche des verbliebenen Rückstands. Bei der Extraktion wurden Versuche in der Kolonne, im Mixer-Settler und im Rührbehälter durchgeführt. Dabei sollte ermittelt werden, wie die Metallabreicherung möglichst effektiv durchgeführt werden kann. Im letzten Schritt wurden verschiedene Ansätze zur Produktfällung, die zuvor im Labor getestet wurden, auf ihre Eignung für die technische Umsetzung untersucht. Folgende Hauptziele der Versuche lassen sich definieren:

- Laugung: Rücklösung der Nährstoffkomponente Phosphor aus der Aschematrix
- Metallabtrennung: Entfernung der Schwermetalle und des Aluminiums aus der phosphorreichen Laugungslösung
- Produktfällung: Herstellung eines schadstoffarmen und phosphorreichen Produktes auf Basis von Calcium- und/oder Magnesiumzugabe

## 5.2 Untersuchungen im Labormaßstab

Dem IAP wurden während der Laborentwicklungsphase zwei unterschiedliche Rohaschen für die Untersuchung zur Verfügung gestellt, die sich im Wesentlichen im Gehalt an Phosphor, Eisen und Mangan unterschieden. Die Matrix dieser Aschen besteht aus Silikaten. Die Bestimmung des säureunlöslichen Rückstands ergab für die Pr.-Nr. 21099 einen Wert von 33 Gew.-% und für die Pr.-Nr. 22154 einen Wert von 44 Gew.-%. Die Zusammensetzung der Rohaschen zeigt Tabelle 5.1.

**Tabelle 5.1 Rohasche, Pr.-Nr. 21099 und 22154, Werte in Originalsubstanz**

Parameter	Einheit	21099	22154
Phosphor	g/kg	78	55
Aluminium	g/kg	50	51
Calcium	g/kg	81	65
Magnesium	g/kg	11,3	10,3
Eisen	g/kg	127	88
Cadmium	mg/kg	3,4	5,5
Chrom	mg/kg	104	258
Kupfer	mg/kg	574	778
Nickel	mg/kg	47	126
Blei	mg/kg	183	237
Zink	mg/kg	3.040	3.120
Mangan	mg/kg	9.800	1.010

### 5.2.1 Laugung

#### 5.2.1.1 Versuchsaufbau

Die Bedingungen für die Löseversuche im Labor (im Folgenden Laugung genannt), die verwendeten Apparaturen und Ausrüstungen werden wie folgt beschrieben:



Ausrüstung für Laugungstests*Typ I*

Volumen & Höhe: Glasreaktor, 250 ml, 95 mm

Rührer: Magnetrührerstab

Umfangsgeschwindigkeit: 200 m/min

Temperaturkontrolle: manuell über Heizung am Magnetrührer

*Typ II*

Volumen & Höhe: Keramikreaktor, 25 l, 400 mm

Rührer: Statikrührer

Umfangsgeschwindigkeit: 200 m/min

Temperaturkontrolle: ohne





### Ausrüstung zur Fest-Flüssig-Trennung

#### *Filter Typ I*

- System & Durchmesser: Vakuumfilternutsche (Büchnertrichter), 110 mm
- Oberfläche: 0,01 m<sup>2</sup>
- Kommentar: Filtrat wurde in einer Saugflasche (Volumen 1 l) aufgefangen, Rückstand mit Wasser gewaschen



#### *Filter Typ II*

- System & Durchmesser: Vakuumfilternutsche (Büchnertrichter), 340 mm
- Oberfläche: 0,09 m<sup>2</sup>
- Kommentar: Filtrat wurde in einer Saugflasche (Volumen 5 l) aufgefangen

#### *5.2.1.2 Versuchsdurchführung*

Jeweils 25 g der Asche wurden mit der Laugungslösung gleichmäßig und intensiv vermischt. Anschließend wurde die Mutterlauge über eine Filternutsche von dem verbliebenen Rückstand getrennt. Dieser wurde mit Wasser gewaschen, bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C getrocknet und ebenso wie die Mutterlauge analysiert.

Der Aufschluss von festen Proben sowie die Analytik der Metalle und des Phosphors wurden vom Umweltanalytischen Laboratorium des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen durchgeführt.

### 5.2.1.3 Versuchsergebnisse und -auswertung

Die Laugungen wurden hinsichtlich der verwendeten Laugungslösungen, Temperatur und Zeit bewertet. In Tabelle 5.2 sind die Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Laugungen mit Salzsäure (HCl), Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Phosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) und Natronlauge (NaOH) wiedergegeben.

**Tabelle 5.2** Laugungen mit unterschiedlichen Laugungsmitteln, T=30°C, t=90 min

Laugungsparameter		HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NaOH
Konzentration der Laugungslösung	%	8	8	8	17
Fest-Flüssig Verteilung [g/ml]	S/L	1/5	1/5	1/5	1/5
Temperatur	°C	30	30	30	30
Zeit	min	90	90	90	90
Einwaage	g	25	25	25	25
Auswaage	g	15	22	20	24
Phosphor-Ausbeute	%	94	92	57	30

Bei der Laugung mit wässriger Salz- und Schwefelsäure lassen sich bereits bei Raumtemperatur sehr hohe Ausbeuten an Phosphor erzielen. Bei der Verwendung von Natronlauge werden lediglich die als Aluminiumphosphat vorliegenden Verbindungen aufgeschlossen und in Lösung gebracht. Auch durch die Laugung mit Phosphorsäure werden keine ausreichenden Ausbeuten erzielt.

Da die Laugung mit Salzsäure für den vorgesehenen Lösungsansatz am erfolgreichsten ist, wurde das Mitlaugen von Aluminium, Calcium, Eisen, Magnesium und Zink bei verschiedenen Fest-Flüssig-Verhältnissen und unterschiedlichen Temperaturen untersucht (Tabelle 5.3).

**Tabelle 5.3 Laugungen mit Salzsäure (8 Gew.-%)**

<b>Laugungsparameter</b>				
Konzentration der Laugungslösung	Gew.-% HCl	8	8	8
Fest-Flüssig Verteilung [g/ml]	S/L	1/5	1/4	1/4
Temperatur	°C	26	30	33
Zeit	min	90	90	90
Einwaage	g	25	25	25
Auswaage	g	15	15	15
<b>Laugungsausbeuten</b>				
Phosphor	%	94	94	92
Eisen	%	7	9	7
Aluminium	%	57	57	56
Calcium	%	95	94	92
Magnesium	%	65	66	66
Zink	%	6	8	10

Weitere Untersuchungen zur Optimierung der salzsauren Laugung wurden in Bezug auf Zeit, Temperatur sowie das Mitlaugen von Eisen und Aluminium durchgeführt (Optimierungsparameter siehe Tabelle 5.4). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 und Tabelle 5.6 dargestellt.

**Tabelle 5.4 Optimierung der Laugungsparameter, salzsaure Laugung**

<b>Laugungsparameter</b>		
Konzentration der HCl Laugelösung	%	8
Fest-Flüssig Verteilung [g/ml]	S/L	1/5
<b>Laugungsbedingungen Verweilzeit</b>		
Temperatur	°C	33
Laugungszeit	min	10, 30, 60, 75, 90
<b>Laugungsbedingungen Temperatur</b>		
Laugungszeit	min	30
Temperatur	°C	30, 40, 60, 75, 90

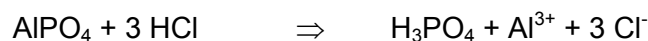
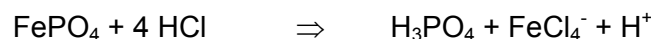
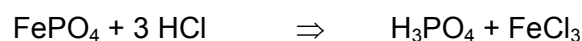
**Tabelle 5.5 Laugungsausbeuten der salzsauren Laugung bei Veränderung der Laugungszeit, T=33°C**

Zeit [min]	10	30	60	75	90
Phosphor [%]	88	93	94	98	98
Eisen [%]	6	7	8	8	8
Aluminium [%]	52	56	57	58	58

**Tabelle 5.6 Laugungsausbeuten der salzsauren Laugung bei Veränderung der Temperatur, t=30 min**

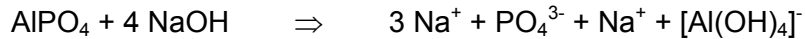
Temperatur [°C]	30	40	60	75	90
Phosphor [%]	90	93	99	100	100
Eisen [%]	6	7	11	19	23

Um Phosphor aus den Aschen herauszulösen, sind größere Mengen an Säure notwendig. Wenn die Laugung der Asche in salzsaurem Medium erfolgt, werden neben Phosphorverbindungen, die meist als Calcium-, Eisen-, bzw. Aluminiumphosphate vorliegen, auch in der Asche enthaltene Metalle, wie z.B. Chrom, Kupfer, Nickel und Zink gelöst. Phosphor, der als Phosphat vorliegt, wird innerhalb von einer Stunde fast vollständig aus der Asche gelöst. Die Phosphor-Ausbeute beträgt dann über 94%. Die Laugungs-Temperatur hat hinsichtlich der Phosphorausbeute keinen wesentlichen Einfluss. Bereits bei einer Temperatur von 30°C werden mehr als 90% gelöst. Die Laugungstemperatur ist in Bezug auf das Mitlösen von Eisen von großer Bedeutung. Bei 90°C wird fast viermal so viel an Eisen mitgelöst wie unter sonst gleichen Bedingungen bei 30°C. Es verbleibt ein phosphatarmer Rückstand, der hauptsächlich aus Silikaten besteht. Die Laugung der Asche mit wässriger Salzsäure (HCl) erfolgt nach folgenden Reaktionen:



Wenn die Phosphatfällung in der Kläranlage mit Aluminium erfolgt, kann die Laugung der Asche auch mit Natronlauge durchgeführt werden. Das bietet den Vorteil, dass beim Herauslösen des Phosphats lediglich das Aluminiumphosphat gelöst wird, wobei alle anderen Metallphosphate und toxischen Metalloxide im Laugungsrückstand verbleiben. Wenn die Konzentrationen an Natrium-Ionen und Phosphat in der Laugungslösung groß

genug sind, kann nach der Filtration aus der Mutterlauge ein Natriumphosphat auskristallisieren. Die Laugung der Asche mit Natronlauge erfolgt nach folgender Reaktion:



## 5.2.2 Reinigung der Laugungslösung durch Solventextraktion

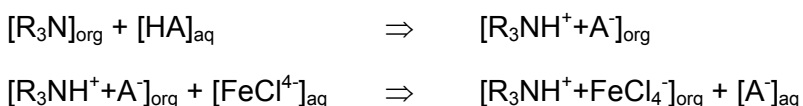
### 5.2.2.1 Einleitung

Die Reinigung der Laugungslösung soll mittels des Verfahrens der Solventextraktion erfolgen. Das Prinzip der Solventextraktion beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit eines Stoffes oder mehrerer Stoffe in zwei nicht oder nur gering mischbaren Flüssigkeiten. Die Stoffe, die von Interesse sind, reichern sich in der organischen Phase an. Die Reextraktion der Stoffe aus der organischen Phase erfolgt mit einer zweiten wässrigen Lösung. Der Stoffaustausch erfolgt innerhalb kurzer Zeit. Zur Abtrennung von Blei, Cadmium, Eisen, Kupfer und Zink aus der Laugungslösung wird die organische Phase (Extraktionsreagenz oder Solvent) mit der filtrierten Laugungslösung (wässrige Phase) mehrfach intensiv gemischt. Folgende Funktionen sind für die Laugungsreinigung vorzusehen:

- Regenerierung und Wäsche des Extraktionsreagenzes
- Extraktion (Abtrennung von Blei, Cadmium, Eisen, Kupfer und Zink)
- Wäsche (Abtrennung von mitextrahiertem Phosphat aus der beladenen organischen Phase)
- Reextraktion (Abtrennung von Blei, Cadmium, Eisen, Kupfer und Zink aus der beladenen organischen Phase)

Im Folgenden werden die chemischen Grundlagen der Extraktion von Metallchlorokomplexen mit dem verwendeten Reagenzkomplex Tri-(C<sub>8</sub>C<sub>10</sub>)-alkylamin (Alamine® 336) beschrieben.

Die Extraktion von Metallchlorokomplexen aus der salzsäurehaltigen Laugungslösung kann nach der folgenden Reaktion erfolgen und wird am Beispiel von Eisen(III) erläutert.

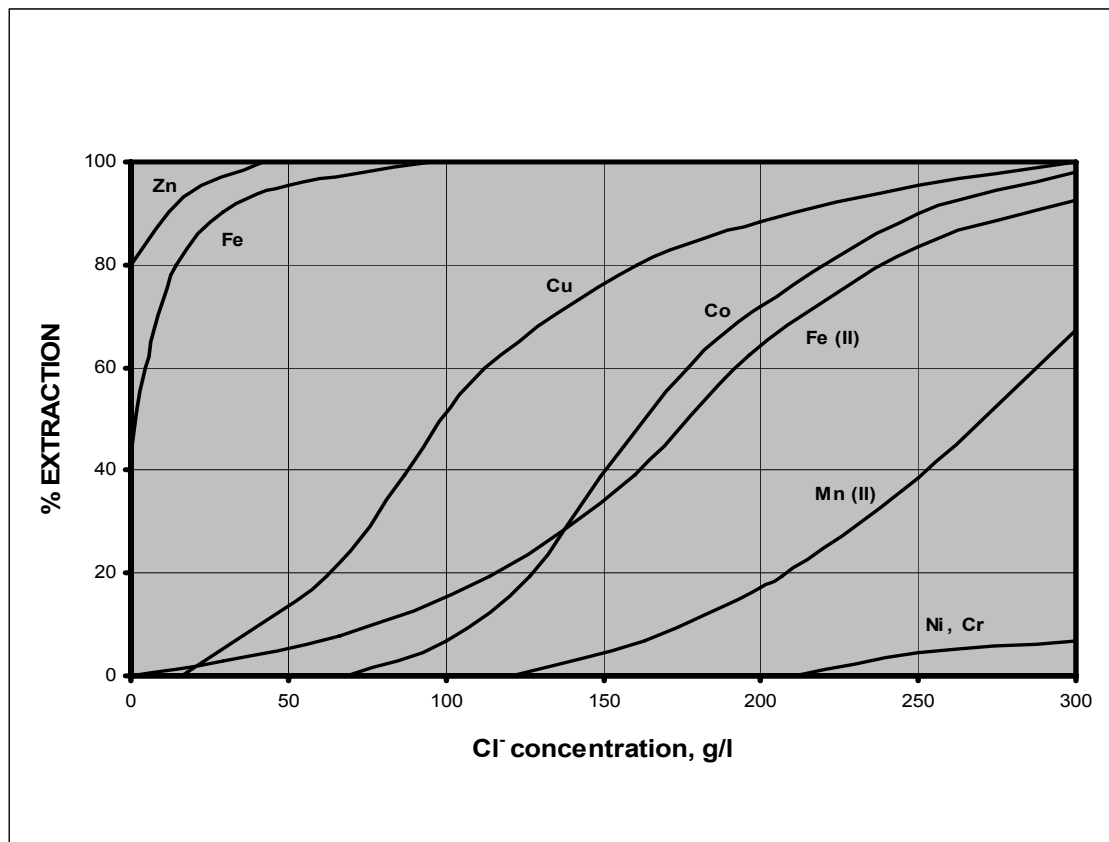


[HA] = Säure

[R<sub>3</sub>N] = Reagenzkomplex

Wie in diesem Ausdruck zu ersehen ist, muss das Extraktionsmittel in seiner Salzform eingesetzt werden und das Eisen in der wässrigen Lösung als Anionenkomplex vorliegen. Unter diesen Voraussetzungen bildet Alamine<sup>®</sup> 336 mit Eisen einen ungeladenen Komplex, der in der organischen Phase löslich ist.

Bei dem Extraktionsmittel handelt es sich um ein handelsübliches Produkt der Firma Cognis. Bild 5.1 zeigt die Extrahierbarkeit unterschiedlicher Metallchlorokomplexe in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration mit Tri-(C<sub>8</sub>C<sub>10</sub>)-alkylamin (Alamine<sup>®</sup> 336).



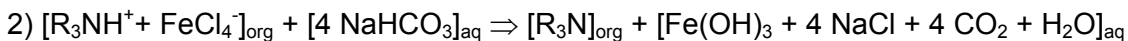
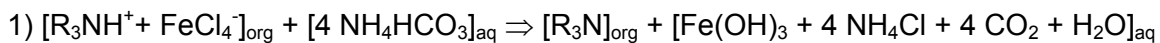
**Bild 5.1** Extraktion von Metallchlorokomplexen bei pH=2 mit Tri-(C<sub>8</sub>C<sub>10</sub>)-alkylamin (Alamine<sup>®</sup> 336)

Mischt man die eisenhaltige Laugungslösung mit der Extraktionsflüssigkeit, so bildet Eisen den oben beschriebenen Anionenkomplex an der Phasengrenze. Der Komplex ist in der organischen Lösung besser löslich als in der wässrigen Lösung. Dadurch wird Eisen von der wässrigen Lösung in die Extraktionsflüssigkeit transportiert. Bei der Verwendung von sauren Lösungen wird das Extraktionsmittel durch freie H<sup>+</sup>-Ionen aus der Säure protoniert. Neben dem Eisen werden auch andere Metalle, die Chlorokomplexe bilden, mitextrahiert. Bei den Metallen handelt es sich um Blei, Cadmium, Kupfer und Zink. Bei sehr hohen Chloridkonzentrationen lässt sich auch Mangan aus der wässrigen Phase abtrennen. Das



Extraktionsreagenz enthält neben der reaktiven Komponente ein kerosinhaltiges Verdünnungsmittel sowie einen Lösungsvermittler.

Die Abtrennung der Metalle aus der beladenen organischen Phase ist nur dann möglich, wenn die Chloridkonzentration in der wässrigen Phase (Reextraktionslösung) niedrig ist. Die Reextraktion (hier am Beispiel Eisen) aus der organischen Phase erfolgt mit wässrigen, alkalischen Medien, wie z.B. Ammonium- oder Natriumcarbonat nach den folgenden Reaktionen:



### 5.2.2.2 Versuchsaufbau

Die Bedingungen für die Solventextraktionsversuche im Labor sowie die verwendeten Apparaturen werden im Folgenden beschrieben:

#### Ausrüstung für Solventextraktion

##### *Typ I: Orientierende Untersuchungen zur Extraktionsmittelauswahl*

Ausrüstung, Volumen:	Rührreaktor, 150 ml
Umfangsgeschwindigkeit:	200 m/min
Temperaturkontrolle:	ohne

##### *Typ II: Gleichgewichtsuntersuchungen*

Ausrüstung, Volumen:	Schütteltrichter, 100 ml, 250 ml, 500 ml
Temperaturkontrolle:	ohne

### 5.2.2.3 Versuchsdurchführung

Zur Durchführung der Extraktionsversuche wurde die zuvor mit 2 N Salzsäure aktivierte organische Phase mit der filtrierten phosphatreichen Laugungslösung im Volumenverhältnis Org/Aq von 1:1 gemischt, wobei 5 min lang mit einem Magnetrührstab intensiv gerührt bzw. 2 min lang geschüttelt wurde. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur von etwa 22°C durchgeführt. Nach der Phasentrennung wurden die wässrigen und die organischen Phasen zur späteren Analytik beprobt.

Das Verhältnis Org/Aq gibt das Volumenverhältnis zwischen der organischen und der wässrigen Phase an. Das Verhältnis im Zulauf und Ablauf ist konstant.

Für die Erstellung der Gleichgewichtsdiagramme wurde die organische Phase mit der filtrierten phosphatreichen Laugungslösung bei unterschiedlichen Phasenverhältnissen gemischt, wobei 5 min lang intensiv gerührt wurde. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur von etwa 22°C durchgeführt. Nach der Phasentrennung wurden Blei, Cadmium, Eisen, Kupfer und Zink in der wässrigen und organischen Phase bestimmt.

#### 5.2.2.4 Versuchsergebnisse und -auswertung

##### Ermittlung der Zusammensetzung des Extraktionsreagenzes

Die Einsatzstoffe für die Extraktion werden wie folgt charakterisiert:

##### *Extraktionsmittel*

- Tri-(C<sub>8</sub>C<sub>10</sub>)-alkylamin (Alamine® 336)

Dichte (25°C): 0,81 g/cm<sup>3</sup>

Viskosität (30°C): 11 cSt

Flammpunkt: 179°C

- Tri-n-butyl-phosphat (TBP)

Dichte (20°C): 0,97 g/cm<sup>3</sup>

Viskosität (20°C): 3,8 cSt

Flammpunkt: 150°C

##### *Lösungsvermittler*

- Isodekanol (Exxal N 10)

Dichte (20°C): 0,84 g/cm<sup>3</sup>

Viskosität (30°C): 22 cSt

Flammpunkt: 97°C

##### *Lösungsmittel*

- Aliphatischer Kohlenwasserstoff mit C11-C14 (Ketrul D 80)

Dichte (15°C): 0,82 g/cm<sup>3</sup>

Viskosität (20°C): 2,6 cSt

Flammpunkt: 77°C

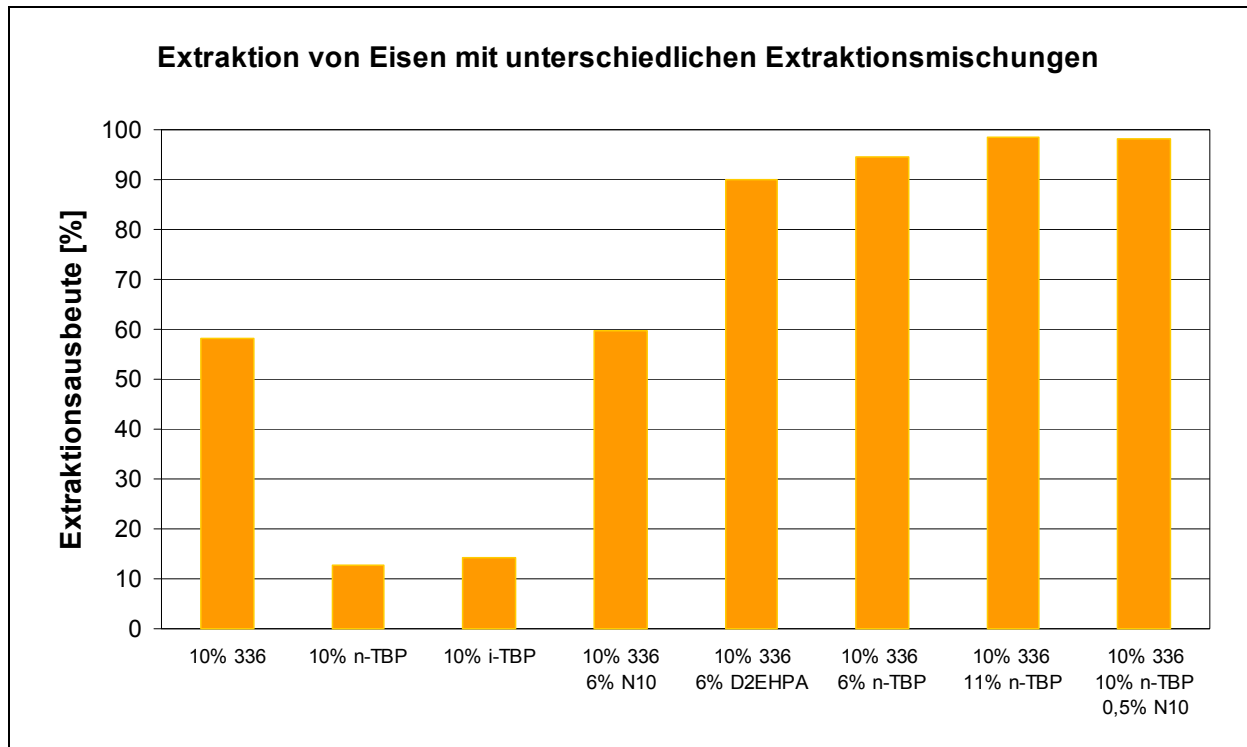
Zur Ermittlung der Zusammensetzung des Extraktionsreagenzes wurden unterschiedliche Mischungen hergestellt und unter sonst gleichen Bedingungen mit der filtrierten Laugungslösung 5 min intensiv vermischt. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase auf Cadmium, Eisen, Kupfer und Zink untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.7 wiedergegeben.

**Tabelle 5.7 Metallkonzentrationen im Raffinat beim Einsatz unterschiedlicher Reagenzmischungen, Org/Aq 1/1, T=22°C, t=10 min**

Pr.-Nr.	Reagenzmischungen	Fe [mg/l]	Cd [mg/l]	Cu [mg/l]	Zn [mg/l]
21027	Rohlösung	2.980	0,78	73	80
21050	10% 336	1.250	0,05	21	0,05
21047	10% n-TBP	2.600	0,05	71	62
21095	10% i-TBP	2.553	0,07	3,0	58,9
21051	10% 336 / 6% N10	1.200	0,05	56	0,05
21039	10% 336 / 6% D2EHPA	300	0,05	37	0,05
21049	10% 336 / 6% n-TBP	160	0,05	24	0,05
21098	10% 336 / 11% n-TBP	41,6	0,05	33	0,05
21097	10% 336 / 10% n-TBP / 0,5% N10	56,1	0,05	35	0,05

Rest bis 100% jeweils Ketrul D 80

Die Auswirkung verschiedener Mischungen auf die Eisenabtrennung wird in Bild 5.2 verdeutlicht.



**Bild 5.2 Extraktion von Eisen mit unterschiedlichen Extraktionsmischungen**

Wie aus Bild 5.2 ersichtlich, erzielt eine Mischung aus Alamine® 336 und Tri-n-butylphosphat (TBP) die größte Extraktion für Eisen. Die Untersuchung von Cadmium, Kupfer und Zink zeigt, dass die Extraktionswirkung auch für diese Metalle besonders gut ist.

Die Zusammensetzung des Extraktionsgemisches, mit dem alle weiteren Untersuchungen durchgeführt wurden, ist in Tabelle 5.8 wiedergegeben.

**Tabelle 5.8 Zusammensetzung des Extraktionsreagenzes (Solvent)**

Alamine® 336	n-TBP	Exxal N 10	Ketruil D80
Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%
10	11	1	78

Die Bestimmung der Gleichgewichtsparameter für die Extraktion wurde für Blei, Cadmium, Eisen, Kupfer und Zink durchgeführt. Hierzu wurden die Verteilungskoeffizienten  $D$  für die betrachteten Metalle bestimmt. Zur späteren Berechnung der theoretischen Stufenzahlen für die Extraktion wurden die Gleichgewichtskurven für Eisen und für Blei ermittelt.

Der Verteilungskoeffizient  $D$  ist beim Mischen gleicher Volumina von organischer und wässriger Phase als das Konzentrationsverhältnis  $C_o/C_a$  angegeben, wobei  $C_o$  die Gleichgewichtskonzentration des extrahierten Metallkomplexes in der organischen Phase und  $C_a$  die entsprechende Konzentration in der wässrigen Phase darstellt.

Die Zusammensetzung der filtrierten Laugungslösung in Bezug auf Eisen, Blei, Cadmium, Kupfer und Zink findet sich in Tabelle 5.9. Die Gleichgewichtsparameter für die Extraktion dieser Metalle sind in Tabelle 5.10 bis Tabelle 5.14 angegeben.

**Tabelle 5.9 Zusammensetzung der filtrierten Laugungslösung für die Gleichgewichtsuntersuchungen**

Eisen [mg/l]	Blei [mg/l]	Cadmium [mg/l]	Kupfer [mg/l]	Zink [mg/l]
4.020	30	0,64	93	290

**Tabelle 5.10 Gleichgewichtsparameter für die Extraktion von Eisen mit Alamine® 336, T=22°C, t=5 min**

Nr.	O-Phase [ml]	A-Phase [ml]	A/O -	O-Phase Fe [mg/l]	A-Phase Fe [mg/l]	D Co/Ca
XXXIII/2	140	20	0,1	574	4,2	135
XXXIII/3	100	20	0,2	802	12	65
XXXIII/4	60	20	0,3	1.326	43	31
XXXIII/5	30	30	1	3.380	640	5,3
XXXIII/6	20	60	3	5.130	2.310	2,2
XXXIII/7	10	50	5	5.700	2.880	2,0

**Tabelle 5.11 Gleichgewichtsparameter für die Extraktion von Blei mit Alamine® 336, T=22°C, t=5 min**

Nr.	O-Phase [ml]	A-Phase [ml]	A/O -	O-Phase Pb [mg/l]	A-Phase Pb [mg/l]	D Co/Ca
XXXIII/2	140	20	0,1	4,0	1,9	2,1
XXXIII/3	100	20	0,2	5,6	2,2	2,5
XXXIII/4	60	20	0,3	8,9	3,2	2,8
XXXIII/5	30	30	1	17,0	13	1,3
XXXIII/6	20	60	3	9,0	27	0,3
XXXIII/7	10	50	5	2,0	29,6	0,07

**Tabelle 5.12 Gleichgewichtsparameter für die Extraktion von Cadmium mit Alamine® 336, T=22°C, t=5 min**

Nr.	O-Phase [ml]	A-Phase [ml]	A/O -	O-Phase Cd [mg/l]	A-Phase Cd [mg/l]	D Co/Ca
XXXIII/2	140	20	0,1	0,08	0,05	1,7
XXXIII/3	100	20	0,2	0,12	0,05	2,4
XXXIII/4	60	20	0,3	0,20	0,05	3,9
XXXIII/5	30	30	1	0,59	0,05	12
XXXIII/6	20	60	3	1,77	0,05	35
XXXIII/7	10	50	5	2,95	0,05	59

**Tabelle 5.13 Gleichgewichtsparameter für die Extraktion von Kupfer mit Alamine® 336, T=22°C, t=5 min**

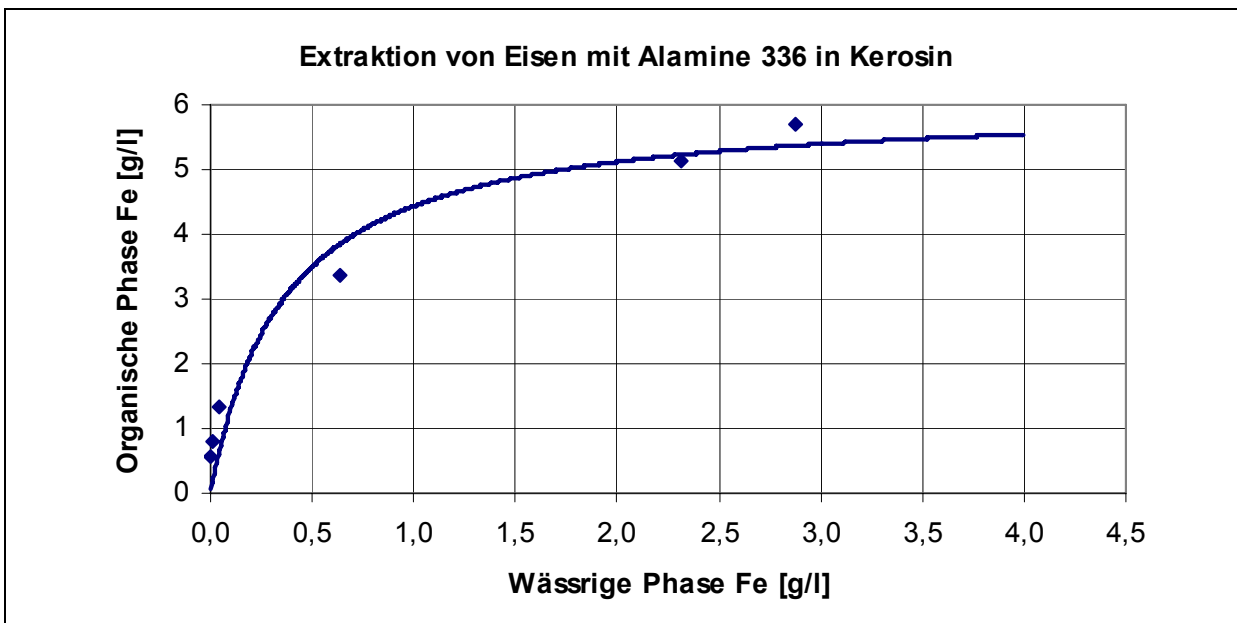
Nr.	O-Phase [ml]	A-Phase [ml]	A/O -	O-Phase Cu [mg/l]	A-Phase Cu [mg/l]	D Co/Ca
XXXIII/2	140	20	0,1	12,4	6,0	2,1
XXXIII/3	100	20	0,2	16,9	8,5	2,0
XXXIII/4	60	20	0,3	25,7	16	1,6
XXXIII/5	30	30	1	42,3	51	0,5
XXXIII/6	20	60	3	45,0	78	0,6
XXXIII/7	10	50	5	59,5	81	0,7



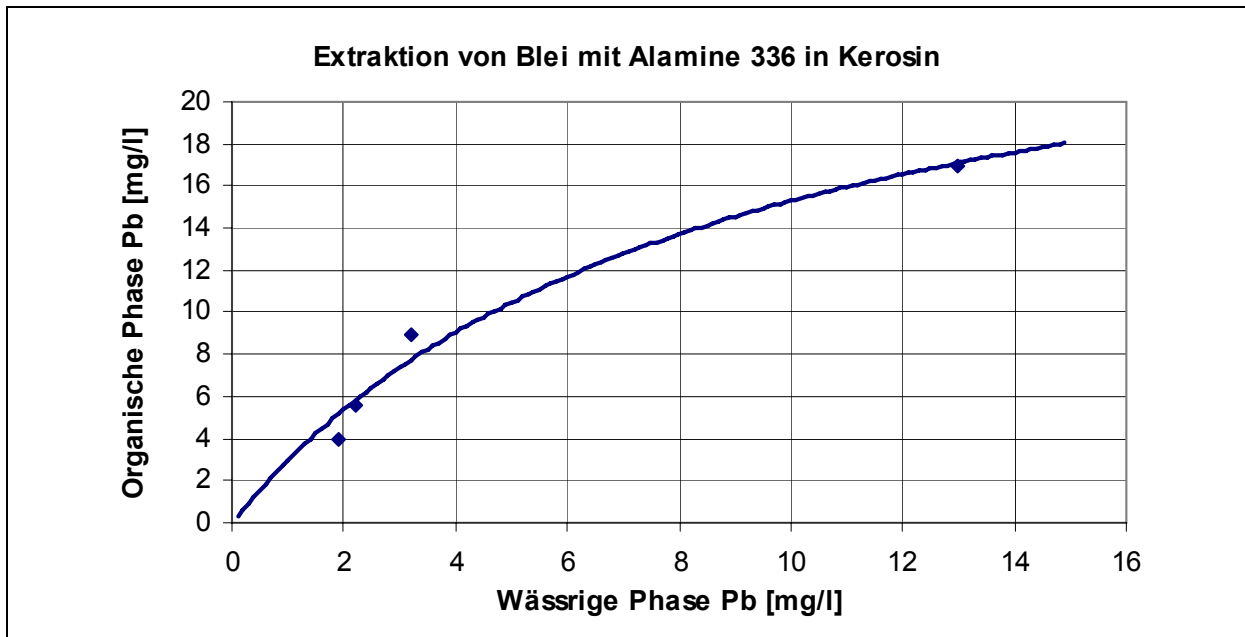
**Tabelle 5.14 Gleichgewichtsparameter für die Extraktion von Zink mit Alamine® 336, T=22°C, t=5 min**

Nr.	O-Phase [ml]	A-Phase [ml]	A/O -	O-Phase Zn [mg/l]	A-Phase Zn [mg/l]	D Co/Ca
XXXIII/2	140	20	0,1	41,3	0,75	55
XXXIII/3	100	20	0,2	57,8	0,79	74
XXXIII/4	60	20	0,3	96,4	0,78	124
XXXIII/5	30	30	1	289	1,2	238
XXXIII/6	20	60	3	853	5,7	149
XXXIII/7	10	50	5	1.381	14	101

Beispielhaft werden in Bild 5.3 und Bild 5.4 die Beladungsdiagramme für Eisen und für Blei wiedergegeben. Diese sind die Basis, um mit Hilfe der McCabe-Thiele Stufenkonstruktion die theoretischen Stufen einer Gegenstromextraktion zu bestimmen.



**Bild 5.3 Beladungsdiagramm der Extraktion von Eisen mit Alamine® 336**



**Bild 5.4** Beladungsdiagramm der Extraktion von Blei mit Alamine® 336

Sofern Eisen, Blei, Cadmium, Kupfer und Zink als Chloranionenkomplexe in der filtrierten Laugungslösung vorliegen, lassen Sie sich durch mehrmaliges Mischen mit dem organischen Reagenzkomplex fast vollständig entfernen. Die Zusammensetzung der Zulauf- lösung sowie des SX-Raffinates einer mehrstufigen Laugenreinigung wird in der Tabelle 5.15 wiedergegeben.

**Tabelle 5.15** Zusammensetzung der Laugungslösung und des Raffinates aus der Laugenreinigung

Parameter	Einheit	Laugungslösung	Raffinat
Phosphor	mg/l	18.000	17.500
Calcium	mg/l	16.700	16.700
Magnesium	mg/l	2.200	2.200
Eisen	mg/l	3.600	10
Aluminium	mg/l	7.800	7.800
Cadmium	mg/l	0,75	<0,05
Chrom	mg/l	4	4
Kupfer	mg/l	90	10
Nickel	mg/l	3	3
Blei	mg/l	29	1
Mangan	mg/l	1.500	1.500
Zink	mg/l	250	1

Für die Reextraktion der Metalle aus der organischen Phase wurden orientierende Untersuchungen mit unterschiedlichen Reextraktionslösungen durchgeführt. Die Untersuchungen hatten das Ziel, möglichst alle Metalle gleichzeitig aus der organischen Phase zu entfernen. Die beladene organische Phase aus der Extraktion, die für die Untersuchungen verwendet wurde, enthielt die in Tabelle 5.16 angegebenen Metallgehalte.

**Tabelle 5.16 Zusammensetzung der organischen Phase aus der Extraktion**

Eisen [mg/l]	Blei [mg/l]	Cadmium [mg/l]	Kupfer [mg/l]	Zink [mg/l]
3.200	25	0,7	80	250

Aus dem technischen Datenblatt der Firma Cognis geht hervor, dass sich für die Reextraktion der betrachteten Metalle sowohl ammoniakalische als auch alkalische Lösungen eignen. Bei den untersuchten wässrigen Lösungen handelte es sich um:

- Wasser (100%)
- Ammoniak (25%)
- Ammoniak/Ammoniumhydrogencarbonat (100 g  $\text{NH}_3/\text{l}$  und 175 g  $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{l}$ )

Weitere komplexierende Säuren wurden untersucht:

- Essigsäure (100 g/l)
- Weinsäure (100, 150 und 200 g/l)
- Natriumcitrat (100, 150 und 200 g/l)
- Oxalsäure (100 g/l)
- Zitronensäure (100 und 150 g/l)
- Mischung aus Essigsäure/Oxalsäure

Die Ergebnisse der orientierenden Untersuchungen für unterschiedliche Reextraktionslösungen sind in Tabelle 5.17 wiedergegeben.

**Tabelle 5.17**     **Prozentuale Reextraktion für unterschiedliche Lösungen, Org/Aq 1/1, T=22°C, t=10 min**

Reextraktionslösung	Eisen [%]	Cadmium [%]	Kupfer [%]	Zink [%]
Wasser (100%)	44,4	10,0	97,8	21,0
Ammoniak (25%)	99,7	93,0	98,9	90,3
Ammoniak/Ammoniumhydrogencarbonat, pH 10	99,7	93,0	98,0	90,5
Essigsäure (100 g/l), pH 2,1	29,0	43,7	87,3	58,1
Weinsäure (100 g/l), pH 1,3	63,0	43,7	89,8	87,1
Weinsäure (150 g/l), pH 1,1	59,9	43,7	90,0	88,4
Weinsäure (200 g/l), pH 1,0	56,8	43,7	89,8	89,8
Na-Citrat (100 g/l), pH 8,2	25,9	0,1	90,9	87,3
Na-Citrat (150 g/l), pH 8,3	41,4	1,5	91,6	88,2
Na-Citrat (200 g/l) pH 8,3	53,7	0,1	91,6	88,1
Oxalsäure (100 g/l), pH 0,4	74,7	43,7	92,4	9,7
Zitronensäure (100 g/l), pH 1,5	48,5	43,7	0,2	87,9
Zitronensäure (150 g/l), pH 1,4	47,2	43,7	0,2	88,9
Essigsäure/Oxalsäure, pH 1,9	71,9	85,9	71,1	84,5

Nur bei der Reextraktion mit Ammoniak und mit einer Mischung aus Ammoniak/Ammoniumhydrogencarbonat lassen sich alle untersuchten Metalle weitgehend in die wässrige Phase überführen. Eisen wird nahezu vollständig entfernt. Aufgrund der chemischen Reaktion von Blei und Eisen mit der wässrigen Phase kommt es zu Ausfällungen von Eisen- und Bleihydroxid, welche langsam sedimentieren. Orientierende Untersuchungen dieser Mischung in einer Laborzentrifuge haben gezeigt, dass eine Trennung von Feststoff, wässriger und organischer Phase gut durchführbar ist. Die Reextraktion von Cadmium, Kupfer und Zink erfolgt ebenfalls mit sehr guten Ausbeuten. Allerdings verbleiben diese Metalle unter den gegebenen Bedingungen in der wässrigen Lösung.

Die Gleichgewichtsparameter und die Verteilungskoeffizienten  $D$  für die Reextraktion wurden für Wasser und für Ammoniak ermittelt. Dazu wurden unterschiedliche Phasenverhältnisse miteinander gemischt und die Metalle nach der Phasentrennung in der organischen Phase bestimmt (Tabelle 5.18 ff.). Die Reextraktion mit Wasser war lediglich für Eisen teilweise

erfolgreich, für die übrigen untersuchten Metalle konnte keine wesentliche Reextraktion erzielt werden.

**Tabelle 5.18 Gleichgewichtsparameter und Verteilungskoeffizienten für die Reextraktion mit Wasser, T=22°C, t=10 min**

Nr.	O-Phase [ml]	A-Phase [ml]	A/O -	O-Phase Fe [mg/l]	A-Phase Fe [mg/l]	D Co/Ca
21108	10	100	10	1.810	143	13
21109	10	50	5	2.155	217	10
21114	10	30	3	2.082	386	5,4
21110	40	40	1	2.110	1.130	1,9
21111	40	20	0,5	2.130	2.220	1,0
21112	80	20	0,3	2.623	2.470	1,1
21113	50	10	0,2	2.686	2.770	1,0

**Tabelle 5.19 Gleichgewichtsparameter und Verteilungskoeffizienten für die Reextraktion von Eisen mit Ammoniak, T=22°C, t=10 min**

Nr.	O-Phase [ml]	A-Phase [ml]	A/O -	O-Phase Fe [mg/l]	A-Phase Fe [mg/l]	D Co/Ca
22351	50	50	1,0	12	3.650	0,00326
22352	60	20	0,3	10	10.950	0,00093
22353	100	20	0,2	22	18.190	0,00120
22354	140	20	0,1	8,2	25.560	0,00032
22355	180	20	0,1	9,2	32.860	0,00028
22356	200	20	0,1	10	36.500	0,00028

**Tabelle 5.20 Gleichgewichtsparameter und Verteilungskoeffizienten für die Reextraktion von Blei mit Ammoniak, T=22°C, t=10 min**

Nr.	O-Phase [ml]	A-Phase [ml]	A/O -	O-Phase Pb [mg/l]	A-Phase Pb [mg/l]	D Co/Ca
22351	50	50	1,00	0,9	0,04	23
22352	60	20	0,3	0,5	1,08	0,5
22353	100	20	0,2	0,5	1,80	0,3
22354	140	20	0,1	0,9	0,32	2,8
22355	180	20	0,1	1,4	4,88	0,3
22356	200	20	0,1	1,1	1,99	0,6

**Tabelle 5.21 Gleichgewichtsparameter und Verteilungskoeffizienten für die Reextraktion von Cadmium mit Ammoniak, T=22°C, t=10 min**

Nr.	O-Phase [ml]	A-Phase [ml]	A/O -	O-Phase Cd [mg/l]	A-Phase Cd [mg/l]	D Co/Ca
22351	50	50	1,00	0,5	0,4	1,4
22352	60	20	0,3	0,5	1,1	0,5
22353	100	20	0,2	0,5	1,8	0,3
22354	140	20	0,1	0,5	2,5	0,2
22355	180	20	0,1	0,5	3,2	0,2
22356	200	20	0,1	0,5	3,6	0,1



**Tabelle 5.22 Gleichgewichtsparameter und Verteilungskoeffizienten für die Reextraktion von Kupfer mit Ammoniak, T=22°C, t=10 min**

Nr.	O-Phase [ml]	A-Phase [ml]	A/O -	O-Phase Cu [mg/l]	A-Phase Cu [mg/l]	D Co/Ca
22351	50	50	1,0	0,5	84	0,0060
22352	60	20	0,3	0,5	250	0,0020
22353	100	20	0,2	0,5	420	0,0012
22354	140	20	0,1	0,5	585	0,0009
22355	180	20	0,1	0,5	752	0,0007
22356	200	20	0,1	0,5	835	0,0006

**Tabelle 5.23 Gleichgewichtsparameter und Verteilungskoeffizienten für die Reextraktion von Zink mit Ammoniak, T=22°C, t=10 min**

Nr.	O-Phase [ml]	A-Phase [ml]	A/O -	O-Phase Zn [mg/l]	A-Phase Zn [mg/l]	D Co/Ca
22351	50	50	1,0	10	200	0,0495
22352	60	20	0,33	6,0	620	0,0096
22353	100	20	0,20	14	1.000	0,0138
22354	140	20	0,14	5,1	1.460	0,0035
22355	180	20	0,11	4,8	1.870	0,0026
22356	200	20	0,10	3,9	2.090	0,0019

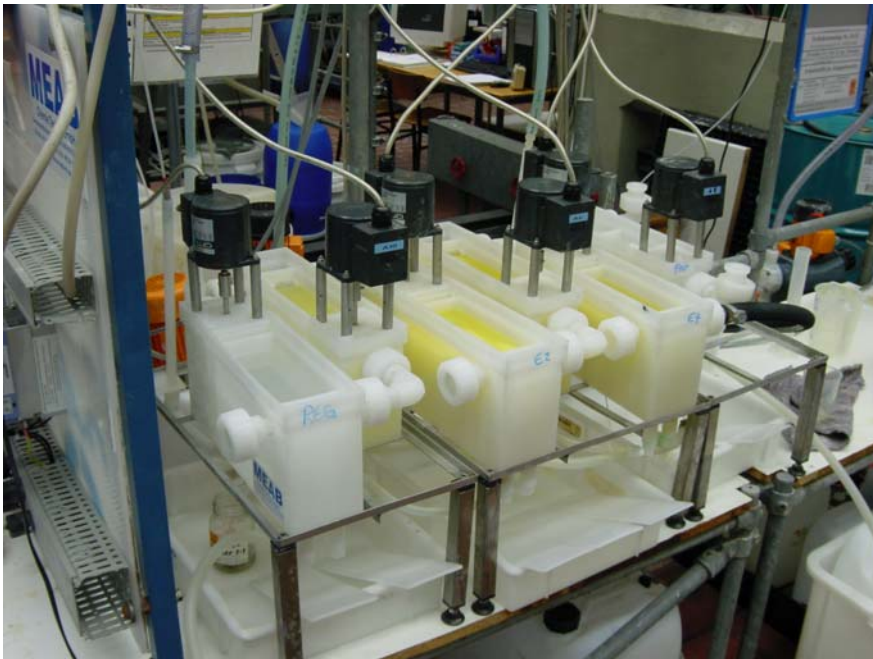
Mit Hilfe der Ergebnisse aus den Laborversuchen wurde eine Extraktionsanlage vom Typ Mixer-Settler mit folgenden Funktionen im Technikum des IAP kontinuierlich betrieben:

- Regenerierung mit verdünnter Salzsäure (8%)
- Mehrstufige Extraktion
- Nachreinigung und Abtrennung von organischem Reagenz

Die Mixer-Settler-Versuchsanlage Typ MSU-2,5 weist folgende technische Kenndaten für eine Stufe auf:

- Mischerinhalt: 1 l
- Abscheiderinhalt: 2,5 l
- Abscheideroberfläche: 0,02 m<sup>2</sup>
- Mischerdrehzahl: 1500 r/min
- Antriebsleistung: max. 25 W

Bei der Extraktionsanlage handelt es sich um eine Gegenstromextraktionsanlage mit fünf Misch- und Trenneinheiten. Alle produktberührenden Teile sind aus Polyvinylidenfluorid (PVDF), das neben seiner mechanischen Festigkeit eine besonders hohe chemische Resistenz gegenüber den verwendeten Chemikalien besitzt. Die Mischerkammer besteht aus einem quadratischen Gehäuse, in dem der Mischer durch einen Motor in Drehung versetzt wird. Der Gesamtvolumenfluss aus organischen, wässrigen und recyclebaren Lösungen beträgt bis zu 50 l/h bei einer Sinkgeschwindigkeit von 2,5 m/h. Der Aufbau der Extraktionsanlage entspricht Bild 5.5.



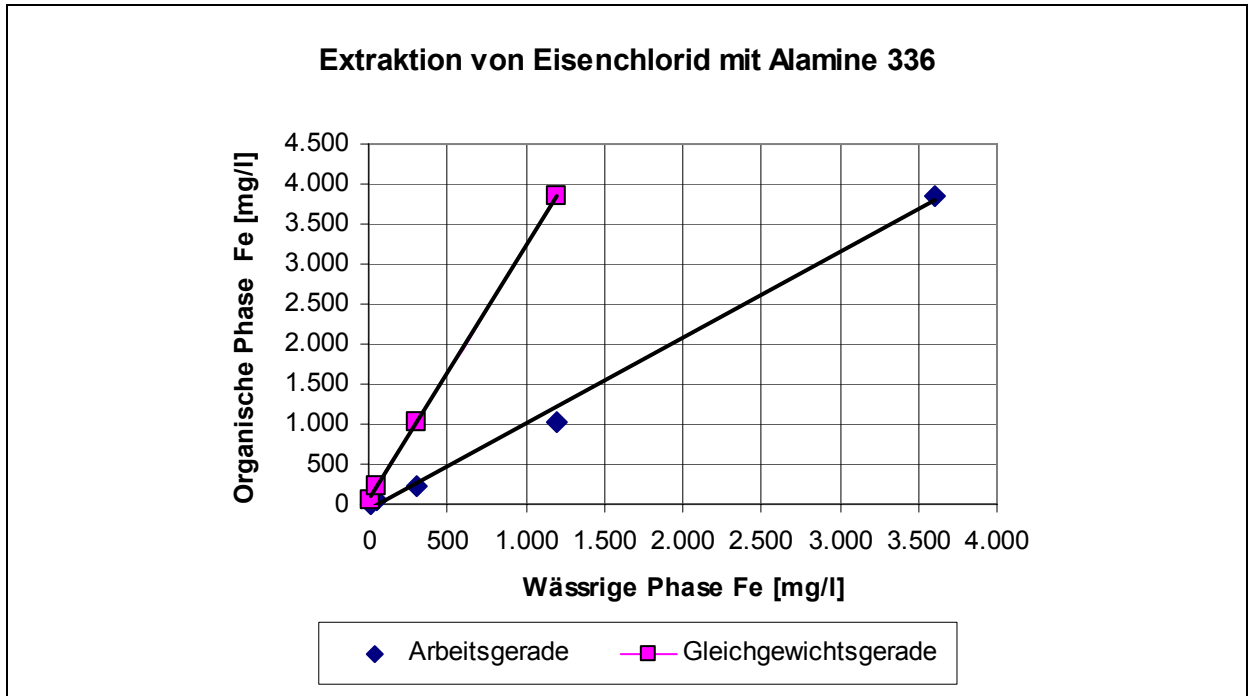
**Bild 5.5** Extraktionsanlage vom Typ MSU-2,5

Insgesamt wurden etwa 100 Liter der filtrierten Laugungslösung extrahiert und das SX-Raffinat für die Versuche zur Phosphatfällung bereitgestellt. Jeweils etwa 30 l der gereinigten Laugungslösung wurden in einem Behälter gesammelt und analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.24 wiedergegeben.

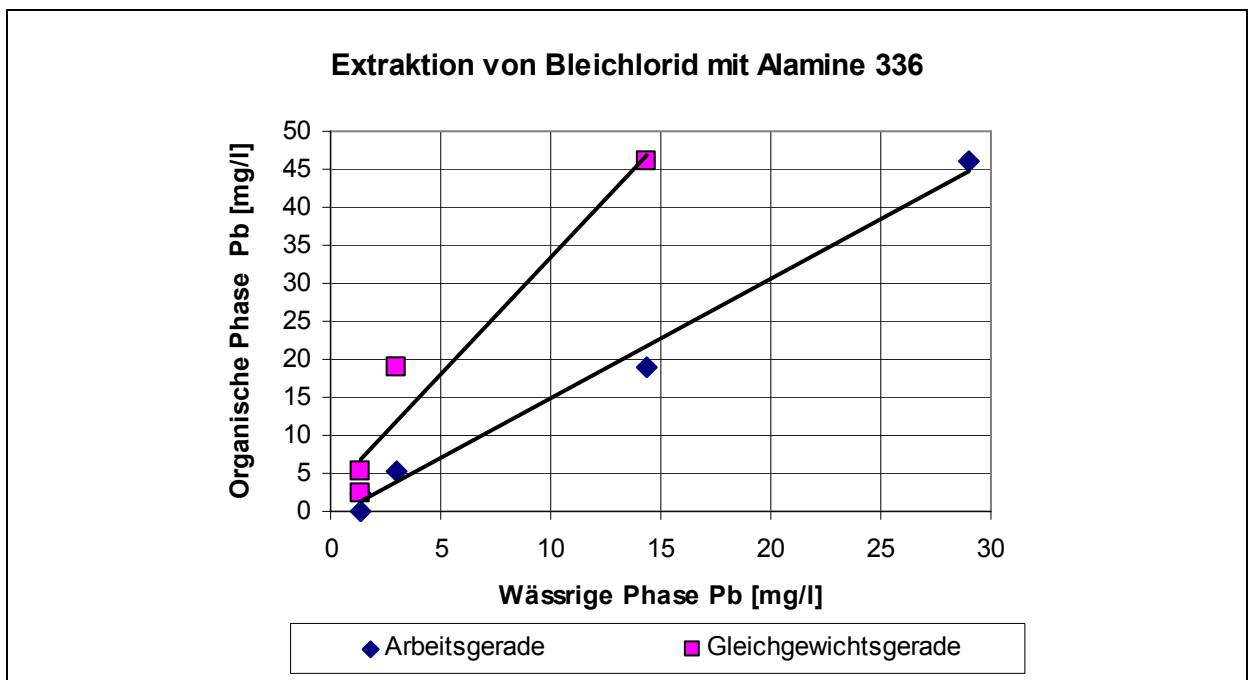
**Tabelle 5.24 Metallkonzentrationen im SX-Raffinat, Versuche in MSU-2,5**

Parameter	Einheit	21737	21738	21739
Phosphor	mg/l	13.500	18.800	18.400
Aluminium	mg/l	5.800	7.400	n.b.
Calcium	mg/l	13.700	17.400	n.b.
Magnesium	mg/l	1.610	2.200	n.b.
Eisen	mg/l	166	22	161
Cadmium	mg/l	<0,5	<0,5	<0,5
Chrom	mg/l	3,8	4,4	n.b
Kupfer	mg/l	10,8	9,6	n.b
Nickel	mg/l	3,6	3,8	n.b
Blei	mg/l	1,0	1,2	n.b
Zink	mg/l	1,1	1,0	n.b
Mangan	mg/l	1.240	1.560	n.b

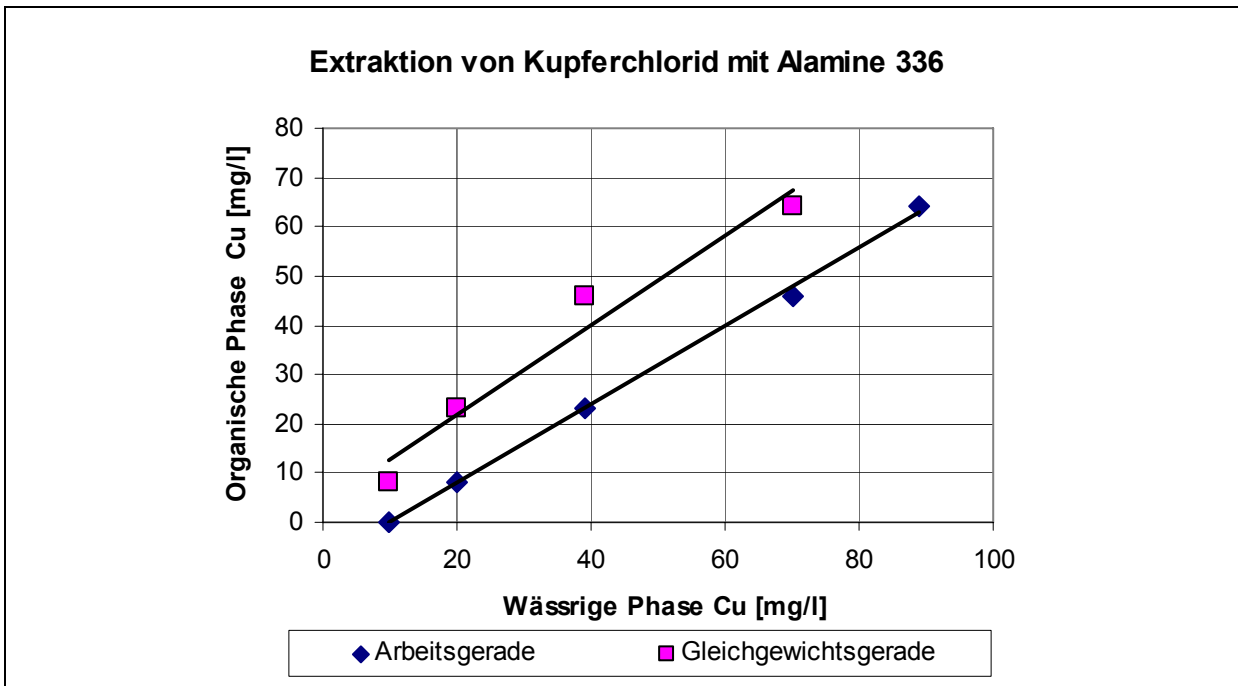
Die Auswertung der kontinuierlichen Versuche zur Solventextraktion im Mixer-Settler in Bezug auf Eisen, Blei, Kupfer und Zink wird in Bild 5.6, Bild 5.8, Bild 5.7 und Bild 5.9 wiedergegeben. Hierzu wurden Proben an wässriger und organischer Phase aus jedem Abscheider entnommen und analysiert.



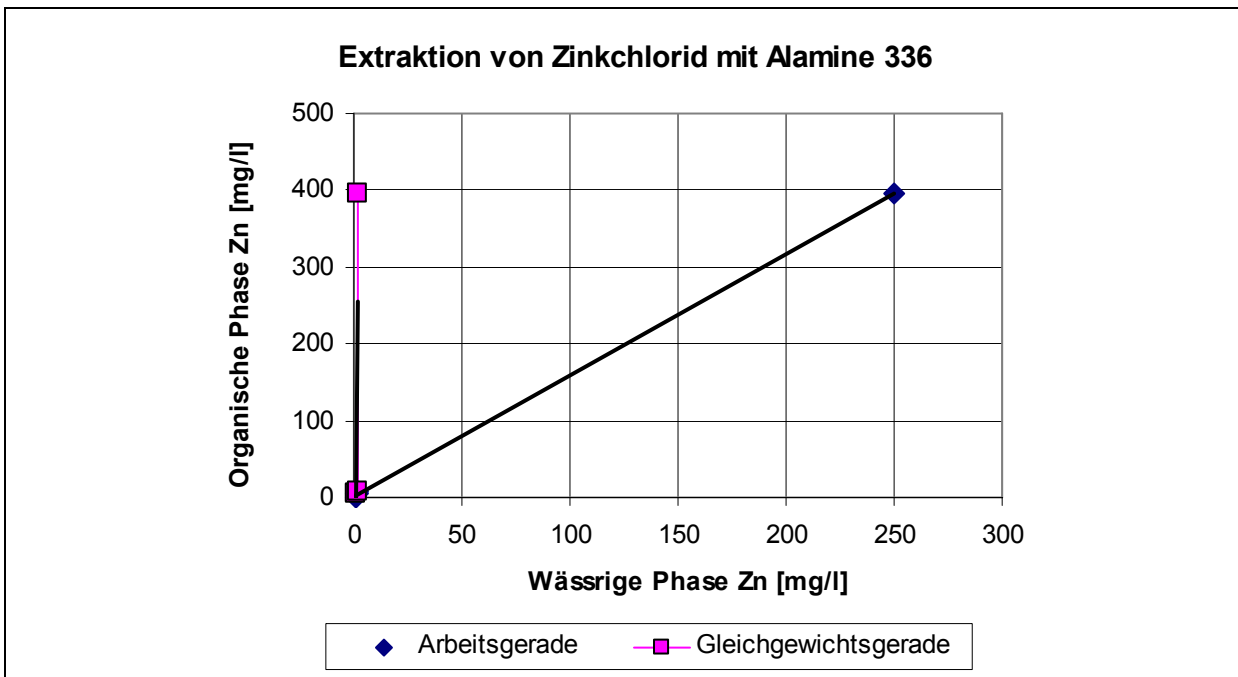
**Bild 5.6** Auswertung der Extraktion von Eisenchlorid



**Bild 5.7** Auswertung der Extraktion von Bleichlorid



**Bild 5.8** Auswertung der Extraktion von Kupferchlorid



**Bild 5.9** Auswertung der Extraktion von Zinkchlorid

Bei der graphischen Auswertung wurden die Messwerte jeweils getrennt für den Zulauf zum Mischer und den Ablauf aus dem Abscheider aufgetragen. Der Verlauf der Messpunkte gibt die Gleichgewichtszustände für jede Extraktionsstufe wieder, wobei die obere Gerade die Gleichgewichtsgerade für das entsprechende Metall wiedergibt und die untere Gerade die Arbeitsgerade und das Phasenverhältnis zwischen organischer und wässriger Phase

darstellt. Die Auswertungen zeigen, dass bei einer Mischzeit von etwa 5 Minuten für alle untersuchten Metalle in jeder Extraktionsstufe ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde.

Zusätzlich wurden alternative Verfahren getestet, insbesondere um das Aluminium aus der phosphatreichen Lösung abzutrennen. Hierzu wurden die in Kapitel 5.2.3 beschriebenen Untersuchungen durchgeführt.

### 5.2.3 Aluminiumabtrennung mit alternativen Verfahren

Aufgrund der chemischen Eigenschaft, dass Aluminium in der salzsauren Laugungslösung als  $\text{Al}^{3+}$ -Kation vorliegt, kann es beim SX-Reinigungsprozess nicht aus der Laugungslösung abgetrennt werden. Zudem reagieren Aluminium-Ionen mit Phosphat-Ionen bereits bei niedrigen pH-Werten zu (festem) Aluminiumphosphat. Für die Untersuchungen zur Aluminiumabtrennung wurden herkömmliche nasschemische Verfahren eingesetzt, die bereits bei der Abwasserreinigung Verwendung finden:

- Ionenaustausch mit einem Selektiv-Ionenaustauscherharz vom Typ schwachsaurer Kationenaustauscher
- Ionenaustausch mit flüssigen Austauschern vom Typ Kationenaustauscher

#### 5.2.3.1 Versuchsaufbau

Für die Untersuchungen mit einem ausgewählten, festen Austauscherharz wurde eine Austauschersäule aus Glas mit 100 ml Austauscherharz gefüllt. Der Durchmesser der Säule betrug 22 mm, die Austauscherschichthöhe ca. 250 mm. Die Aluminiumphosphatlösung wurde mit Hilfe einer Schlauchpumpe auf den Austauscher gegeben. Die Durchflussgeschwindigkeit betrug 0,9 l/100 ml Harz und Stunde (9 Bettvolumina (BV)).

Der Versuchsaufbau für die Untersuchungen mit flüssigen Austauschern entspricht dem Aufbau, der in Kapitel 5.2.2.2 beschrieben ist.

#### 5.2.3.2 Versuchsdurchführung

Sofern Kationenaustauscher eingesetzt werden, erfolgt eine Abtrennung von Aluminium aus wässrigen Lösungen, wenn ein pH-Wert zwischen 2,5 und 3,5 eingestellt werden kann. Da Aluminium bereits ab einem pH-Wert von pH 2 als Aluminiumphosphat ausfällt, wurde eine Komplexierung des Aluminiums durch Zugabe von Natriumcitrat herbeigeführt. Bei der anschließenden Zugabe von NaOH bis zu einem pH-Wert von pH 4 unterblieb die Fällung von Aluminiumphosphat.

Zur Durchführung der orientierenden Extraktionsversuche wurde zunächst eine wässrige synthetische Aluminiumphosphatlösung, bestehend aus 18 g  $\text{AlPO}_4/\text{l}$  (4 g  $\text{Al/l}$ ), hergestellt. In



einem Liter der Lösung wurden insgesamt 20 g Natriumcitrat aufgelöst. Die Einstellung des Extraktions-pH-Wertes erfolgte mit verdünnter Natronlauge.

Bei dem festen Austauscher handelte es sich um einen Selektiv-Ionenaustauscher TP 260 mit Aminomethylphosphonsäure als funktionelle Gruppe der Firma Lanxess.

Für die Untersuchungen mit flüssigen Austauschern wurde eine Extraktionslösung mit jeweils 50 Vol.-% durch Verdünnung mit einem Kerosin (Ketrul D80) hergestellt. Bei den Austauschern handelte es sich um

- Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure (D2EHPA) der Firma Lanxess,
- Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure (Cyanex 272) der Firma Cytec,
- Bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinsäure (Cyanex 301) der Firma Cytec und um eine
- Alkylsulfonsäure (Nacure 1052) der Firma King Industries.

Für die Austauscher, für die die Versuche mit der synthetischen Lösung erfolgreich verlaufenen waren, wurden weitere Untersuchungen mit SX-Raffinat durchgeführt. Die aus der Komplexbildung und teilweisen Neutralisation hergestellte Rohlösung wird in Tabelle 5.25 wiedergegeben.

**Tabelle 5.25      Zusammensetzung der Rohlösung für die Ionenaustauscherversuche, SX-Raffinat bei pH 4**

Parameter	Einheit	SX-Raffinat
Phosphor	mg/l	12.000
Eisen	mg/l	660
Aluminium	mg/l	5.700
Cadmium	mg/l	<0,05
Kupfer	mg/l	27
Zink	mg/l	0,3

### 5.2.3.3 Versuchsergebnisse und -auswertung

Im Ablauf des festen Austauscherharzes TP 260 konnte keine wesentliche Abreicherung festgestellt werden. Die ermittelten Analysenwerte wurden daher nicht weiter ausgewertet und dokumentiert.

Nach dem Mischen einer mit Natriumcitrat komplexierten Aluminiumphosphatlösung mit Cyanex 272, Cyanex 301 und Nacure 1052 konnte kein Aluminium in der organischen Phase nachgewiesen werden. Beim Mischen von gleichen Volumina einer mit Natriumcitrat komplexierten Aluminiumphosphatlösung und Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure (D2EHPA) als organischer Phase wurde ein Verteilungskoeffizient  $D(\text{Al})=8$  erreicht. Die Ergebnisse weiterer Untersuchungen zum Extraktionsverhalten von Aluminium mit D2EHPA werden in Tabelle 5.26 wiedergegeben.

**Tabelle 5.26 Untersuchungen zum Extraktionsverhalten von Aluminium aus synthetischer Aluminiumphosphatlösung,  $T=35^{\circ}\text{C}$ ,  $t=20$  min**

Nr.	O-Phase [ml]	A-Phase [ml]	A/O -	O-Phase Al [mg/l]	A-Phase Al [mg/l]	D Co/Ca
21311	10	70	7,0	8.470	2.800	3,0
21312	10	50	5,0	7.550	2.500	3,0
21313	20	50	2,5	7.275	1.100	6,6
21314	50	50	1,0	3.550	460	8
21315	150	50	0,3	1.332	14	95
21316	200	40	0,2	798	21	38

Die Ergebnisse zeigen, dass sich Aluminium aus einer zuvor mit Natriumcitrat komplexierten Aluminiumphosphatlösung mit Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure (D2EHPA) abtrennen und in der organischen Phase anreichern lässt. Der pH-Wert der wässrigen Lösung sollte pH 2,6 nicht unterschreiten.

Um zu überprüfen, ob sich das Aluminium auch aus dem SX-Raffinat der Laugenreinigung abtrennen lässt, wurden die Untersuchungen mit einer realen Lösung wiederholt. Dazu wurde das zuvor mit Natriumcitrat komplexierte SX-Raffinat (Tabelle 5.25) mit Natronlauge teilweise neutralisiert und bei unterschiedlichen Phasenverhältnissen intensiv 20 min lang gemischt. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von etwa  $40^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Nach der Phasentrennung wurde Aluminium in der wässrigen Phase bestimmt.

**Tabelle 5.27 Untersuchungen zum Extraktionsverhalten von Aluminium aus SX-Raffinat, T=40°C, t=20 min**

Nr.	O-Phase [ml]	A-Phase [ml]	A/O -	O-Phase Al [mg/l]	A-Phase Al [mg/l]	D Co/Ca
21459	10	70	7,0	3.990	5.150	0,8
21460	10	50	5,0	2.350	5.250	0,4
21461	20	50	2,5	3.775	4.210	0,9
21462	50	50	1,0	2.740	2.980	0,9
21463	150	50	0,3	1.891	46	41
21464	250	50	0,2	1142	9,7	118

Bei der Extraktion mit Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure (D2EHPA) lässt sich das Aluminium aus einer zuvor mit Natriumcitrat komplexierten Lösung fast vollständig abtrennen und in der organischen Phase zu etwa 4 g Al/l anreichern, sofern ein Extraktions-pH-Wert von pH 2,6 nicht unterschritten wird. Die analytische Untersuchung ergab auch eine Mitextraktion von Calcium und Blei.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass sich Aluminium aus der phosphatreichen Laugungslösung abtrennen lässt, wurde untersucht, ob sich das Aluminium aus der beladenen organischen Phase reextrahieren lässt, um das Extraktionsmittel – wie vorgesehen – wieder einzusetzen. Hierzu wurden Untersuchungen mit unterschiedlichen wässrigen Lösungen durchgeführt, wobei eine mit etwa 4 g Al/l beladene organische Phase bei einem Phasenverhältnis Org/Aq=5/1 20 min lang intensiv gemischt wurde. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von etwa 22°C durchgeführt. Nach der Phasentrennung wurde Aluminium in der organischen Phase bestimmt. Die im Folgenden aufgeführten wässrigen Reextraktionslösungen wurden untersucht:

- Salzsäure mit 1 mol/l, 0,4 mol/l und 0,1 mol/l
- Wasser
- Mischung aus Ammoniak/Ammoniumhydrogencarbonat

Die erzielten Rückgewinnungsraten der Aluminium-Reextraktion (aus der organischen Phase der Extraktion mit D2EHPA) mit den genannten wässrigen Lösungen werden in Tabelle 5.28 wiedergegeben.

**Tabelle 5.28 Ausbeute der Aluminium-Reextraktion mit unterschiedlichen wässrigen Lösungen**

Reextraktionslösung	Salzsäure	Salzsäure	Salzsäure	Wasser	Ammoniak
Konzentration	1 mol/l	0,4 mol/l	0,1 mol/l		6 mol/l
Ausbeute	1,2%	0,4%	2,0%	2,5%	3,3%

Es ist zu erkennen, dass eine Reextraktion von Aluminium aus der beladenen organischen Phase mit den untersuchten wässrigen Lösungen nicht möglich ist. Auch der nachträglich untersuchte Einsatz von Salzsäure mit einer Konzentration von 4 mol/l erzielt keine wesentlich bessere Reextraktionsausbeute. Damit ist zwar mit Natriumcitrat komplexiertes Aluminium grundsätzlich in die organische Phase extrahierbar, allerdings konnte die Reextraktion nicht erfolgreich durchgeführt werden. Eine Kreislaufführung des Extraktionsmittels und damit die technische Umsetzung dieses Prinzips der Aluminiumabtrennung sind also nicht möglich.

### 5.2.4 Fällung

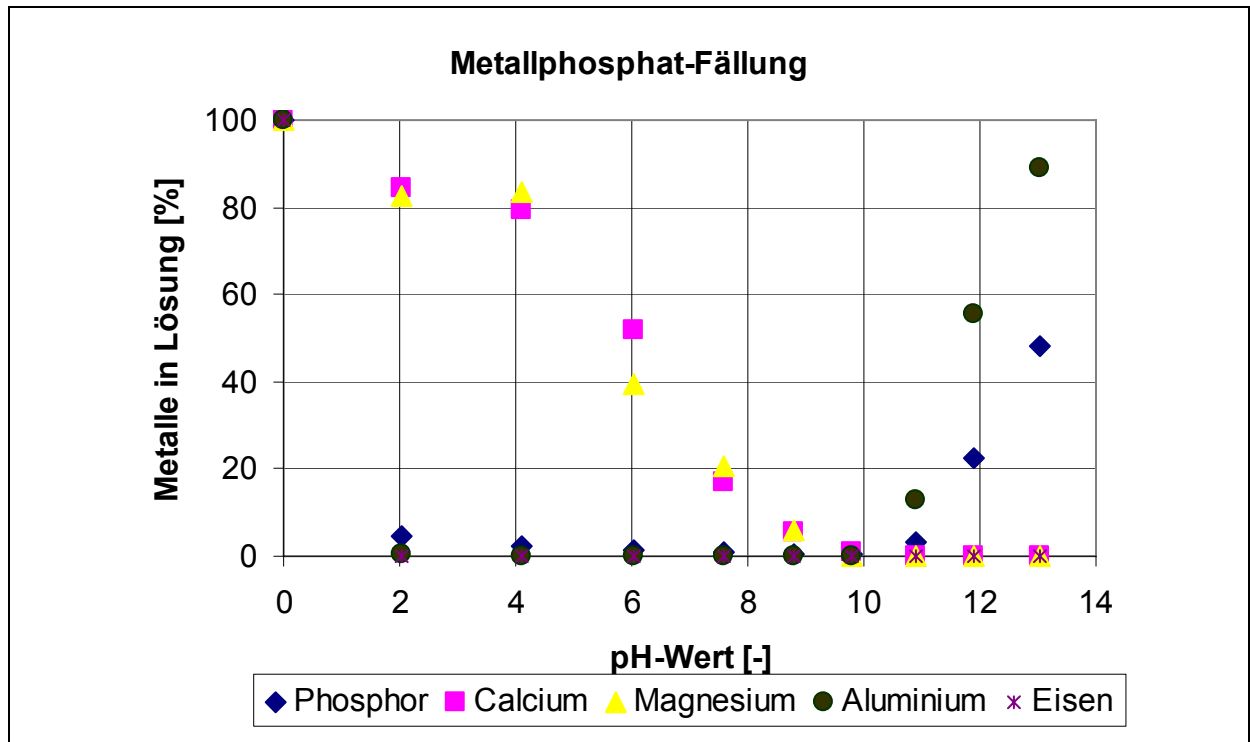
Das aus dem Reinigungsprozess der Solventextraktion resultierende SX-Raffinat enthält neben dem Phosphat hauptsächlich Aluminium, Calcium und Magnesium. Für die Ausfällung einer düngemitteltauglichen Phosphatverbindung wurden folgende phosphatreiche Produkte diskutiert:

- **Produkt A:** Fällung von Ca (Al, Mg)-Phosphat aus dem SX-Raffinat bei pH 2-5 ohne Aluminiumrücklösung, ggf. mit Zwischenfällung von Aluminiumphosphat; dabei Bildung eines Calciumphosphates.
- **Produkt B:** Fällung von Ca (Al, Mg)-Phosphat aus dem SX-Raffinat mit direkter Rücklösung und Abtrennung des gelösten Aluminiums bei pH>13; dabei Bildung eines Calciumphosphates.
- **Produkt C:** Abtrennung von Calcium aus dem SX-Raffinat durch Zugabe von Magnesiumsulfat (fest); Ausfällung und Abtrennung von Calciumsulfat; Fällung von Mg (Al)-Phosphat; dabei Bildung eines Magnesiumphosphates bei pH 9-10.

Die Fällung der phosphatreichen Produkte erfolgt durch Anhebung des pH-Wertes. Die Löslichkeit unterschiedlicher Metallphosphate in Abhängigkeit des pH-Wertes zeigen Tabelle 5.29 und Bild 5.10.

**Tabelle 5.29 Löslichkeit von Metallen bei unterschiedlichen pH-Werten**

pH-Wert	P [%]	Ca [%]	Mg [%]	Al [%]	Fe [%]
0	100	100	100	100	100
2,03	4,44	84,31	82,52	0,41	0,19
4,10	2,12	79,55	83,54	0,01	0,03
6,03	1,72	51,99	39,60	0,01	0,03
7,60	0,79	16,80	20,66	0,01	0,03
8,80	0,67	5,66	5,86	0,01	0,03
9,80	0,54	0,76	0,06	0,13	0,03
10,91	3,44	0,01	0,06	13,0	0,03
11,90	22,52	0,01	0,06	55,6	0,03
13,05	48,12	0,01	0,06	88,8	0,03



**Bild 5.10** Fällung von Phosphat mit verschiedenen Metallen bei unterschiedlichen pH-Werten

Wie aus Bild 5.10 ersichtlich, ist die Fällung von Aluminium und Eisen bereits bei pH 2 fast vollständig. Calcium und Magnesium beginnen bei pH 1,8 auszufallen. Unter den Versuchsbedingungen ist die Fällung von Phosphor bei pH 6 fast vollständig.

#### 5.2.4.1 Versuchsaufbau

##### Ausrüstung für Fällungstests

Ausrüstung Volumen & Höhe:	Glasreaktor, 250 ml, 95 mm
Rührer:	Magnetrührer
Umfangsgeschwindigkeit:	200/min
Temperaturkontrolle:	ohne

##### Ausrüstung zur Fest-Flüssig-Trennung

Filtration System & Durchmesser:	Vakuumfilternutsche (Büchnertrichter), 110 mm
Oberfläche:	0,01 m <sup>2</sup>
Kommentar:	Filtrat wurde in einer Saugflasche (Volumen 1 l) aufgefangen



#### 5.2.4.2 Versuchsdurchführung

##### Produkt A1: Fällung von Ca (Al, Mg)-Phosphat aus dem SX-Raffinat bei pH 2-5

Zur Fällung von Calciumphosphat ohne Rücklösung und Abtrennung des Aluminiums wurden jeweils 200 ml des SX-Raffinates zwischen pH 4 und 5 bei 33°C 15 min lang gleichmäßig und intensiv vermischt. Anschließend wurde der phosphorreiche Fällrückstand über eine Filternutsche von der verbliebenen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C getrocknet und ebenso wie das Filtrat analysiert. Außerdem kann eine Zwischenfällung von Aluminiumphosphat bei pH 2 erfolgen.

##### Produkt A2: Abtrennung von Aluminium aus dem Produkt A1

Zur Untersuchung der Abtrennung von Aluminium aus einem getrockneten, phosphatreichen Fällrückstand nach Zwischenfällung bei pH 4 bis 5 wurden 25 g mit unterschiedlichen Mengen an basisch wirkenden Stoffen 15 min lang bei 33°C gleichmäßig und intensiv vermischt. Anschließend wurde der verbliebene Rückstand über eine Filternutsche von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C getrocknet und analysiert.

##### Produkt B: Fällung von Ca (Al, Mg)-Phosphat mit direkter Rücklösung und Abtrennung von Aluminium bei pH>13

Zur Fällung von Calciumphosphat mit direkter Rücklösung und Abtrennung des Aluminiums wurden jeweils 200 ml des SX-Raffinates mit unterschiedlichen Mengen an basisch wirkenden Stoffen 15 min lang bei 33°C gleichmäßig und intensiv vermischt. Anschließend wurde der phosphorreiche Fällrückstand über eine Filternutsche von der verbliebenen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C getrocknet und ebenso wie das Filtrat analysiert.

##### Produkt C1: Abtrennung von Calcium als Calciumsulfat und Fällung von Magnesiumphosphat

Um ausreichende Mengen an Magnesium für die Fällung als Magnesiumphosphat bereitzustellen und überschüssiges Calcium auszufällen, wurden unterschiedliche Mengen festen Magnesiumsulfats zum SX-Raffinat gegeben. Die Fällung von Calciumsulfat erfolgt nach der Reaktion:



Das ausgefällte Calciumsulfat wurde von der verbliebenen Flüssigkeit über eine Filternutsche getrennt, mit Wasser gewaschen, bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C getrocknet und ebenso wie das Filtrat analysiert. Das Filtrat wurde dann, analog zu den Versuchen zur Fällung von Calciumphosphat mit unterschiedlichen Mengen an basisch wirkenden Stoffen versetzt und weiter untersucht.

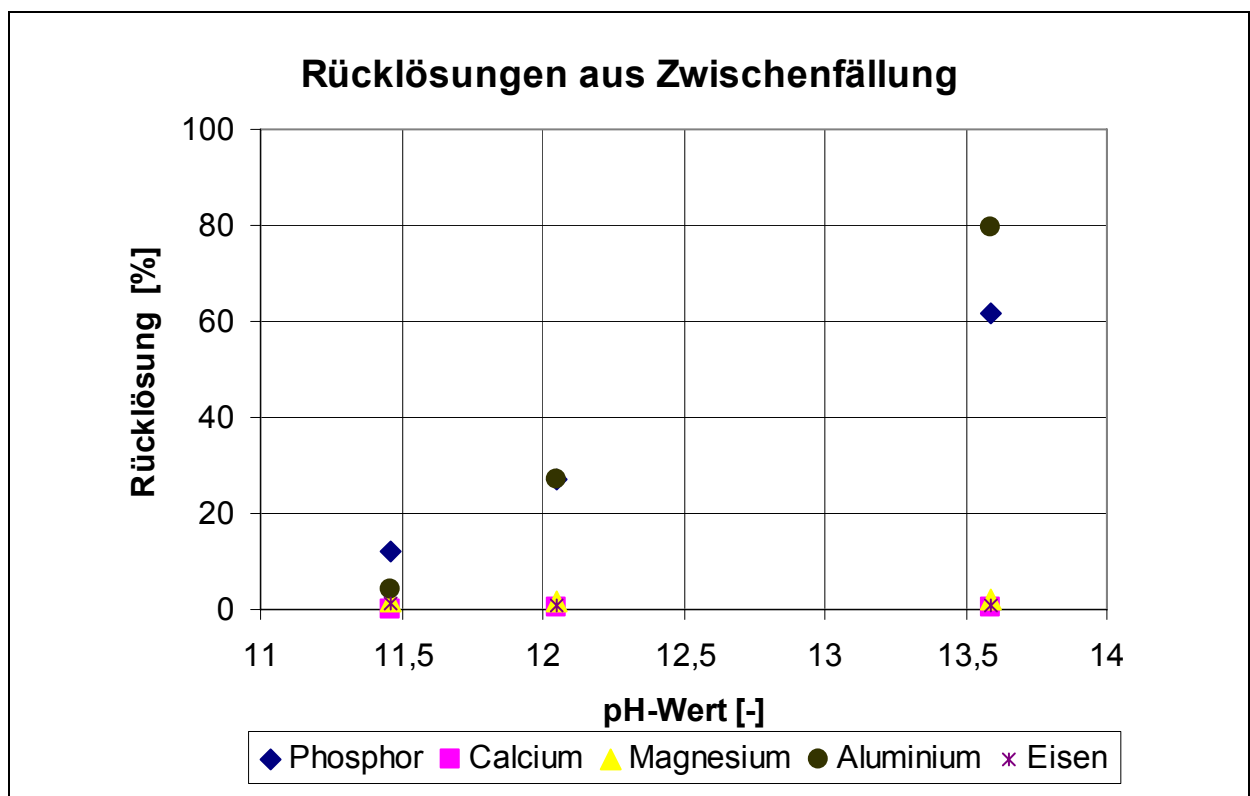
### Produkt C2: Fällung von Magnesiumphosphat aus dem Filtrat der Calcium-Phosphat-Abtrennung mit direkter Rücklösung von Aluminium

entsprechend Produkt B

#### 5.2.4.3 Versuchsergebnisse und -auswertung

##### Einleitung

Wie anhand von Bild 5.10 gezeigt wurde, löst sich Aluminium aus phosphathaltigen Stoffen heraus, sofern der pH-Wert der Lösung einen Wert von pH 11 überschreitet. Das Rücklösungsverhalten von Aluminium aus dem Calciumphosphat der Zwischenfällung (Produkt A1) ist in Bild 5.11 wiedergegeben.



**Bild 5.11 Fällung von Calciumphosphat bei unterschiedlichen pH-Werten**

Wie aus Bild 5.11 zu ersehen ist, verbleiben Calcium, Magnesium und Eisen im Feststoff und werden im alkalischen Medium nicht rückgelöst. Aluminium und Phosphor werden ab einem

pH-Wert von 11 rückgelöst, wobei pH-Werte von >13 benötigt werden, um etwa 80% des Aluminiums herauszulösen. Auch bei weiterer Zugabe von NaOH kann die Rücklösung nicht verbessert werden.

### Produkt A1

Die Zusammensetzung phosphorreicher Produkte in Bezug auf Phosphor, Aluminium und Calcium, die bei unterschiedlichen pH-Werten mit Natronlauge gefällt wurden, zeigt Tabelle 5.30.

**Tabelle 5.30 Fällung aus SX-Raffinat mit 19,3 g P<sub>ges</sub>/l, 19,0 Ca/l und 8,7 g Al/l mittels 5 mol/l Natronlauge**

pH-Wert	P <sub>ges</sub> [g/kg]	Al [g/kg]	Ca [g/kg]
2,0	190	93,0	76,1
4,0	186	85,9	92,5
4,5	168	71,5	97,7
5,0	139	55,0	95,9
6,0	126	49,5	101
7,0	125	49,7	106

Die sich ergebenden Ausbeuten für die Fällung mit Natronlauge bei unterschiedlichen pH-Werten werden für Phosphor, Calcium, Magnesium und Aluminium in Tabelle 5.31 wiedergegeben. Ferner wurde der notwendige Verbrauch an Fällungsmittel ermittelt.

**Tabelle 5.31 Phosphatfällung aus SX-Raffinat bei unterschiedlichen pH-Werten mit Angabe des Verbrauchs an Natronlauge**

pH-Wert	P <sub>ges</sub> [%]	Ca [%]	Mg [%]	Al [%]	Verbrauch NaOH (5 mol/l) l/m <sup>3</sup> SX-Raffinat	Verbrauch NaOH (5 mol/l) l/100 kg Asche
2,0	48,2	21,1	20,8	67,8	190	95
4,0	95,7	60,9	34,2	99,9	350	175
6,0	99,8	85,8	58,3	99,9	500	250
13,0	99,9	99,9	99,9	25,0	850	425

Aufgrund des hohen Verbrauchs an NaOH für die Aluminiumrücklösung von mehr als 800 Liter Natronlauge ( $c=5\text{mol/l}$ ) für 1.000 Liter SX-Raffinat bei hohen pH-Werten ist diese Option nicht zielführend.

Weitere Versuche wurden durchgeführt, um Phosphat mit Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) bzw. mit Calciumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) auszufällen, wobei die Fällung bei pH 3,5 bis 4,0 vollständig ist. Das im Produkt verbleibende Aluminium stört die Qualität vorerst nicht, sofern die Konzentration 10 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse nicht überschreitet. Bei hohen Konzentrationen an Aluminium, die durch hohe Aluminiumgehalte in der Rohasche hervorgerufen werden können, erfolgt eine Zwischenfällung von Aluminiumphosphat bei pH 2, wobei nahezu 70% des in Lösung befindlichen Aluminiums und ca. 50% des Phosphors abgetrennt werden.

Die Zusammensetzung von phosphorreichen Produkten in Bezug auf Phosphor, Aluminium und Calcium, die mit Calciumcarbonat bei unterschiedlichen pH-Werten gefällt wurden, zeigt Tabelle 5.32.

**Tabelle 5.32 Fällung aus SX-Raffinat mit 19,3 g  $P_{\text{ges}}/\text{l}$ , 19,0 Ca/l und 8,7 g Al/l mit Calciumcarbonat (fest)**

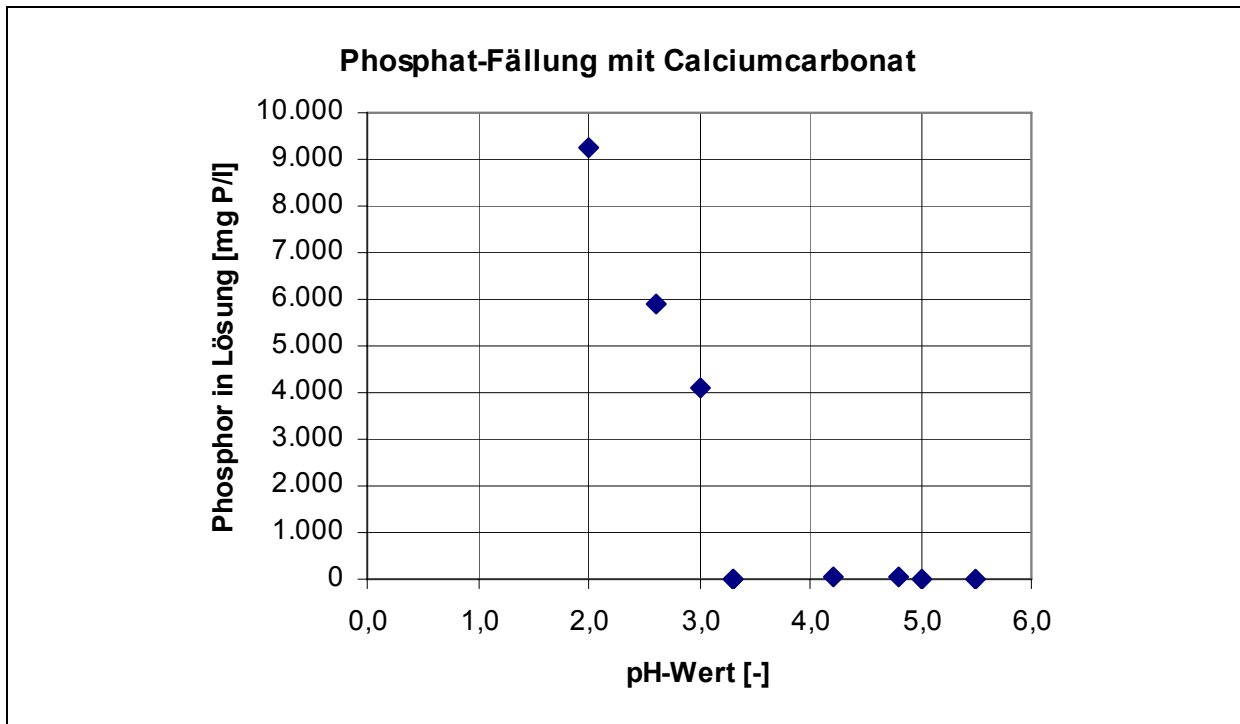
pH-Wert	$P_{\text{ges}}$ [g/kg]	Al [g/kg]	Ca [g/kg]
3,0	205	113	69
4,0	130	50	229
5,5	88	34	291

Die sich ergebenden Phosphor-Fällungsausbeuten für die Fällung mit Calciumcarbonat sowie der Verbrauch an Fällungsmittel bei unterschiedlichen pH-Werten werden in Tabelle 5.33 wiedergegeben.

**Tabelle 5.33 Phosphatfällung aus SX-Raffinat bei unterschiedlichen pH-Werten mit Angabe des Verbrauchs an Calciumcarbonat**

pH-Wert	$P_{\text{ges}}$ [%]	Verbrauch Calciumcarbonat kg/m <sup>3</sup> SX-Raffinat	Verbrauch Calciumcarbonat kg/100 kg Asche
3,0	78,0	68	34
4,0	99,8	74	37
5,5	99,9	630	315

Die Phosphat-Restkonzentration im Filtrat der Fällung mit Calciumcarbonat in Abhängigkeit des pH-Wertes zeigt Bild 5.12.



**Bild 5.12** Phosphat-Restkonzentration im Filtrat der Fällung mit Calciumcarbonat

Einen Vergleich der Schwermetallkonzentration zweier phosphorreicher Produkte, die bei pH 5 ausgefällt und anschließend getrocknet wurden, zeigt Tabelle 5.34.

**Tabelle 5.34** Zusammensetzung der Sekundärphosphate mit und ohne Laugenreinigung, nach Trocknung bei 105°C

Parameter	Einheit	ohne Laugenreinigung	mit Laugenreinigung
Phosphor	g/kg	186	140
Eisen	g/kg	38,4	0,8
Cadmium	mg/kg	0,5	<0,5
Chrom	mg/kg	46	30
Kupfer	mg/kg	1.500	140
Nickel	mg/kg	22	20
Blei	mg/kg	377	11
Zink	mg/kg	2.000	13

Die beiden Produkte unterscheiden sich im Wesentlichen durch ihren Gehalt an Eisen, Cadmium, Kupfer, Blei und Zink. Chrom und Nickel, die bei der Laugenreinigung nicht abgetrennt werden können, werden in beiden Produkten zu gleichen Mengen ausgefällt, was zur etwa gleichen Konzentration im Produkt führt.

Produkt A2

Für die orientierenden Untersuchungen zur Fällung von Calciumphosphat und zur Rücklösung von Aluminium wurde zunächst ein Laugungsfiltrat ohne vorherige Reinigung mit Natronlauge bis zu einem pH-Wert von pH 5 neutralisiert. Der phosphatreiche Rückstand wurde von der restlichen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen und bei 105°C getrocknet. Der Fällungsrückstand enthält im Wesentlichen Aluminium-, Calcium- und Eisenphosphat. Die Zusammensetzung wird in Tabelle 5.35 wiedergegeben.

**Tabelle 5.35 Fällungsrückstand, Werte nach Trocknung 105°C**

Parameter	Einheit	21751
Phosphor	g/kg	138
Aluminium	g/kg	61
Calcium	g/kg	41
Magnesium	g/kg	1,5
Eisen	g/kg	31
Cadmium	mg/kg	<0,5
Chrom	mg/kg	35
Kupfer	mg/kg	679
Nickel	mg/kg	9
Blei	mg/kg	275
Zink	mg/kg	2.030

Die Untersuchungen hatten das Ziel, orientierende Verfahrensparameter für die Rücklösung des Aluminiums aus dem erzeugten Fällrückstand festzulegen. Dabei wurde die Abhängigkeit von der Menge an NaOH, der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur untersucht. Tabelle 5.36, Tabelle 5.37 und Tabelle 5.38 geben die Ergebnisse der Untersuchungen wieder.



**Tabelle 5.36** Abhängigkeit der Rücklösung des Aluminiums von der NaOH-Konzentration,  $t=15$  min

Probennummer		21785	21788	21786	21787
Einwaage	g	25,3	25,3	25,3	25,4
Auswaage	g	17,3	16,7	7,7	10,0
Phasenverhältnis	S/L	1/4	1/4	1/4	1/4
Temperatur	°C	47	47	48	48
Zeit	min	15	15	15	15
c(NaOH)	mol/l	0,5	1,0	2,0	5,0
Ausbeute Al	%	9,0	9,1	87,3	94,1

**Tabelle 5.37** Abhängigkeit der Rücklösung des Aluminiums von der Reaktionszeit,  $c(\text{NaOH})=2,5$  mol/l,  $T=33^\circ\text{C}$

Probennummer		21752	21753	21755	21754	21757
Einwaage	g	25,2	25,4	25,4	25,1	25,5
Auswaage	g	8,7	8,8	9,4	9,6	9,9
Phasenverhältnis	S/L	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
Temperatur	°C	33	33	33	33	33
Zeit	min	5	10	20	45	80
Ausbeute Al	%	73,7	70,0	68,7	66,5	64,9

**Tabelle 5.38** Abhängigkeit der Rücklösung des Aluminiums von der Reaktionstemperatur,  $c(\text{NaOH})=2,5$  mol/l,  $t=15$  min

Probennummer		21763	21760	21761	21762
Einwaage	g	25,4	25,3	25,3	25,7
Auswaage	g	9,2	8,6	7,4	7,3
Phasenverhältnis	S/L	1/4	1/4	1/4	1/4
Temperatur	°C	26	47	61	85
Zeit	min	15	15	15	15
Ausbeute Al	%	71,2	74,7	80,6	85,0

Produkt B

Für die Fällung von Calciumphosphat mit direkter Rücklösung von Aluminium wurden die während der orientierenden Untersuchungen ermittelten Prozessparameter auf die aus der Laugenreinigung erhaltenen SX-Raffinate übertragen. Wie bereits beschrieben, ist die Fällung der Phosphate bei pH 5 fast vollständig, sofern genügend Calcium-, bzw. Aluminium-Ionen in der phosphatreichen Lösung vorhanden sind. Ferner konnte gezeigt werden (Bild 5.11), dass das Aluminium aufgrund seiner chemischen Eigenschaften ab einem pH-Wert von pH 11 wieder in Lösung geht.

Weitere Untersuchungen zur Rücklösung von Aluminium wurden aus einem SX-Raffinat mit 13,0 g  $P_{\text{ges}}/l$ , 13,4 Ca/l und 5,8 g Al/l durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in Tabelle 5.39 wiedergegeben.

**Tabelle 5.39 Rücklösung von Aluminium nach unterschiedlicher Zugabemenge von Natronlauge,  $T=30^{\circ}\text{C}$ ,  $t=15$  min**

Probenummer		21795	21793	21794
Einwaage	ml	200	200	200
Auswaage	g	16,5	15,8	15,8
Temperatur	$^{\circ}\text{C}$	30	30	30
Zeit	min	15	15	15
NaOH, 5 mol/l	ml	170	190	220
Ausbeute Al	%	76,5	78,0	81,4

Bei ausreichend hoher NaOH-Konzentration lässt sich eine Aluminiumrücklösung von etwa 80% erzielen. Auch bei größeren Mengen an Natronlauge kann die Rücklösung nicht verbessert werden. Aufgrund der im SX-Raffinat vorliegenden Calciumkonzentration verbleiben etwa 53% des Phosphors in Lösung und werden nicht ausgefällt.

Der Einfluss der Temperatur sowie die Reaktionszeit werden in Tabelle 5.40 und Tabelle 5.41 wiedergegeben.

**Tabelle 5.40 Rücklösung von Aluminium in Abhängigkeit der Temperatur, t=15 min**

Probennummer		21810	21811	21812
Einwaage	ml	200	200	200
Auswaage	g	12,1	11,7	12,8
Temperatur	°C	41	63	79
Zeit	min	15	15	15
NaOH, 5 mol/l	ml	170	170	170
Ausbeute Al	%	83,1	84,5	82,7

**Tabelle 5.41 Rücklösung von Aluminium in Abhängigkeit der Zeit, T=34°C**

Probennummer		21805	21806	21807	21808	21809
Einwaage	ml	200	200	200	200	200
Auswaage	g	13,4	13,3	13,1	12,6	13,8
Temperatur	°C	34	34	34	34	34
Zeit	min	5	10	20	40	80
NaOH, 5 mol/l	ml	170	170	170	170	170
Ausbeute Al	%	80,6	80,8	80,3	81,0	79,1

Nach der Zugabe von NaOH fällt zunächst das in Lösung befindliche Phosphat als Aluminium- und Calciumphosphat vollständig aus. Bei weiterer Zugabe von NaOH bis auf pH 13 lässt sich das Aluminiumphosphat innerhalb von 15 min und bei Raumtemperatur zu etwa 80% aus der frisch gefällten Suspension rücklösen. Sowohl eine Erhöhung der Temperatur auf Werte von 80°C, als auch längere Reaktionszeiten von bis zu 80 min erhöhen die Rücklösung von Aluminium nicht. Sofern genügend Calcium-Ionen in Lösung vorhanden sind, reagiert der freigewordene Phosphor mit dem Calcium zu Calciumphosphat.

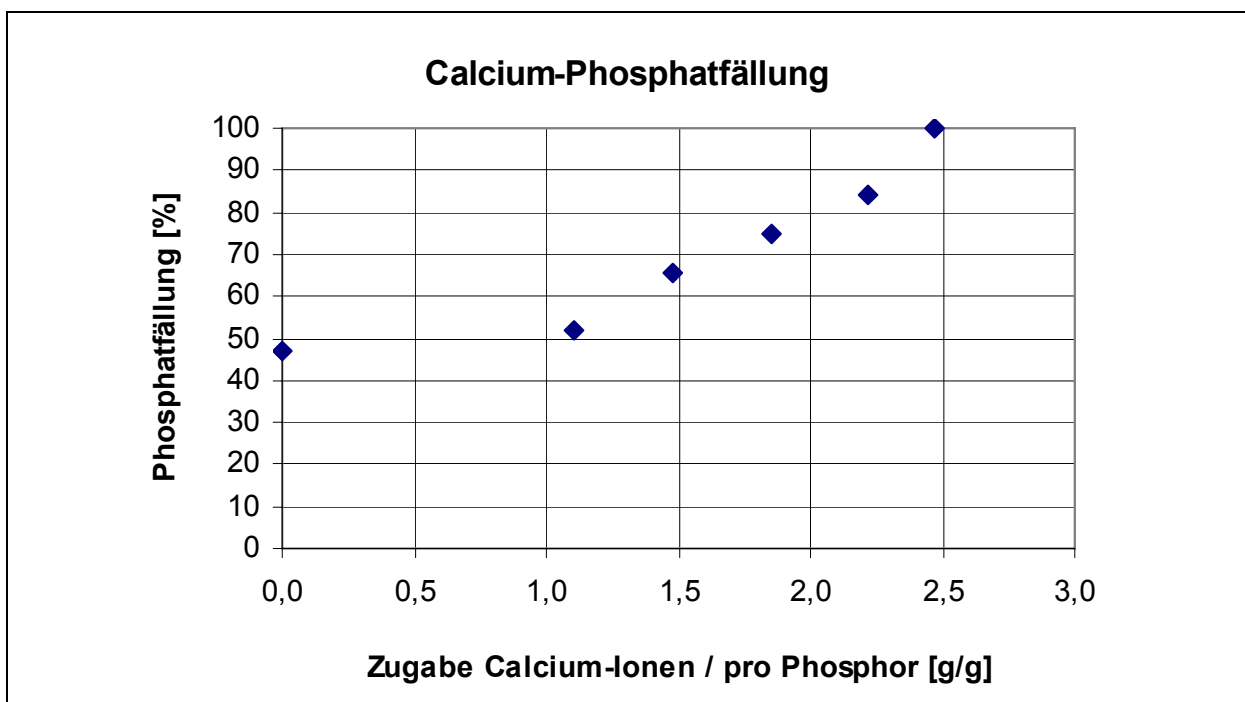
Die Zugabemenge an Calcium-Ionen zur vollständigen Ausfällung des Phosphats richtet sich nach dem Calcium-/Phosphorverhältnis im Filtrat der Laugung. Analysen aus unterschiedlichen Salzsäure-Laugungen einer Rohasche, die 80,5 g Ca/kg und 77,7 g P/kg enthielt, werden in Tabelle 5.42 wiedergegeben.

**Tabelle 5.42 Mol- und Massenverhältnis für Calcium und Phosphor, Analysen aus unterschiedlichen Laugungen einer Rohasche mit Salzsäure**

Probenummer	21148	21149	21150	21195	21196	21197	21198
Mol-Verhältnis Ca:P	0,744	0,720	0,722	0,717	0,746	0,718	0,703
Massenverhältnis Ca:P	0,96	0,93	0,94	0,93	0,97	0,93	0,91

Die Ergebnisse zeigen, dass das Massenverhältnis zwischen Calcium und Phosphor einen maximalen Wert von 0,97 erreicht hat. Damit später der in Lösung befindliche Phosphor in einer Calciumverbindung vollständig ausgefällt werden kann, ist im Falle des Entstehens von Monocalciumphosphat ( $\text{CaHPO}_4$ ) ein Molverhältnis von  $\geq 1$  bzw. ein Massenverhältnis von  $\geq 1,3$  notwendig.

Um zu überprüfen, ob die Zugabe von Calcium-Ionen in Form von Calciumcarbonat die Vollständigkeit der Fällungsausbeute von Calciumphosphat verbessert, wurden zusätzliche Untersuchungen durchgeführt. Bild 5.13 zeigt die Abhängigkeit der Phosphat-Fällung bei unterschiedlicher Zudosierung von Calcium-Ionen bei einem Ca/P-Massen-Ausgangs-verhältnis von 0,97/1,0 und einem finalen pH-Wert von  $\text{pH} > 13$ .



**Bild 5.13 Fällung von Calciumphosphat aus SX-Raffinat nach Zugabe von Calcium-Ionen, unterschiedliche Dosierungen**

Zur vollständigen Ausfällung des Phosphats richtet sich die Menge der Calcium-Ionen nach dem Massenverhältnis von Calcium und Phosphor im Filtrat der Laugung. Die Fällung ist

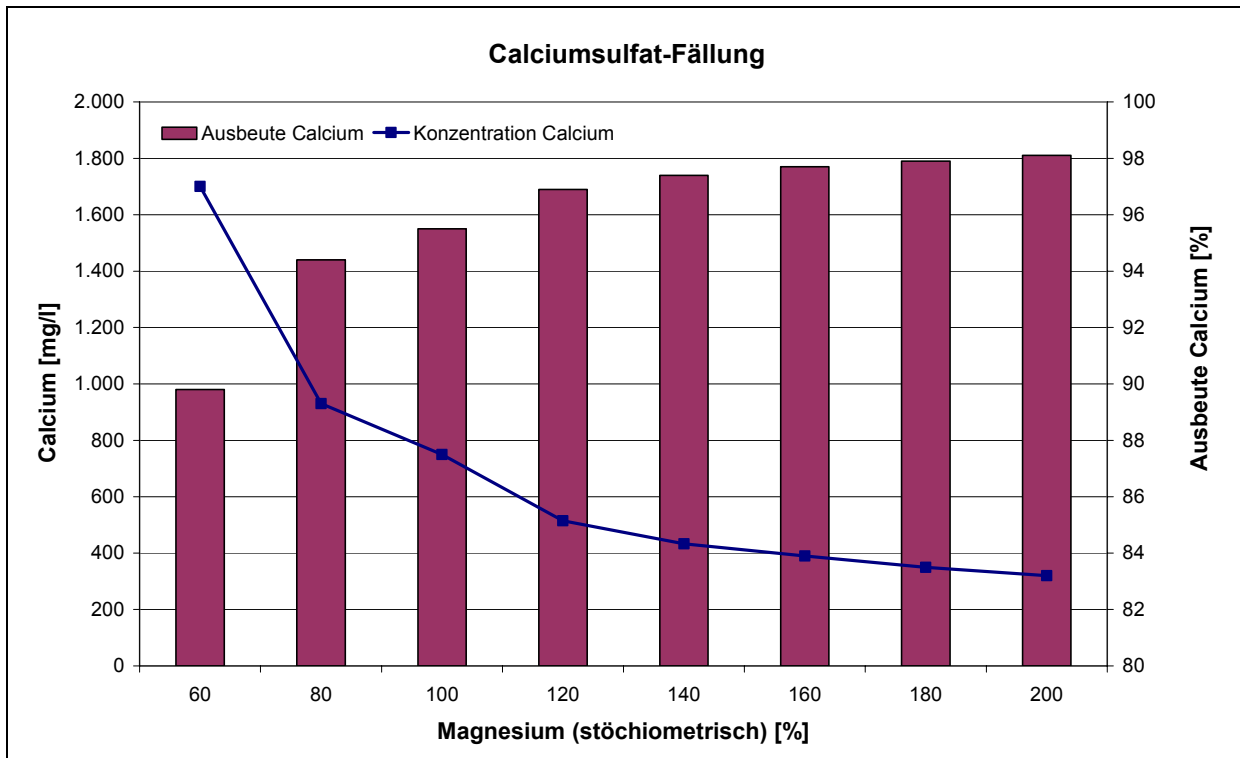
gemäß der durchgeführten Untersuchungen vollständig, wenn ein Massenverhältnis an Calcium und Phosphor von 2,4 erreicht ist.

### Produkt C1

Als Alternative für die Fällung von Calciumphosphat wurde die Fällung von Magnesiumphosphat untersucht. Bei den Untersuchungen zur Fällung von Magnesiumphosphat und der Rücklösung von Aluminium wurde mit einem SX-Raffinat gearbeitet, aus dem zuvor Calciumsulfat unter Zugabe von Magnesiumsulfat ausgefällt wurde. Die Ausfällung erfolgt nach der folgenden Reaktion:



Die Abtrennung des Calciums als schwerlösliches Calciumsulfat, bei der unterschiedliche Mengen an Magnesiumsulfat verwendet wurden, zeigt Bild 5.14.



**Bild 5.14** Abtrennung von schwerlöslichem Calciumsulfat mittels Magnesiumsulfat, fest

Zur weitgehenden Ausfällung des Calciums und für eine ausreichende Versorgung mit Magnesium-Ionen für die spätere Fällung von Magnesiumphosphat sind etwa 130% der stöchiometrisch berechneten Menge notwendig, das sind insgesamt 300 bis 350 g Magnesiumsulfat-Hepthydrat pro Liter SX-Raffinat. Die Menge ist abhängig von der Konzentration an Calcium und Phosphor im SX-Raffinat. Der bei der Fällung erhaltene

Rückstand enthält hauptsächlich Calciumsulfat. Die Zusammensetzung wird in Tabelle 5.43 wiedergegeben. Nach der Fällung verbleiben etwa 400-500 mg Ca/l im Filtrat.

**Tabelle 5.43 Rückstand aus Fällung von Calciumsulfat, nach Trocknung bei 105°C**

Parameter	Einheit	21767
Phosphor	g/kg	3
Aluminium	g/kg	0,2
Calcium	g/kg	229
Magnesium	g/kg	0,7
Eisen	g/kg	<0,5
Cadmium	mg/kg	<0,5
Chrom	mg/kg	<0,5
Kupfer	mg/kg	<0,5
Nickel	mg/kg	<0,5
Blei	mg/kg	<0,5
Zink	mg/kg	<0,5
Mangan	mg/kg	<0,5



Das Filtrat nach der Fällung von Calciumsulfat hat die folgende durchschnittliche Zusammensetzung (Tabelle 5.44).

**Tabelle 5.44 Zusammensetzung des SX-Raffinates und des Filtrates nach Fällung von Calciumsulfat**

Parameter	Einheit	SX-Raffinat	Filtrat nach CaSO <sub>4</sub> -Fällung
Phosphor	mg/l	16.000	16.000
Calcium	mg/l	15.700	510
Magnesium	mg/l	2.200	26.400
Eisen	mg/l	160	160
Aluminium	mg/l	6.800	6.800
Cadmium	mg/l	0,75	<0,05
Chrom	mg/l	4	4
Kupfer	mg/l	10	10
Nickel	mg/l	3	3
Blei	mg/l	1	1
Mangan	mg/l	1.500	1.500
Zink	mg/l	1	1

Weitere Untersuchungen zur Fällung von Magnesiumphosphat wurden bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt. Dabei wurde ein Filtrat mit 14,0 g P<sub>ges</sub>/l, 0,6 g Ca/l, 22,0 g Mg/l und 6,8 g Al/l verwendet. Die Produktzusammensetzung bei den untersuchten pH-Werten zeigt Tabelle 5.45.

**Tabelle 5.45 Fällung von Magnesiumphosphat nach Abtrennung von Calciumsulfat, Fällungsmittel (5 mol/l NaOH)**

pH-Wert	P <sub>ges</sub> [g/kg]	Ca [g/kg]	Mg [g/kg]	Al [g/kg]
8,0	15	5,3	107	53
8,3	98	3,2	127	34
9,0	76	3,0	116	27
9,4	78	4,8	122	28
10,5	79	3,1	125	28

Nach Abtrennung von Calcium als Calciumsulfat erfolgt die Fällung von Magnesiumphosphat zwischen pH 9 und pH 10. Bei hohen Aluminiumkonzentrationen kann, wie schon bei der Fällung von Calciumphosphat, eine Zwischenfällung bei pH 2 durchgeführt werden, die zu einer verbesserten Produktqualität, allerdings ebenfalls zu Phosphorverlusten im angestrebten Endprodukt führt.

### Produkt C2

Es wurde hierfür die Rücklösung von Aluminium aus dem Filtrat der Fällung von Calciumsulfat untersucht. Dabei wurde ein Filtrat mit 16,0 g  $P_{\text{ges}}/l$ , 26,4 g Mg/l und 6,8 g Al/l verwendet. Die Rücklösung von Aluminium nach unterschiedlicher Mengenzugabe von Natronlauge zeigt Tabelle 5.46.

**Tabelle 5.46 Rücklösung von Aluminium nach unterschiedlicher Zugabe von Natronlauge, T=30°C, t=15 min**

Probenummer		21815	22001	22002	22003	22004
Einwaage	ml	200	200	200	200	200
Auswaage	g	32,5	26,4	24,2	25,8	21,4
Temperatur	°C	30	30	30	30	30
Zeit	min	10	10	10	10	10
NaOH, 5 mol/l	ml	170	200	250	300	400
Ausbeute Al	%	20,1	21,5	9,2	16,0	13,4

Die Laboruntersuchungen haben gezeigt, dass sich das Aluminium aus dem magnesiumreichen Produkt nur mit sehr schlechten Ausbeuten abtrennen lässt.

Auch bei der Verwendung von Kalilauge statt Natronlauge als Fällungsmittel werden keine größeren Abtrennungsraten erzielt. Es wird deshalb auf die Abtrennung von Aluminium vorerst verzichtet.

## 5.2.5 Zusammenstellung der wichtigsten Prozessdaten

### 5.2.5.1 Laugung, Extraktion und Fällung

Im Folgenden werden die notwendigen Stoff- und Gleichgewichtsparameter, die sich aus den Laboruntersuchungen ergeben haben, für die Verfahrensschritte Laugung (Tabelle 5.47), Laugenreinigung (Tabelle 5.48) und Produktfällung (Tabelle 5.49) zusammengestellt. Die Verifizierung der Verfahren im Technikum wird in Kapitel 5.3 (Technikumsversuche) näher beschrieben.

**Tabelle 5.47 Laugungsparameter**

Laugung	Einheit	Wert
Temperatur	°C	25-30
Laugungslösung	% HCl	7-8
Salzsäure Verbrauch	g HCl (31 Gew.-%)/ kg Asche	800-900
Zeit	min	45-60
Phosphor-Ausbeute	%	94
Phosphor-Konzentration	g/l	18-20
Eisen-Konzentration	g/l	3-4
Aluminium-Konzentration	g/l	7-8
Calcium-Konzentration	g/l	16-18

**Tabelle 5.48 Extraktionsparameter (Laugenreinigung)**

Extraktion	Einheit	Wert
Organisches Reagenz (Solvent)		Alamine® 336, TBP
Lösungsvermittler		Exxal 10N
Lösungsmittel		Ketrul D 80
Solvent-Konzentration	Vol.-%	11+10
Verhältnis organisch/wässrig		1,2/1
Anzahl der theoretischen Stufen		2-3
Mixer Verweilzeit	min	1-2
Eisen-Konzentration, Raffinat	g/l	0,05-0,10
Eisen-Extraktion	%	98

<b>Wäsche der organischen Phase</b>		
Waschlösung	Vol.-% Wasser	100
Verhältnis organisch/wässrig		20/1
Anzahl der theoretischen Stufen		1
Mixer Verweilzeit	min	1-2
Phosphor-Konzentration in Zulauf der organischen Phase	g/l	0,5
Phosphor-Waschrate	%	90
<b>Reextraktion</b>		
Reextraktionslösung	Gew.-% NH <sub>3</sub>	25
Verhältnis organisch/wässrig		5/1
Anzahl der theoretischen Stufen		1
Trennung von organisch/wässrig und fester Phase über Dekanter oder Zentrifuge		
Mixer Verweilzeit	min	3-5
Eisen-Konzentration, Solvent	g/l	0,01-0,05
Eisen-Reextraktion	%	99
<b>Solvent-Regenerierung</b>		
Regenerierungslösung	Gew.-% HCl	7-8
Verhältnis organisch/wässrig		20/1
Mixer Verweilzeit	min	1-2

**Tabelle 5.49 Fällungsparameter**

Fällung	Einheit	Wert
Temperatur	°C	25-30
Fällungsreagenz	%	100
Calciumcarbonat-Verbrauch	g/kg Asche	400-450
Zeit	min	10-20
Phosphor-Ausbeute	%	99
Phosphor-Konzentration	g/kg	160-170
Eisen-Konzentration	g/kg	0,3
Aluminium-Konzentration	g/kg	50
Calcium-Konzentration	g/kg	200-230
Blei-Konzentration	mg/kg	15
Cadmium-Konzentration	mg/kg	<0,5
Kupfer-Konzentration	mg/kg	5
Nickel-Konzentration	mg/kg	7
Zink-Konzentration	mg/kg	<1

#### 5.2.5.2 Feste und flüssige Rückstände

Bei dem nasschemischen Aufbereitungsprozess entstehen die folgenden Abfälle bzw. Abwässer, die in Tabelle 5.50, Tabelle 5.51 und Tabelle 5.52 näher spezifiziert werden.

- Abfall aus der Laugung (Laugungsrückstand, Trockenmasse von etwa 65 Gew.-%, enthält im Wesentlichen Silikate)
- Abfälle aus der Laugenreinigung (Solventextraktion), im wesentlichen werden Eisen, Blei, Cadmium, Kupfer und Zink abgetrennt
  - Eisenhaltiger Rückstand aus der Reextraktion ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )
  - Flüssiger, metallhaltiger Rückstand aus der Reextraktion
- Abwasser aus der Fällung von Calciumphosphat bzw. aus der Fällung von Magnesiumphosphat

**Tabelle 5.50 Laugungsrückstand, nach Trocknung bei 105°C**

Parameter	Einheit	21148
Silicium	g/kg	700
Phosphor	g/kg	8,4
Aluminium	g/kg	36
Calcium	g/kg	8,1
Magnesium	g/kg	6,5
Eisen	g/kg	223
Cadmium	mg/kg	<5
Chrom	mg/kg	203
Kupfer	mg/kg	657
Nickel	mg/kg	107
Blei	mg/kg	163
Zink	mg/kg	4.690

**Tabelle 5.51 Eisenhaltiger Rückstand aus der Reextraktion (Fe(OH)<sub>3</sub>), nach Trocknung bei 105°C**

Parameter	Einheit	22047
Phosphor	g/kg	18
Eisen	g/kg	550
Cadmium	mg/kg	24
Chrom	mg/kg	<0,5
Kupfer	mg/kg	1.500
Nickel	mg/kg	4,6
Blei	mg/kg	4.100
Zink	mg/kg	7.600
Mangan	mg/kg	n.b.

**Tabelle 5.52 Flüssiger, metallhaltiger Rückstand aus der Reextraktion**

Parameter	Einheit	22043
Phosphor	mg/l	710
Eisen	mg/l	2
Aluminium	mg/l	<0,5
Cadmium	mg/l	2,3
Chrom	mg/l	0,06
Kupfer	mg/l	220
Nickel	mg/l	<0,5
Blei	mg/l	<0,5
Zink	mg/l	980
Mangan	mg/l	<0,5

**Tabelle 5.53 Filtrat bei pH 10 aus der Phosphatfällung**

Parameter	Einheit	Wert
Phosphor	mg/l	26
Calcium	mg/l	31
Magnesium	mg/l	120
Eisen	mg/l	3,4
Aluminium	mg/l	2,9
Cadmium	mg/l	0,05
Chrom	mg/l	0,05
Kupfer	mg/l	0,8
Nickel	mg/l	0,05
Blei	mg/l	0,05
Zink	mg/l	0,05
Mangan	mg/l	0,05



### 5.2.5.3 Produkte

#### Zusammensetzung

Aus den Laborentwicklungsarbeiten wurden unterschiedliche phosphorreiche Produkte hergestellt. Die Zusammensetzung der hinsichtlich des Gesamtprozesses zielführenden Produkte ist nachfolgend nochmals aufgeführt.

Bei dem calciumphosphatreichen Produkt (A1) wurde das aus der Laugenreinigung resultierende SX-Raffinat lediglich mit Calciumcarbonat bis zu einem pH-Wert von pH 3,5 bis 4,0 versetzt und dabei die Fällung von Calciumphosphat ausgeführt.

Bei der Fällung von Magnesiumphosphat (Produkt C1) wurde überschüssiges Calcium durch Zugabe von Magnesiumsulfat ausgefällt. Anschließend wurde durch Anhebung des pH-Wertes auf pH 9-10 das Magnesiumphosphat ausgefällt.

Die Zusammensetzung der hergestellten Produkte wird in Tabelle 5.54 und Tabelle 5.55 wiedergegeben. Das calciumphosphatreiche „Ca-Produkt KOH“ wurde mit Kalilauge bei pH 5 ohne Aluminiumrücklösung ausgefällt. Für das „Ca-Produkt CaCO<sub>3</sub>“ fand die Fällung mit Calciumcarbonat bei pH 3,5 statt.

**Tabelle 5.54 Calciumphosphatreiche Produkte nach Fällung mit KOH (bei pH 5,0) bzw. CaCO<sub>3</sub> (bei pH 3,5), nach Trocknung bei 105°C**

Parameter	Einheit	Rohasche	Ca-Produkt KOH	Ca-Produkt CaCO <sub>3</sub>
Phosphor	g/kg	78	192	200
Aluminium	g/kg	50	80	110
Calcium	g/kg	81	98	69
Magnesium	g/kg	11,3	1,6	0,3
Eisen	g/kg	127	2,6	0,8
Cadmium	mg/kg	3,4	<0,5	<0,5
Chrom	mg/kg	104	58	105
Kupfer	mg/kg	574	140	112
Nickel	mg/kg	47	31	<0,5
Blei	mg/kg	183	<0,5	22
Zink	mg/kg	3.040	7	<0,5
Mangan	mg/kg	9.800	n. b.	2.490

**Tabelle 5.55 Magnesiumphosphatreiches Produkt nach Fällung mit KOH, nach Trocknung bei 105°C**

Parameter	Einheit	Rohasche	Mg-Produkt KOH
Phosphor	g/kg	78	80
Aluminium	g/kg	50	28
Calcium	g/kg	81	3
Magnesium	g/kg	11,3	125
Eisen	mg/kg	127	60
Cadmium	mg/kg	3,4	<0,5
Chrom	mg/kg	104	20
Kupfer	mg/kg	574	50
Nickel	mg/kg	47	20
Blei	mg/kg	183	5
Zink	mg/kg	3.040	40
Mangan	mg/kg	9.800	5.900

#### Bestimmungen des zitronensäurelöslichen Phosphors

Die Extraktion des in 2 Gew.-%iger Zitronensäure löslichen Phosphors wurde untersucht. Dabei wurde die Methode aus der Verordnung des europäischen Parlaments und Rates vom 13.10.2003 über Düngemittel verwendet; sie bezieht sich ausschließlich auf Thomasphosphat. Um jedoch zu prüfen, wie hoch der lösliche Phosphoranteil der hergestellten Produkte ist, wurden die Tests nach der im Amtsblatt der europäischen Union beschriebenen Methode durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden auch typische phosphorhaltige Laborchemikalien analysiert und mit den neuen Produkten verglichen.

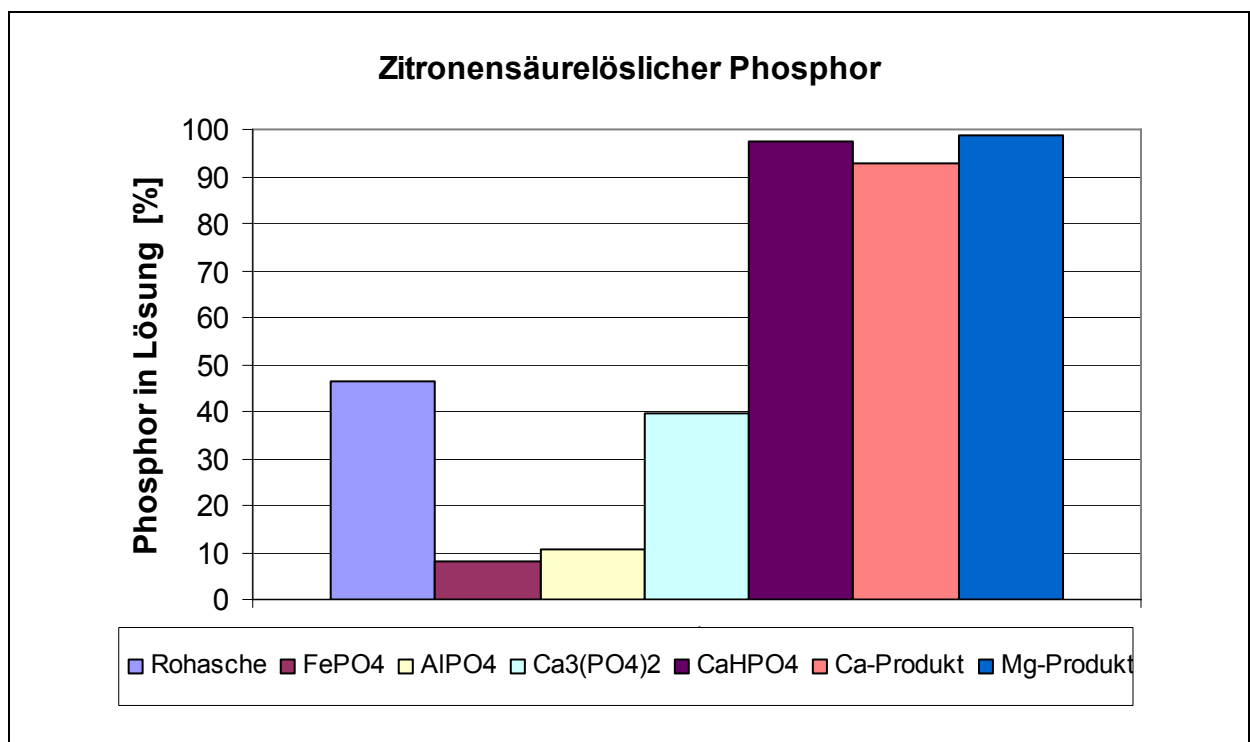
Folgende phosphorhaltige Laborchemikalien wurden bei 105°C getrocknet und untersucht:

- Tricalciumphosphat ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), 17,9%  $\text{P}_{\text{ges}}$
- Aluminiumphosphat ( $\text{AlPO}_4$ ), 18,8%  $\text{P}_{\text{ges}}$
- Eisenphosphat ( $\text{FePO}_4$ ), 14,6%  $\text{P}_{\text{ges}}$
- Monocalciumphosphat ( $\text{CaHPO}_4$ ), 18,1%  $\text{P}_{\text{ges}}$

Folgende im Labor hergestellte Produkte sowie die Rohasche wurden ebenfalls bei 105°C getrocknet und untersucht:

- Rohasche, 7,8%  $P_{ges}$
- Calciumphosphat-Fällprodukt nach der Laugenreinigung, 13,0%  $P_{ges}$ , Fällung mit 5 mol/l KOH sowie Aluminiumrücklösung bei pH 13,5
- Magnesiumphosphat-Fällprodukt nach der Laugenreinigung, 14,0%  $P_{ges}$ , Fällung bei pH 9

Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in Bild 5.15 wiedergegeben.



**Bild 5.15 Zitronensäurelöslicher Phosphor in unterschiedlichen phosphorreichen Substanzen**

Erwartungsgemäß steigt der zitronensäurelösliche Anteil von Eisenphosphat nach Aluminiumphosphat über das Tricalciumphosphat zum Monocalciumphosphat deutlich an. Die Untersuchung der Rohasche zeigt einen zitronensäurelöslichen Anteil von etwa 45%. Aus dem SX-Raffinat wurde jeweils ein calciumreiches und ein magnesiumreiches Phosphorprodukt gefällt, die beide sehr gute zitronensäurelösliche Eigenschaften mit mehr als 90% aufweisen.

### 5.2.6 Verfahrensablauf/Zusammenfassung

Die Beschreibung der Verfahrensschritte zur Rückgewinnung von Phosphor aus der Asche von Klärschlämmen basiert auf den Ergebnissen der Laborversuche. Im Folgenden wird der Verfahrensablauf dargestellt.

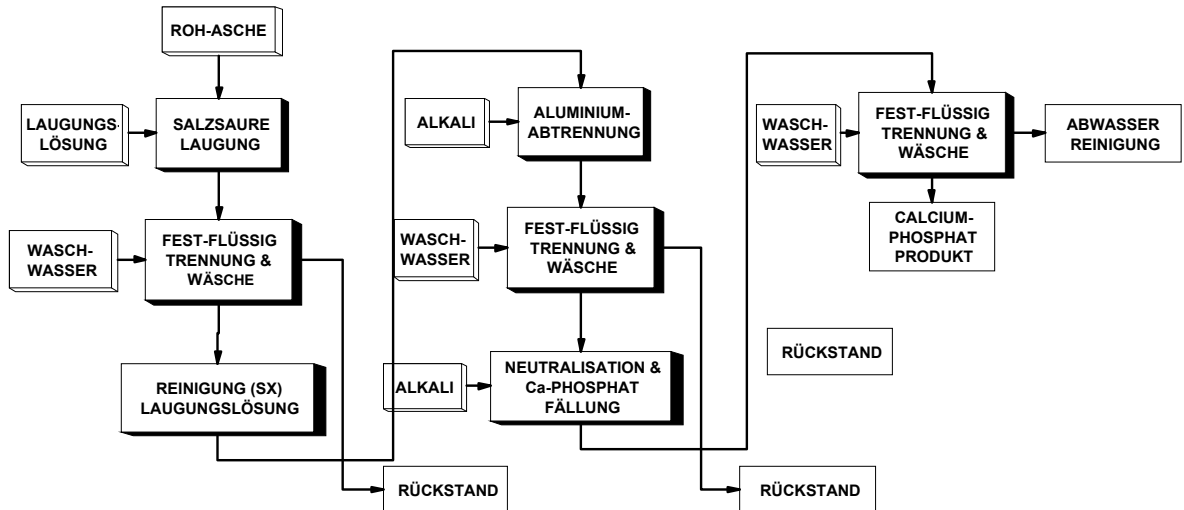
Zur Rücklösung des Phosphates aus der Klärschlammasche wird diese in einem Laugungstank mit verdünnter Salzsäure bei niedriger Temperatur (aber ohne Kühlung) gleichmäßig vermischt. Höhere Temperaturen sind zu vermeiden, da sich sonst der Anteil an Eisen in der Laugungslösung erhöht. Anschließend wird die Laugungslösung von dem verbliebenen Rückstand getrennt, dieser gewaschen und möglichst weitgehend vom Waschwasser befreit. Das Waschwasser kann zum Ansatz von Laugungslösung zurückgeführt werden. Zur Abtrennung von Eisen, Blei, Cadmium, Kupfer und Zink wird das phosphorreiche Filtrat einer Laugenreinigung unterzogen.

Für die Reinigung der Laugungslösung und der Abtrennung der Metalle Eisen, Blei, Cadmium, Kupfer und Zink, die in der Laugungslösung als Chlorokomplexe vorliegen, ist ein mehrstufiger Solventextraktionsprozess notwendig. Das von Feststoffen befreite Filtrat wird dazu mehrmals mit einem Extraktionsreagenz vermischt. Die gereinigte Laugungslösung wird zur weiteren Behandlung zwischengelagert. Das mit den Metallen beladene Extraktionsreagenz wird mit wenig Wasser gewaschen, um Phasenverschleppungen und ggf. mitextrahiertes Phosphat abzutrennen. Die Reextraktion erfolgt dann mit einer ammoniakalischen Lösung. Bei dem Vermischen reagieren Blei und Eisen und fallen als Hydroxide aus. Alle anderen Metalle verbleiben im wässrigen Ablauf. Nach erfolgter Phasentrennung und bevor das organische Extraktionsreagenz erneut eingesetzt werden kann, muss es mit verdünnter Salzsäure regeneriert werden.

Die Fällung von Calciumphosphat aus dem SX-Raffinat erfolgt nach Zugabe eines basisch wirkenden Stoffes (Calciumcarbonat oder Calciumhydroxid) bis zu einem pH-Wert von pH 3,5 bis 4,0. Die Fällung erfolgt innerhalb von 10 bis 20 Minuten ohne Wärmezufuhr. Bei hohen Aluminiumkonzentrationen in der Ausgangsasche und somit in der Laugungslösung kann dieses bei niedrigen pH-Werten als Aluminiumphosphat teilweise ausgefällt werden. Dazu wird ein pH-Wert von pH 2,0 eingestellt und Aluminiumphosphat abgetrennt. Durch Zugabe von basisch wirkenden Stoffen bis zu einem pH-Wert von pH 3,5 bis 4,0 wird dann als zweites Produkt das verbleibende Calciumphosphat gefällt, das deutlich geringer mit Aluminium verunreinigt ist als ohne den Schritt der Zwischenfällung.

Für die Fällung eines Magnesiumphosphates ist die Abtrennung von Calcium notwendig. Sie kann direkt aus dem SX-Raffinat erfolgen, wobei mit Magnesiumsulfat als Fällungsmittel gearbeitet wird. Die Fällung von Calciumsulfat erfolgt innerhalb von 20-30 Minuten ohne Wärmezufuhr. Durch Zugabe von Natronlauge oder Kalilauge bis zu einem pH-Wert von pH 9-10 wird letztlich das verbleibende Magnesiumphosphat gefällt.

Die phosphatreichen Feststoffe werden von der wässrigen Lösung abgetrennt, ggf. mit Wasser gewaschen, getrocknet und bei Bedarf fein zermahlen. Das Blockdiagramm wird in Bild 5.16 wiedergegeben, ein Block kann dabei mehr als einen Verfahrensschritt darstellen.



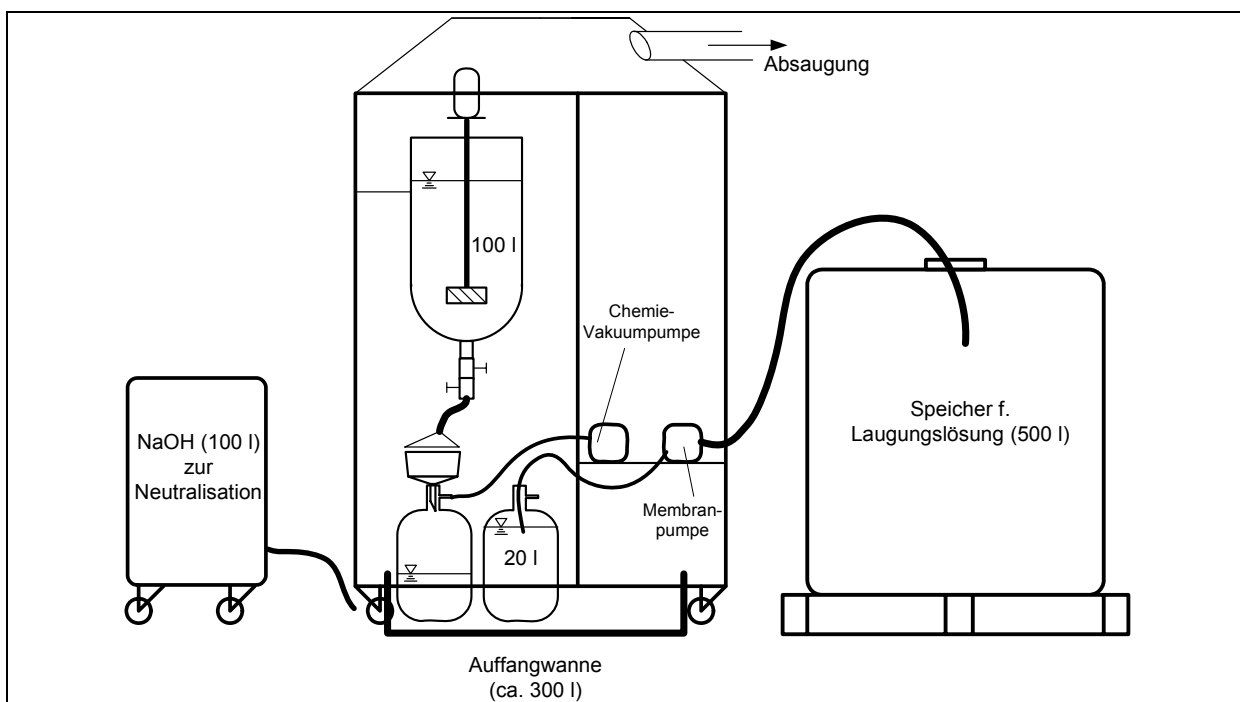
**Bild 5.16** Blockdiagramm für die PASCH-Verfahrensschritte Laugung, Laugenreinigung und Produktfällung

## 5.3 Untersuchungen im Technikum

### 5.3.1 Laugung

#### 5.3.1.1 Versuchsaufbau

Die Laugung der Klärschlammasche wird in einem Rührbehälter mit etwa 100 Liter Fassungsvermögen nach den Vorgaben aus Kapitel 5.2.1 mit anschließender Vakuumfiltration durchgeführt. Wegen der hohen Korrosivität der Salzsäurelösung wurde bei der Wahl der eingesetzten Materialien besonderer Wert auf deren Beständigkeit gelegt. Die Sicherheitsvorkehrungen umfassen eine komplette Einhausung der Anlage inklusive Abzug. Die erhaltene Laugungslösung wird in einem Speicherbehälter gesammelt und anschließend zur Extraktion geführt (Bild 5.17).



**Bild 5.17** Schema der Versuchsanlage zur Laugung der Klärschlammasche

#### 5.3.1.2 Versuchsdurchführung

Es wurden 16,5 kg Klärschlammasche (Asche I, Zusammensetzung Seite 155) mit 80 Liter 8%iger Salzsäure 30 Minuten gelaugt (Bild 5.18). Dabei wurden 65 Liter Laugungslösung erhalten. Die Abtrennung der Laugungslösung vom Ascherückstand erfolgte mittels Filtration mit einer Porenweite von 4-7  $\mu\text{m}$ . Es wurde ein schlammiger Ascherückstand erhalten, der jedoch nicht quantitativ vorliegt, da ein Teil des gelaugten Klärschlammes im Rührbehälter verbleibt und nur durch mehrmaliges Spülen mit Wasser sowie mechanischer Reinigung vollständig entfernt werden kann. Zur Erhöhung der Laugungsausbeute kann der Rückstand nach der Fest-Flüssig-Trennung mit Wasser gewaschen werden.



**Bild 5.18** Laugung der Klärschlammasche

### 5.3.1.3 Versuchsergebnisse und -auswertung

Für die Laugungsversuche wurden verschiedene Asche-Chargen derselben Klärschlammverbrennungsanlage verwendet. Dabei zeigen sich teilweise deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung dieser Asche (Tabelle 5.56). Die Asche aus 2008 stammt vom 5.9.2008 und die Asche aus 2009 vom 7.4.2009.

**Tabelle 5.56** Zusammensetzung der Asche I aus 2008 und 2009

Charge		P <sub>ges</sub>	Ca	Mg	Fe	Al	
2008	c [mg/kg]	65.995	85.134	10.955	62.896	61.862	
2009	c [mg/kg]	95.900	96.134	14.139	87.929	68.441	
Charge		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
2008	c [mg/kg]	<5	106	797	65,7	342	3.043
2009	c [mg/kg]	3,7	91,5	918	61,7	263	3.879



Vergleicht man die Zusammensetzungen der verschiedenen Chargen, so ergeben sich deutliche Unterschiede im Gehalt an Phosphor. Die Werte für  $P_{ges}$  betragen 66 g/kg bzw. 96 g/kg. Die Gehalte der verschiedenen Metalle sind ebenfalls unterschiedlich, so betragen beispielsweise die Gehalte an Eisen 63 g/kg bzw. 88 g/kg. Tabelle 5.57 zeigt die Zusammensetzung der jeweils resultierenden Laugungslösungen.

**Tabelle 5.57 Zusammensetzung der Laugungslösungen**

Charge	c	$P_{ges}$	Ca	Mg	Fe	Al	
2008	c[mg/l]	12.677	15.740	1.279	1.610	6.876	
2009	c[mg/l]	19.500	19.280	1.829	1.902	8.162	
Charge		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
2008	c [mg/l]	0,57	2,25	72	1,41	37,8	61,6
2009	c [mg/l]	0,58	1,51	93,3	0,86	30,7	74,5

Werden die jeweiligen Konzentrationen der Laugungslösung mit denen der Aschen verglichen, so ergeben sich ähnliche prozentuale Laugungsausbeuten, d.h. es kann davon ausgegangen werden, dass die Laugung vergleichbare Ergebnisse liefert.

In Tabelle 5.58 ist die Laugungsausbeute für die einzelnen Elemente für die Charge aus 2009 zusammengefasst. Dabei wird vereinfacht angenommen, dass aus 40 Liter HCl-Lösung auch 40 Liter Laugungslösung erhalten werden können. In der Praxis ist dies jedoch aufgrund der Verluste bei der Fest-Flüssig-Trennung nicht möglich, so dass diese Ausbeute „theoretische Laugungsausbeute“ genannt wird.

**Tabelle 5.58 Theoretische Laugungsausbeute Charge 2009**

Datum	$P_{ges}$	Ca	Mg	Fe	Al	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
%	98,5	97,2	62,4	10,5	57,8	76	8	49,3	6,8	56,6	9,3

Wünschenswert für die Zusammensetzung der Laugungslösung ist ein hoher Gehalt an  $P_{ges}$ , sowie Calcium, während die Laugungsausbeute für die Metalle möglichst gering sein soll, damit im anschließenden Extraktionsschritt möglichst wenig Metallionen abgetrennt werden müssen.

Die theoretische Laugungsausbeute für die Charge von 2009 beträgt 98,5% für  $P_{ges}$ . Die tatsächliche Laugungsausbeute im Technikum lag jedoch deutlich unter den ermittelten Werten, weil aus 40 Liter HCl-Lösung nur etwa 32 Liter Laugungslösung erhalten werden können. Dies liegt daran, dass nach der Laugung eine Fest-Flüssig-Trennung erforderlich ist, die den Laugungsrückstand von der Laugungslösung trennt. Dazu wurden Filter mit einer Porengröße von 4-7  $\mu\text{m}$  verwendet. Der Rest der Lösung verbleibt im Laugungsrückstand.

Aus diesem Grund beträgt die tatsächliche Laugungsausbeute etwa 79%. Tabelle 5.59 zeigt die Zusammensetzung des Filtrerrückstandes.

**Tabelle 5.59 Zusammensetzung des Rückstandes**

	<b>P<sub>ges</sub></b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>	
c [mg/kg]	15.900	20.200	6.484	119.200	33.979	
	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
c [mg/kg]	<0,65	87,1	563	56,1	100	3.645

Mit der verwendeten Filterapparatur ist eine effizientere Abtrennung nicht möglich gewesen. Für den technischen Prozess wird die Verwendung von Aggregaten vorgesehen, mit der die Fest-Flüssig-Trennung effektiver sein wird.

Um den Laugungsprozess wirtschaftlicher zu gestalten und um Verluste zu minimieren, kann der Laugungsrückstand bei einer großtechnischen Umsetzung mit Wasser gewaschen werden. Durch diese Waschung wird allerdings nicht nur die Ausbeute an Phosphor erhöht sondern auch die im flüssigen Anteil des (sedimentierten) Gemisches aus Asche und Laugungslösung enthaltenen Metalle. Letztere gilt es bei der anschließenden Extraktion zu entfernen.

Da ein Teil des Rückstands im Rührbehälter verbleibt, kann die Masse des Rückstands nicht quantitativ bestimmt werden. Es konnten bei der Laugung von 8,25 kg Asche mit 40 Liter HCl 7,5 kg schlammigen Rückstands erhalten werden.

Um zu demonstrieren, dass das Verfahren auch für Aschen anderer Verbrennungsanlagen mit ggf. abweichenden Zusammensetzungen angewendet werden kann, wurde die Laugung mit der Asche einer anderen Klärschlammverbrennungsanlage durchgeführt (Asche II). Tabelle 5.60 zeigt die Zusammensetzung dieser Asche.

**Tabelle 5.60 Zusammensetzung der Asche II**

	<b>P<sub>ges</sub></b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>	
c [mg/kg]	65.200	107.000	11.000	174.000	95.100	
	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
c [mg/kg]	0,42	269	899	117	272	2720

Beim Vergleich dieser Konzentrationen mit denen der Asche I fällt auf, dass die Konzentrationen teilweise deutlich abweichen. Der Gehalt an P<sub>ges</sub> ist mit 65,2 g/kg etwa vergleichbar. Jedoch ist der Eisengehalt mit 174 g/kg deutlich höher als bei der Asche I (Tabelle 5.56). Erhöht ist ebenfalls der Gehalt an Chrom mit 269 mg/kg und Nickel mit 117 mg/kg.

Von der Asche II wurden 16,5 kg mit 80 Liter 8%iger HCl gelaugt (Laugung 1). Um diese Ergebnisse abzusichern, wurden zusätzlich 8,25 kg Asche mit 40 Liter Salzsäure gelaugt (Laugung 2). Dabei zeigt sich, dass diese Asche eine etwas andere Partikelstruktur aufweist als die Asche I. Beim Laugen der Lösung wird die Asche zwar komplett durchmischt, jedoch setzt sich ein Teil der Asche in den Rohrleitungen der Laugungsapparatur ab, so dass eine Entfernung des Ascherückstandes aufwendiger wird.

Die Ergebnisse der beiden Laugungen sind in Tabelle 5.61 dargestellt.

**Tabelle 5.61 Zusammensetzung der Laugungslösung aus der Asche II**

		<b>P<sub>ges</sub></b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>		
Laugung 1	c [mg/l]	13.000	14.000	1.400	1.860	5.570		
Laugung 2	c [mg/l]	13.600	14.700	1.470	2.080	5.960		
		<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Hg</b>
Laugung 1	c [mg/l]	0,057	2,5	63	1,9	28	45	0,013
Laugung 2	c [mg/l]	0,061	2,8	68	2,3	31	49	0,012

Vergleicht man die Konzentration dieser Laugungslösung mit den entsprechenden Werten der Asche I, so ergibt sich eine etwa gleiche Zusammensetzung der Laugungslösungen, d.h. die Konzentrationen weichen nicht signifikant voneinander ab. Dies kann als Beweis für die Effizienz des Laugungsverfahrens dienen, da auch die Laugung unterschiedlich zusammengesetzter Aschen zu ähnlich zusammengesetzten Laugungslösungen führt. In Tabelle 5.62 sind die Konzentrationen des Ascherückstandes zusammengefasst.

**Tabelle 5.62 Zusammensetzung des Ascherückstandes II**

	<b>P<sub>ges</sub></b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>		
c [mg/kg]	8.090	16.100	4.100	164.000	36.300		
	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Hg</b>
c [mg/kg]	<0,65	243	615	102	85	2.450	0,17

### Zusammenfassung Laugung

Es konnte gezeigt werden, dass bei der Laugung das in der Asche enthaltene Phosphat fast vollständig in Lösung geht. Dies ist unabhängig von der Zusammensetzung der verwendeten Asche. Jedoch kann mit der verwendeten Apparatur zur Fest-Flüssig-Trennung keine vollständige Phasenseparation erfolgen, weshalb es Laugungsverluste gibt. Für den technischen Prozess wird die Verwendung von Aggregaten vorgesehen, mit der die Fest-Flüssig-Trennung effektiver sein wird.

## 5.3.2 Extraktion

### 5.3.2.1 Einleitung

#### **Analytik**

Alle Proben wurden im Umweltanalytischen Laboratorium des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft mittels ICP analysiert. Darüber hinaus wurde am AVT.TVT untersucht, ob geeignete Analysenverfahren für die Vor-Ort-Analytik bestehen, da möglichst zeitnah erste Angaben zur Effektivität der einzelnen Prozesse erforderlich sind. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf die Analyse von Eisenionen gelegt, um den besonders wichtigen Schritt der Extraktion bewerten zu können. Es wurden zwei wesentliche Verfahren ermittelt.

$\text{Fe}^{3+}$  kann mit Thiocyanat nachgewiesen werden, da sich hierbei der rote Eisenthiocyanat-Komplex bildet (HOLLEMANN und WIBERG, 1985):  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3$

Jedoch ist es schwierig, einen geeigneten Wellenlängenbereich zu finden, bei dem eine quantitative Bestimmung des Eisens spektrometrisch möglich ist.

Aus diesem Grund wurden auch kommerziell erhältliche Eisenteststäbchen verwendet, die Eisen(II) bestimmen können. In der Lösung enthaltendes Fe(III) muss dabei zunächst mit Ascorbinsäure reduziert werden. Jedoch sind diese Nachweise nicht spezifisch und können daher nur als erste Abschätzung verwendet werden, weil auch zahlreiche andere Ionen detektiert werden können.

#### **Bestimmung von physikalischen Eigenschaften**

Zunächst wurden einige physikalische Eigenschaften der verwendeten Stoffe und Phasen bestimmt. Diese werden unter anderem für die Auslegung der Versuche in den technischen Maßstab benötigt. Die Daten sind zusammengefasst in Tabelle 5.63.

**Tabelle 5.63 Dichten der für die Extraktion verwendeten Stoffe**

Stoff	Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
HCl 8%	1,03836
Ketrol D80	0,817877
Tributylphosphat	0,97680
Alamine 336	0,81285
Exxal 10	0,83770

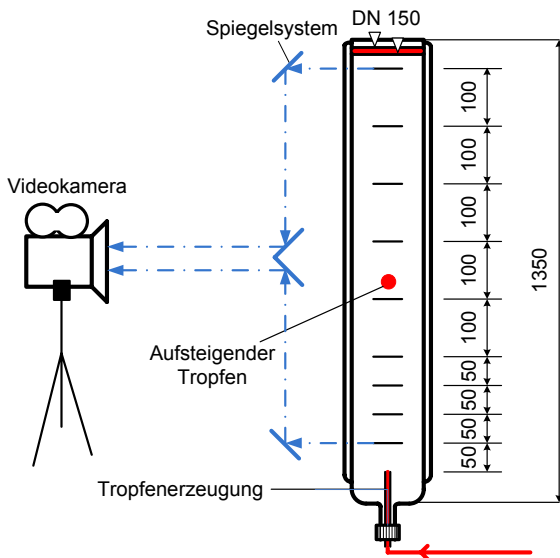
Für die Laugungslösung wurde eine Dichte von  $1,1119 \text{ g}/\text{cm}^3$  gemessen, während die Viskosität  $1,71 \text{ mPas}$  beträgt. Die Grenzflächenspannung zwischen organischer und wässriger Phase beträgt  $12,088 \text{ mN}/\text{m}$ .

Die protonierte organische Phase hat eine Dichte von  $0,8398 \text{ g/cm}^3$  und die Viskosität beträgt  $3,95 \text{ mPas}$ .

### 5.3.2.2 Versuchsaufbau

#### **Einzeltropfenmessung**

Zur Abreicherung der Metalle wurden Extraktionen in der Kolonne, mittels Mixer-Settler sowie im Rührbehälter (Batch) durchgeführt. Die Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeiten sowie des Stoffübergangs erfolgte in Einzeltropfenmesszellen. Bild 5.19 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen Einzeltropfenmesszelle.

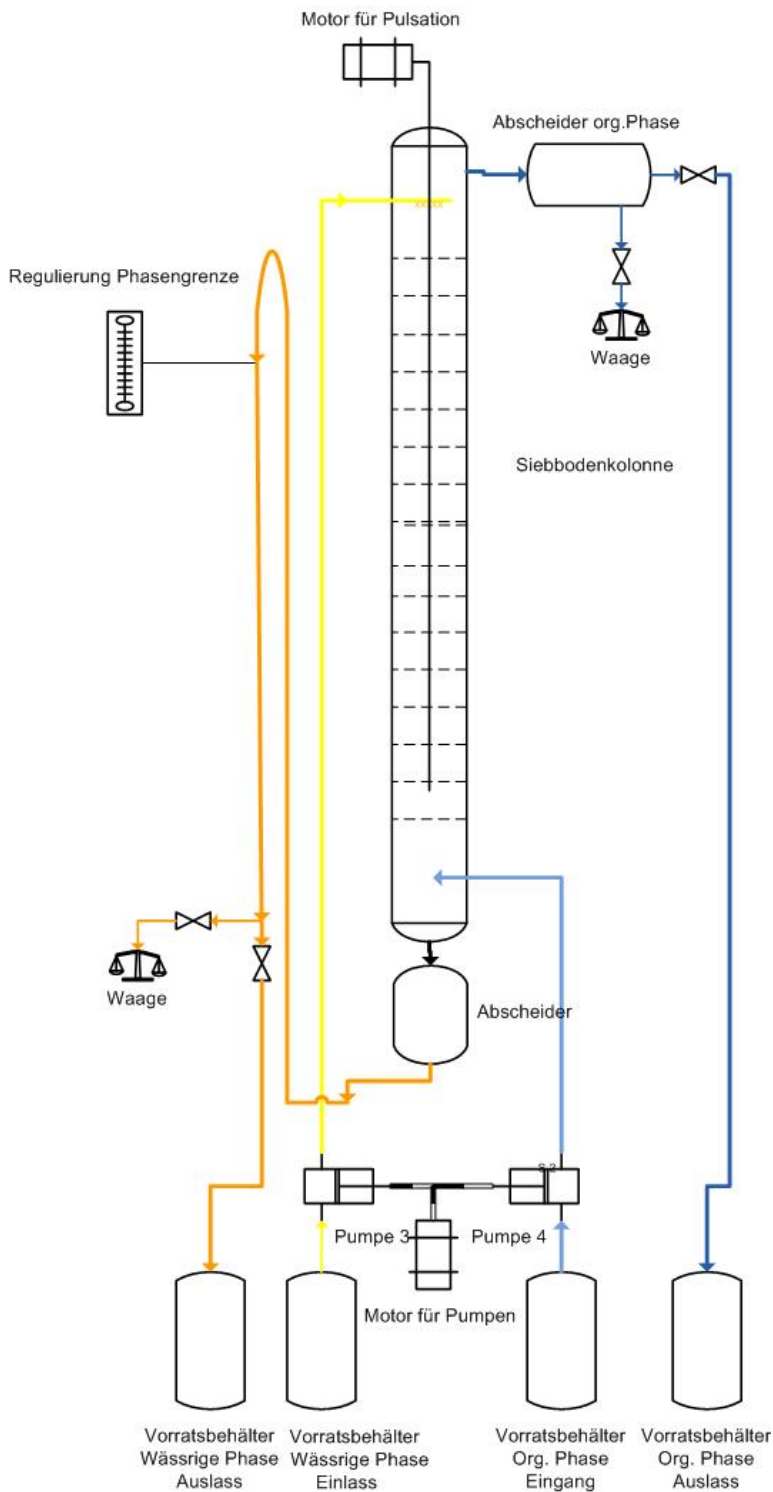


**Bild 5.19 Schematischer Aufbau einer Einzeltropfenmesszelle zur Sedimentation**

Dabei wird ein Tropfen definierter Größe durch eine Düse erzeugt. Der Tropfen steigt auf und die jeweilige Position kann mittels einer Kamera beobachtet werden. Daraus kann die Sedimentationsgeschwindigkeit berechnet werden. In der Regel werden die Sedimentationsgeschwindigkeiten für verschiedene Tropfengrößen untersucht und in einem Diagramm dargestellt.

### Extraktion in der Karr-Kolonne

Die Versuche zur Abreicherung der Metalle wurden unter anderem in einer Karr-Kolonne durchgeführt. Die Versuchsanordnung wird in Bild 5.20 gezeigt.



**Bild 5.20** Schematische Zeichnung der Karr-Kolonne

Neben der eigentlichen Kolonne gehören zur Versuchsanordnung Behälter für die wässrige und die organische Phase, die entsprechenden Pumpen, der zusätzliche Abscheider sowie die entsprechende Mess- und Regelungstechnik.

Die Siebböden wurden aus Polytetrafluorethylen (PTFE) gefertigt. Die kontinuierliche Phase ist die organische Phase, was bedeutet, dass die Einbauten aus einem hydrophoben Material bestehen müssen, damit sie von der organischen Phase benetzt werden können. In Bild 5.21 ist ein solcher Siebboden dargestellt.



**Bild 5.21 Siebboden aus PTFE**

Da das untersuchte Stoffsystem bei der Extraktion zur Bildung einer zusätzlichen Phase neigt, dem so genannten Mulm, wurde zusätzlich im unteren Bereich der Kolonne ein Abscheider eingebaut. Dieser hat die Funktion, dass sich dort die Phasen besser trennen können. Bild 5.22 zeigt zwei verwendete Abscheider.

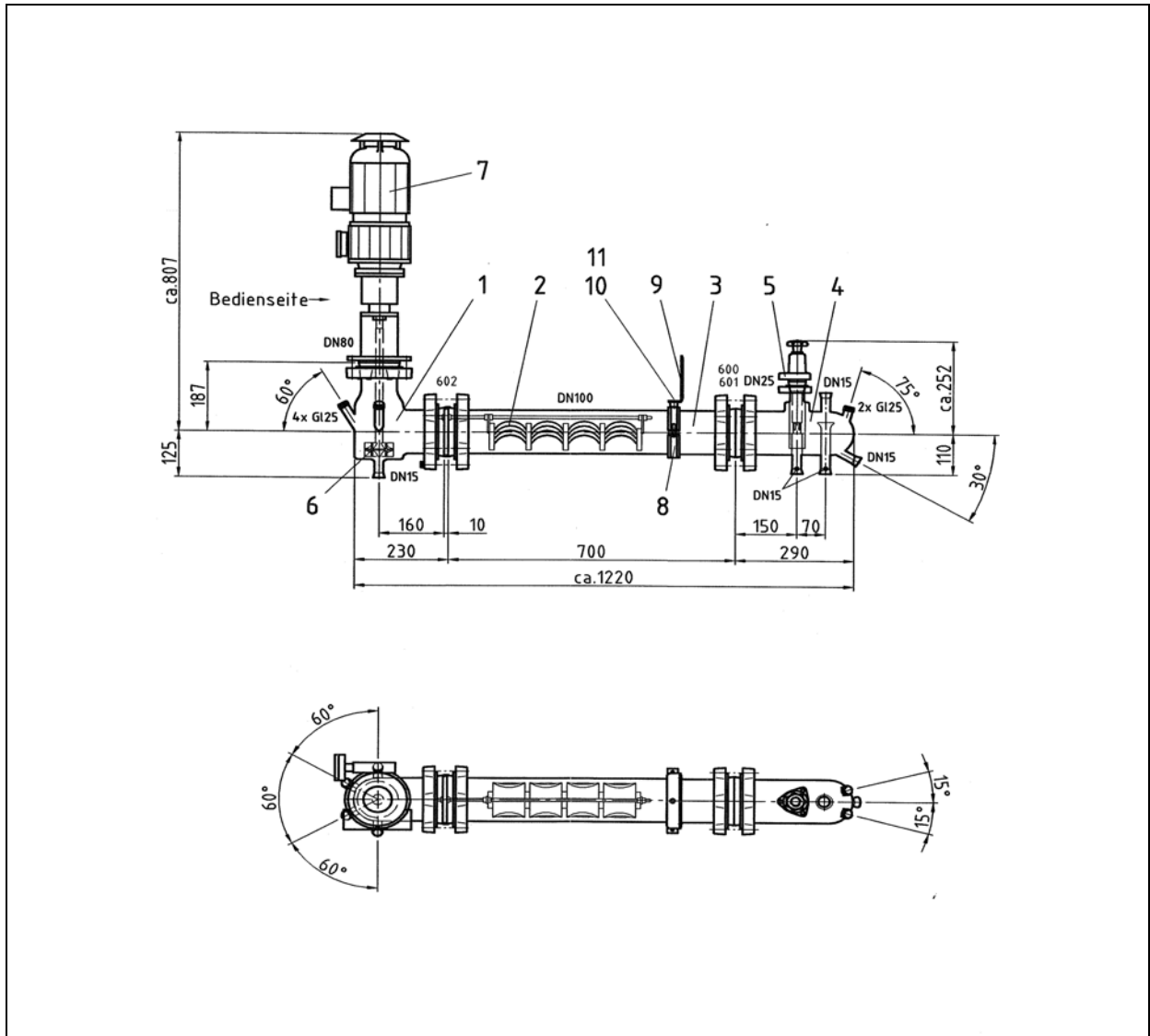


**Bild 5.22 Abscheider zur Phasentrennung mit 200 mm Durchmesser (links), 50 mm (rechts)**



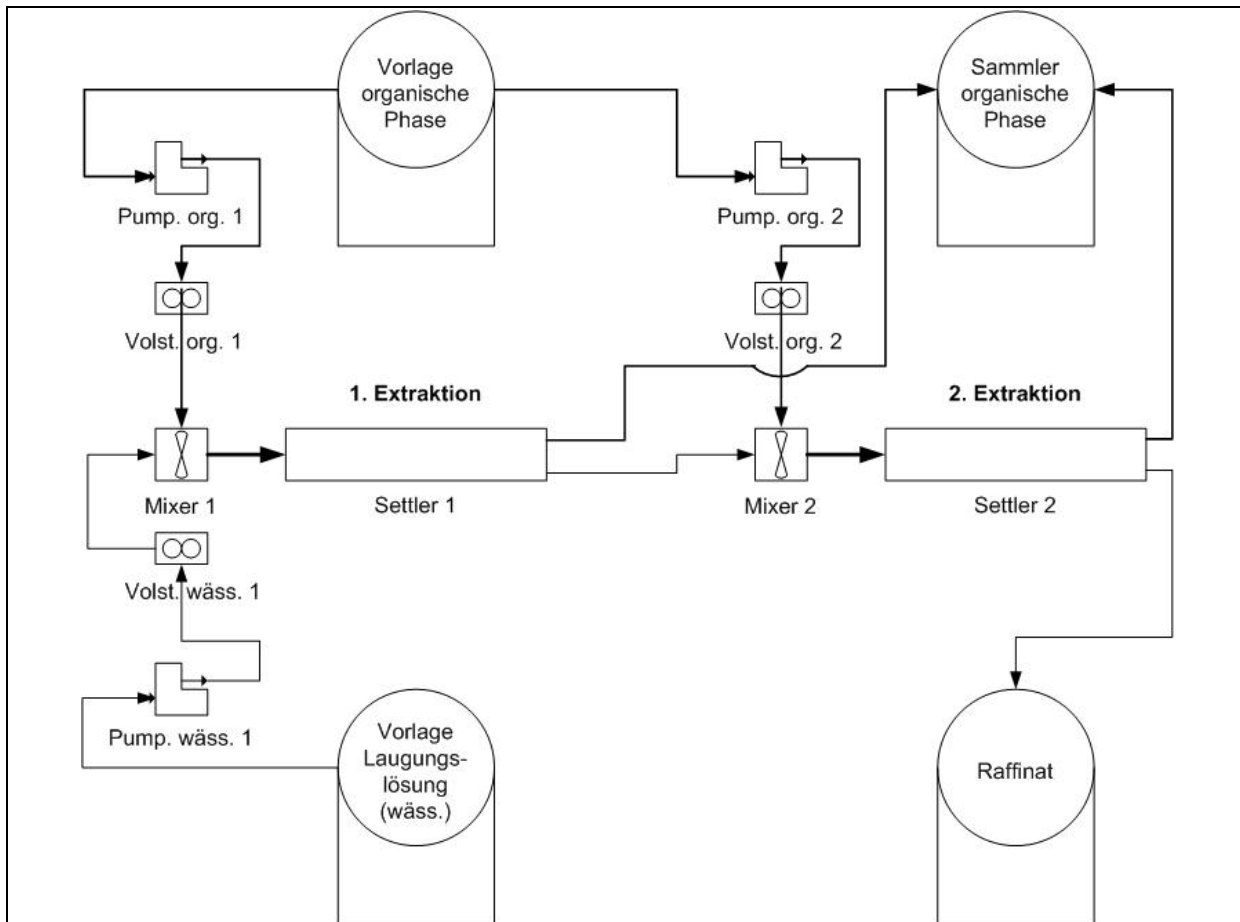
### Extraktion im Mixer-Settler

Für die Mixer-Settler-Versuche zur Metallabreicherung wurde ein Mixer-Settler DN100 der Firma QVF benutzt. Der Inhalt des Mixer-Settlers beträgt 9 Liter. Bild 5.23 zeigt eine schematische Darstellung. Im linken, oberen Teil des Bilds befindet sich der Mixer (1). In diesem Bereich werden die wässrige und die organische Phase zusammengeführt und gemischt. Die Rührerdrehzahl lässt sich variieren (7). Rechts davon schließt sich der Settler-Teil an (3), im Folgenden Abscheider genannt, also der Bereich, in dem die Phasentrennung erfolgt. Zusätzliche Einbauten aus Glas (2) unterstützen die Phasentrennung.



**Bild 5.23** Zeichnung des verwendeten Mixer-Settlers DN100 von QVF

Bild 5.24 zeigt die gesamte Versuchsanordnung mit Vorratsbehältern, Pumpen und Schlauchverbindungen.



**Bild 5.24 Versuchsanordnung zur Extraktion von Metallen aus der Laugungs-lösung mittels Mixer-Settler**

### 5.3.2.3 Versuchsdurchführung

#### Herstellung der organischen Phase

Zunächst wurde die organische Phase für die Extraktion hergestellt. Für 100 Liter organische Phase wurden folgende Komponenten gemischt:

- 78 Liter Ketrul
- 11 Liter Tributylphosphat (TBP)
- 10 Liter Alamine 336
- 1 Liter Exxal 10

Dabei dient das TBP und das Alamine 336 als eigentliches Extraktionsmittel, das Ketrul wurde als Lösungsmittel eingesetzt. Vor dem Einsatz muss die organische Phase protoniert werden. Dazu wurden die 100 Liter organische Phase mit 5 Liter 8%iger HCl versetzt. Anschließend wurde die Mischung in dem 200 Liter fassenden Rührbehälter 30 Minuten

gerührt. Dann wurden die Phasen getrennt und die organische Phase für die Extraktion eingesetzt.

Nach der Extraktion kann die abgetrennte organische Phase reextrahiert werden, damit sie mehrfach im Prozess eingesetzt werden kann. Dabei werden die enthaltenen Metalle durch Zugabe von Ammoniak und Natriumhydrogencarbonat als Hydroxid ausgefällt.

### ***Extraktion in der Karr-Kolonne***

Zunächst wurde die wässrige Phase in die Kolonne gepumpt, bis die benötigte Höhe erreicht wurde. Danach wurde die organische Phase in die Anlage gepumpt, bis die Kolonne vollständig gefüllt war. Anschließend wurde das Experiment durch das erneute Anschalten der Pumpe für die wässrige Phase und des Motors für die Pulsation gestartet. Die Pulsation wird durchgeführt, um eine noch bessere Durchmischung zu gewährleisten. Während des Versuches wurde die Grenzschicht zwischen wässriger und organischer Phase beobachtet. Ein Versuch dauerte 150 Minuten, und es wurden Proben im Abstand von 30 Minuten genommen. Nach 90 Minuten erreichte die Kolonne das Gleichgewicht. Nach Beendigung des Versuchs trennten sich die Phasen, nachdem die Pumpen für die wässrige und die organische Phase sowie der Pulsationsmotor abgeschaltet wurden.

### ***Extraktion im Mixer-Settler***

Zunächst wurde der Mixer-Settler komplett mit organischer Phase gefüllt, da es wichtig ist, dass die wässrige Phase in der organischen Phase dispergiert wird und daher stets die organische Phase im Überschuss vorliegt. Danach wurde der Rührer für den Mixer angeschaltet und eine Rührerdrehzahl von 300 U/min eingestellt. Durch Einschalten der Pumpe wurde nun auch die wässrige Phase eingefüllt. Die Ventile am Ende des Abscheiders wurden geöffnet, damit beide Phasen ungehindert abfließen können. Während der Extraktion muss beachtet werden, dass der Trennspiegel stets konstant bleibt. Unter dem Trennspiegel versteht man das Verhältnis der Höhen der organischen und wässrigen Phase im Abscheider. Dies ist durch Regulierung eines entsprechenden Ventils möglich. Bei den Versuchen befand sich der Trennspiegel in der Regel in der Mitte des Abscheiders. Im Abstand von jeweils 20 Minuten wurden sowohl von der wässrigen als auch von der organischen Phase Proben genommen und diese analysiert.

### ***Extraktion im Rührbehälter (Batch)***

In den 100 Liter Rührbehälter wurden zunächst 40 Liter organische Phase eingefüllt, anschließend wurden 20 Liter Laugungslösung langsam hinzugegeben. Dies entspricht einem Verhältnis von 2:1 (o/w). Durch Vorversuche wurde eine mittlere Drehzahl ermittelt,

weil einerseits die wässrige Phase vollständig in der organischen Phase dispergiert werden muss, andererseits zu hohe Drehzahlen eine vollständige Phasentrennung erschweren.

Nach Trennung der Phasen kann die wässrige Phase fast vollständig erhalten werden (ca. 19,95 Liter). Der minimale Verlust im Technikum entsteht dadurch, dass vermieden wird, die organische Phase in die wässrige Phase zu verschleppen.

### **Reextraktion**

Die Reextraktion der für die Extraktion verwendeten organischen Phase wurde ebenfalls im 100 Liter-Maßstab durchgeführt. Hier ist besonders der Batchbetrieb sinnvoll, da ein sehr feiner Feststoff ausfällt, der überwiegend aus  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  besteht.

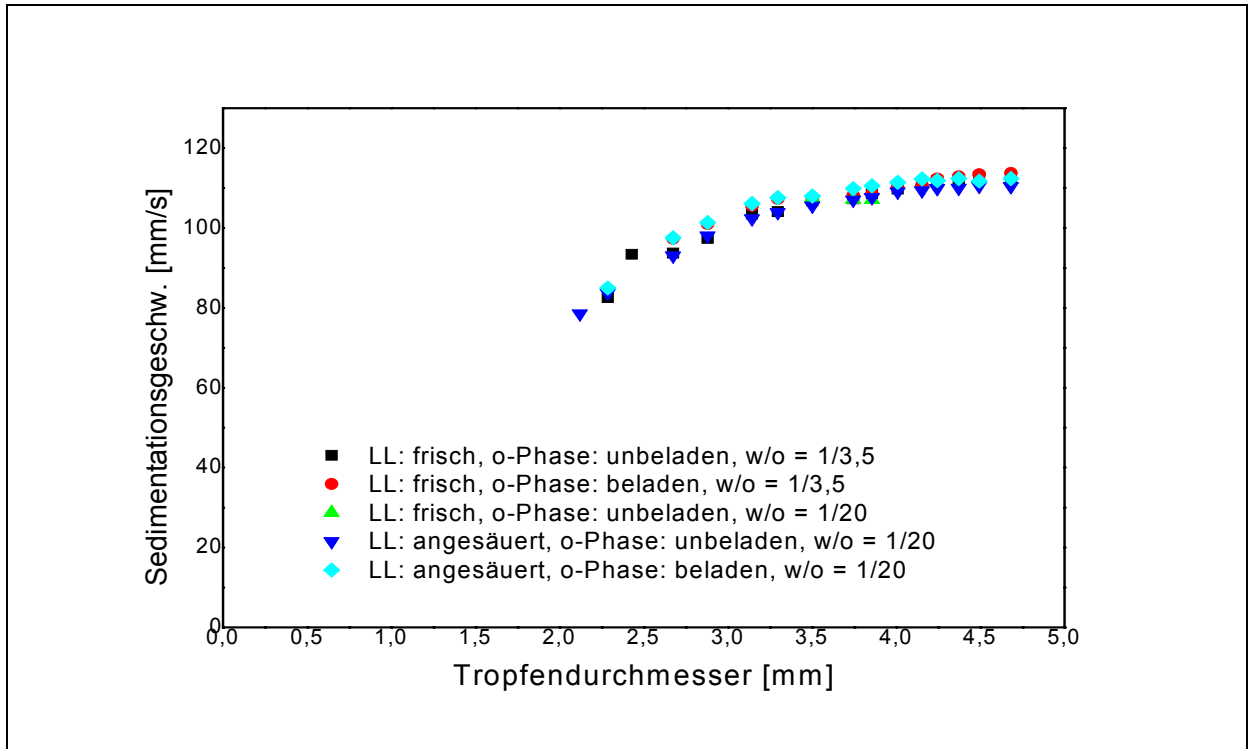
Zunächst wurde die Reextraktionslösung angesetzt. Hierzu wurden zu 60 Liter Wasser, 25 Liter 25%iger Ammoniak und 8,5 kg Ammoniumhydrogencarbonat langsam unter Rühren und Temperaturkontrolle hinzugegeben. Die fertige Reextraktionslösung wurde anschließend in Behältern gelagert und dann für die Reextraktion eingesetzt.

Es wurden 100 Liter organische Phase in den 200 Liter Rührbehälter überführt und zunächst mit Wasser im Verhältnis 20:1 (o/w) gewaschen. Anschließend wurden die organische und die wässrige Phase getrennt. Zu der organischen Phase wurde dann im Verhältnis 5:1 (o/w) die Reextraktionslösung hinzugegeben. Schließlich wurde für 30 Minuten gerührt und die Phasen wurden getrennt. Dabei kann die organische Phase vollständig zurück gewonnen werden. Die wässrige Phase enthält einen braunen Feststoff, der anschließend mittels Fest-Flüssig-Trennung abgetrennt werden kann.

#### *5.3.2.4 Versuchsergebnisse und -auswertung*

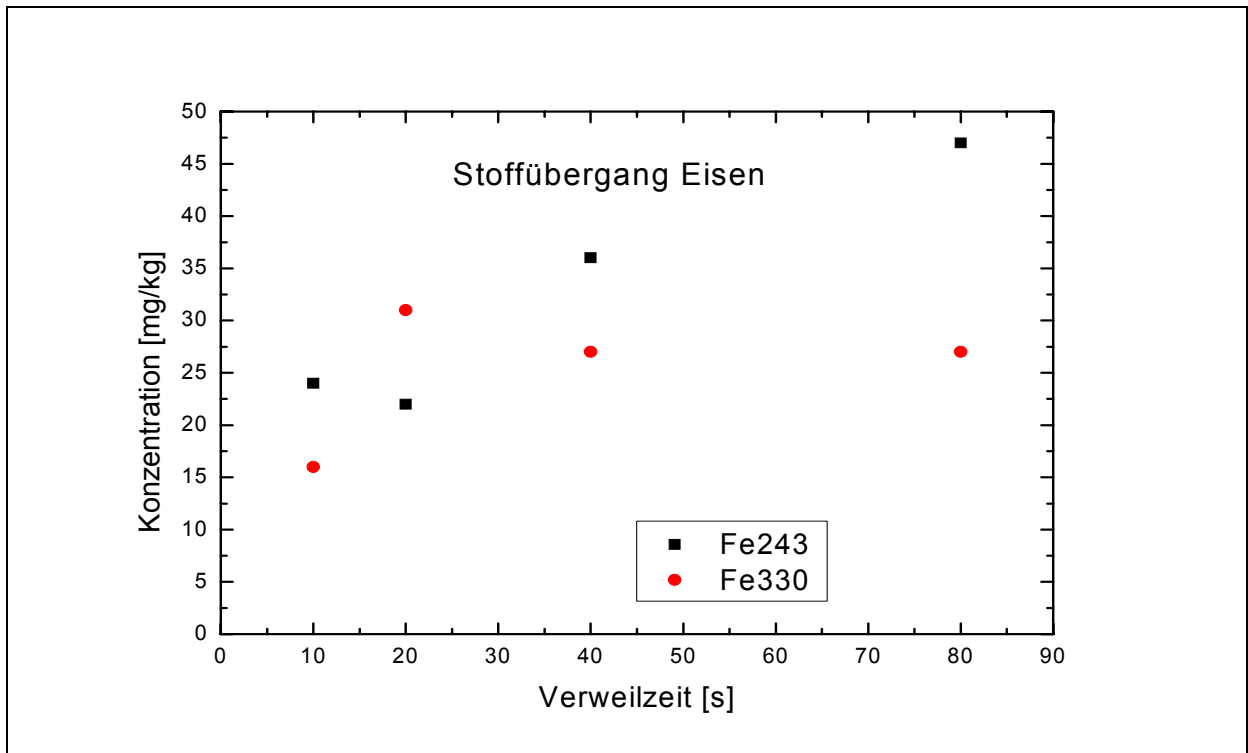
##### **Voruntersuchungen: Sedimentation und Stoffaustausch**

Zunächst wurde die Sedimentation, anschließend der Stoffaustausch untersucht. Bei der Sedimentation wurde die Sedimentationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser untersucht (Bild 5.25). Die Sedimentationsgeschwindigkeit steigt mit größer werdendem Tropfendurchmesser zunächst stärker, dann deutlich langsamer an. Die Sedimentation der beladenen organischen Phase erfolgt tendenziell schneller als die der unbeladenen.



**Bild 5.25** Ermittelte Sedimentationsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser

Im Folgenden wurde der Einfluss des Stoffübergangs von der Verweilzeit und des Tropfendurchmessers ermittelt. Beispielhaft ist der Stoffübergang für Eisen in Bild 5.26 dargestellt.



**Bild 5.26** Stoffübergang von Eisen aus der wässrigen in die organische Phase in Abhängigkeit von Verweilzeit und Tropfendurchmesser

Im Falle des Eisens gilt für beide Tropfendurchmesser, dass die Gleichgewichtskonzentrationen erst nach vergleichsweise hohen Verweilzeiten erreicht sind.

Die Ergebnisse der Einzeltropfenversuche zum Stoffübergang sind in Tabelle 5.64 dargestellt. In der ersten Zeile ist die Konzentration der dispersen (wässrige) Phase nach 80 Sekunden dargestellt, während in der zweiten Zeile die Gleichgewichtskonzentration dargestellt ist. In allen Fällen liegen deutliche Abweichungen von der Gleichgewichtskonzentration vor. Es sind in der Tabelle auch die ermittelten Verteilungskoeffizienten  $D$  dargestellt.

**Tabelle 5.64 Ergebnisse der Einzeltropfenversuche**

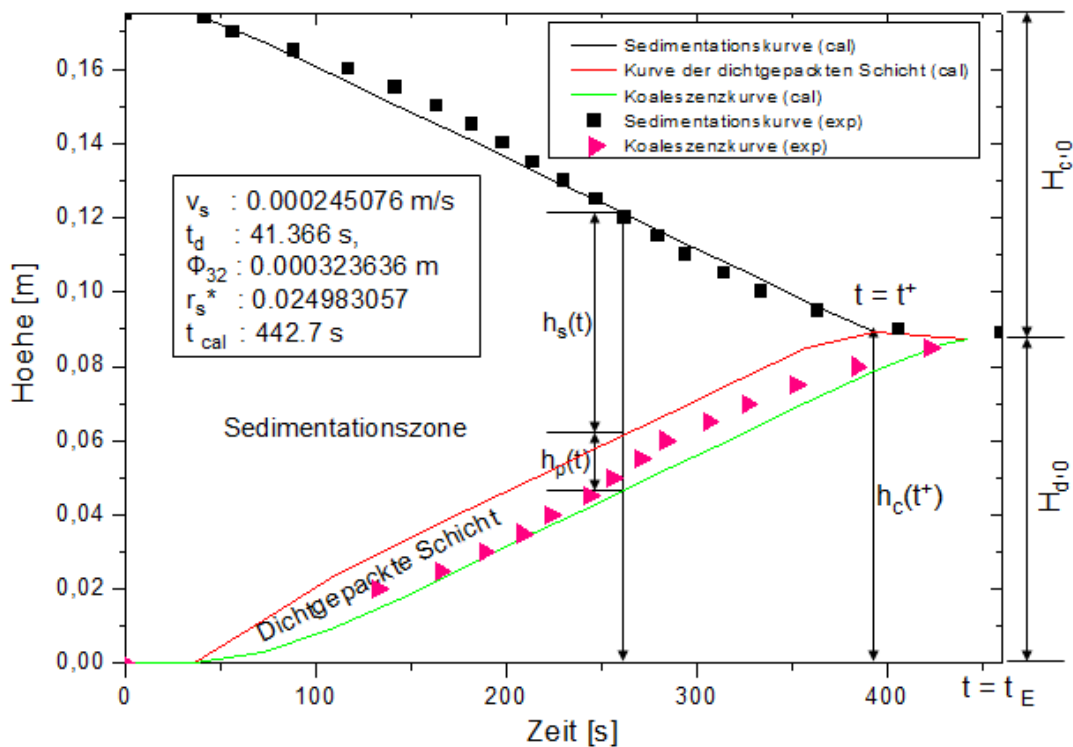
	Fe	Cd	Cu	Pb	Zn
c (dis. Phase, nach 80 s) [mg/l]	47	2,3	53	55	406
c (Gleichgewicht) [mg/l]	4.250	8	250	88	1.680
$D$ [o/w]	2,2	18,18	3,37	2,25	19,33

#### Ermittlung des optimalen Phasenverhältnisses durch Absetzversuche

Um das optimale Phasenverhältnis für die Extraktion im technischen Maßstab zu erhalten, wurden sogenannte Absetzversuche durchgeführt. Diese wurden für folgende Phasenverhältnisse durchgeführt: 3:1, 1,2:1 und 0,67:1 (o/w).

Das Phasenverhältnis kann einen Einfluss auf die Dispersionsrichtung haben. Bei einem Überschuss an organischer Phase wird die wässrige Phase in der organischen Phase dispergiert. Ist dagegen die wässrige Phase im Überschuss, kann die organische in der wässrigen Phase dispergiert werden.

Anschließend wurden die Messergebnisse mit dem am AVT.TVT entwickelten Programm MSDim ausgewertet und das in Bild 5.27 dargestellte Diagramm erstellt.



**Bild 5.27 Ergebnis der Absetzversuche**

Durch das Settler-Programm MSDim lassen sich wichtige Parameter ermitteln, die später zusammen mit den Stoffdaten für die Auslegung des Abscheiders benötigt werden, z.B. die Sedimentationsgeschwindigkeit  $v_s$ , die Totzeit  $t_d$ , der Sauterdurchmesser  $\Phi_{32}$ , der Koaleszenzparameter  $r_s^*$  und die errechnete Absetzzeit  $t_{cal}$ .

Im Diagramm ist der Einfluss der Totzeit zu erkennen. Nach dem Beenden des Dispergierens setzen erst nach einer Verzögerung die Sedimentation mit einer konstanten Geschwindigkeit ein. Diesen Zeitraum nennt man Totzeit. Die Steigung der Sedimentationskurve ist gleich der Sedimentationsgeschwindigkeit des Tropfens. Zum Zeitpunkt  $t=t^+$  verschwindet die freie Dispersion und bei  $t=t_E$  sind die beiden Flüssigphasen vollständig getrennt. Die schwarze durchgezogene Linie ist die Sedimentationskurve, und die grüne gestrichelte Linie ist die Koaleszenzkurve. Die Sedimentationszone und der Bereich der dichtgepackten Dispersion sind ebenfalls in dem Diagramm dargestellt.

Durch die Auswertung ergibt sich eine Absetzzeit von 481 Sekunden. Bei Verringerung des Phasenverhältnisses  $o/w$  resultiert eine deutliche Verlängerung der Absetzzeit. Beim kleinsten untersuchten Phasenverhältnis ( $o/w= 0,67:1$ ) erfolgt keine vollständige Phasentrennung. Aus diesem Grund ist für eine effektive Trennung ein möglichst hohes Verhältnis von  $o/w$  vorteilhaft, was jedoch hinsichtlich einer großtechnischen Umsetzung aus ökonomischen Gründen nicht möglich ist. Daher wurde entschieden, die Extraktionsversuche bei einem Phasenverhältnis von 2:1 durchzuführen.



### Extraktion in der Kolonne

Bevor die eigentlichen Experimente zum Stoffübergang durchgeführt werden konnten, musste die Flutgrenze der Kolonne für dieses Stoffsystem bestimmt werden. Als Flutgrenze bezeichnet man die Flussrate, bei der die Flüssigkeit nicht mehr ablaufen kann. Die Flutgrenze ohne Pulsation beträgt 100 l/h bei 20 l/h der wässrigen Phase.

Besonderes Augenmerk wurde auf die Abreicherung von Eisen gelegt, da dieses die Hauptkomponente darstellt, die abgetrennt werden soll. Tabelle 5.65 zeigt die erzielten Ergebnisse.

**Tabelle 5.65 Konzentrationen von Eisen bei der Extraktion mit der Karr-Kolonne**

Flussrate [l/h]		Phase	Eisenkonzentration [mg/l]	
Org. Phase	Wässr. Phase		Einlass	Abfluss
30	15	o	3,12	45,6
		w	2.010	1.986
70	35	o	2,42	48,6
		w	2.089	1.919

Wie aus Tabelle 5.65 ersichtlich ist, wurden nur etwa 1 bzw. 8% des Eisens aus der wässrigen Phase abgetrennt. Um zu größeren Abreicherungen zu gelangen, müsste die Verweilzeit deutlich erhöht werden, was bei Verwendung einer Kolonne nicht möglich ist. Somit kommt nur ein Mixer-Settler für eine effiziente Abreicherung der Metalle aus der wässrigen Phase des Aufschlusses von Klärschlammasche in Frage. Die Ergebnisse für die Abreicherung der anderen Metalle sind in Tabelle 5.66 dargestellt.

**Tabelle 5.66 Konzentrationen der Metalle in der wässrigen Phase; Flussraten: o=70l/h, w=35 l/h**

	Fe	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
c (Einlass) [mg/l]	2.089	0,39	2,04	72,9	1,06	28,9	68,4
c (Auslass) [mg/l]	1.919	0,1	2,3	39,6	1,3	10,5	13

Bei der Extraktion der Metalle mittels der Karr-Kolonne zeigten sich jedoch Schwierigkeiten. Das Problem bestand darin, dass eine dicht gepackte Schicht von Tropfen beobachtet werden konnte, die nicht koaleszierte. Der Grund hierfür liegt im Vorhandensein von Verunreinigungen und der kleinen Tropfengröße. In der Laugungslösung waren trotz der Filtration sehr kleine Partikel vorhanden, die nicht ausreichend durch den Filter abgetrennt werden konnten. Obwohl der Durchmesser der Partikel sehr gering ist, haben diese einen

starken Einfluss auf das Grenzflächenverhalten der Tropfen. Daher wurde die Laugungs-  
lösung bei den folgenden Versuchen unmittelbar vor der Extraktion erneut filtriert.

Bild 5.28 und Bild 5.29 zeigen die Kolonne während der Extraktion.



**Bild 5.28** Fluten der Kolonne ohne Einbauten



**Bild 5.29** Siebbodenkolonne

Üblicherweise werden bei der Extraktion kleine Tropfendurchmesser bevorzugt, weil diese einen höheren Stoffübergang zur Folge haben. Sind die Tropfen aber zu klein, können sie nicht mehr koaleszieren. Daher ist eine Vergrößerung der Tropfengröße empfehlenswert, um diese dicht gepackte Schicht zu vermeiden. Die Pulsation führt zwar zu einer Erhöhung des Energieeintrags, jedoch auch zu einer Tropfenspaltung. Aus diesem Grund wurde die Pulsation bei den folgenden Experimenten ausgeschaltet. Trotzdem wurde die dicht gepackte Schicht beobachtet. Deshalb wurde ein Abscheider mit einem Durchmesser von 200 mm eingebaut. Die Phasengrenze war in den folgenden Experimenten stabil, wenn die Pulsation weiterhin ausgeschaltet war. Wurde die Pulsation wieder angestellt, wurde die dicht gepackte Schicht wieder beobachtet. Ohne Pulsation ist jedoch kein effektiver Stoffübergang möglich.

### **Extraktion im Mixer-Settler**

Als Alternative zur Kolonne wurde der Mixer-Settler für die Abreicherung der in der Laugungslösung vorhandenen Metalle eingesetzt.

Zunächst wurden die Pumpen für die wässrige und die organische Phase kalibriert, um zu untersuchen, welche Volumenströme für beide Phasen eingestellt werden können. Dabei wird an den Pumpen ein Wert für den sogenannten Hub eingestellt und der erhaltene Volumenstrom gemessen. Dabei ergibt sich, dass ein Volumenstrom von 14 l/h für die wässrige Phase der minimale Wert ist, bei dem die Extraktion durchgeführt werden kann. Dies ist wichtig, da eine Verkleinerung des Flusses zu einer Erhöhung der Verweilzeit führt. Unter der Verweilzeit versteht man die Zeit, die eine definierte Menge in einem Reaktor oder einer Anlage verbringt. Sie wird gebildet aus dem Quotienten des Mixervolumens und des Gesamtvolumenstromes.

$$\tau = \frac{V_M}{V} \quad [\text{h}]$$

mit  $\tau$  – Verweilzeit [h]

$V_M$  – Volumen des Mixers [l]

$V$  – Gesamtvolumenstrom [l/h]

Für die Extraktion ist eine möglichst hohe Verweilzeit anzustreben, weil dann in der Regel der Stoffübergang begünstigt wird.

Zusätzlich zur Verweilzeit hat oft auch die Rührerdrehzahl einen Einfluss auf den Stoffübergang. Eine bessere Durchmischung begünstigt üblicherweise den Stoffübergang, führt jedoch auch zu einer schlechteren Phasentrennung. Beim Mixer-Settler bedeutet dies, dass sich die vollständige Phasentrennung immer weiter in den hinteren Bereich des

Abscheiders verschiebt, bis schließlich das Ende des Abscheiders erreicht wird und keine vollständige Phasentrennung mehr möglich ist. Für das untersuchte System beträgt die maximale Rührerdrehzahl, bei der die Phasentrennung erst am Ende des Abscheiders erfolgt, und somit keine höheren Drehzahlen möglich sind, 320 U/min. Deshalb wurden die Extraktionsversuche bei einer Rührerdrehzahl von 300 U/min durchgeführt.

In Tabelle 5.67 sind die Konzentrationen der abzutrennenden Metalle in der für die Extraktion verwendeten Laugungslösung im Zu- und Ablauf des Mixer-Settlers dargestellt.

**Tabelle 5.67 Konzentrationen der Elemente in der wässrigen Phase sowie prozentuale Abreicherung, Asche I**

	Fe	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
c (Zulauf) [mg/l]	1.610	0,57	2,25	72	1,41	37,8	61,6
c (Ablauf) [mg/l]	423	<0,05	2,2	11,1	1,40	1,4	0,43
Abreicherung [%]	73,7	>91,2	2,2	84,6	< 1	96,3	99,3

Die Laugungslösung wurde mit einem Fluss von 14 l/h in den Mixer gepumpt und dort mit der organischen Phase (43l/h) vermischt. Dabei findet der eigentliche Stoffaustausch statt, und die Phasen werden im Abscheider wieder voneinander getrennt. Nach dem Abscheiden wurden in der wässrigen Phase die in Tabelle 5.67 angegebenen Konzentrationen erreicht.

Die Verweilzeit betrug ca. 5 Minuten. Dabei zeigt sich, dass in einem Extraktionsschritt ca. 75% der ursprünglich vorhandenen Eisenmenge abgetrennt werden können. Chrom und Nickel werden dagegen nahezu nicht extrahiert. Bereits in den Laborversuchen wurde festgestellt, dass die Verteilungskoeffizienten für diese Elemente sehr gering sind. Die organische Phase färbt sich während der Extraktion dunkelgelb, während die wässrige Phase fast farblos wird. Dies kann als erstes Indiz für eine erfolgreiche Abtrennung gewertet werden, was auch durch die Analysenwerte bestätigt wird. Tabelle 5.68 zeigt die Zusammensetzung der organischen Phase im Ablauf.

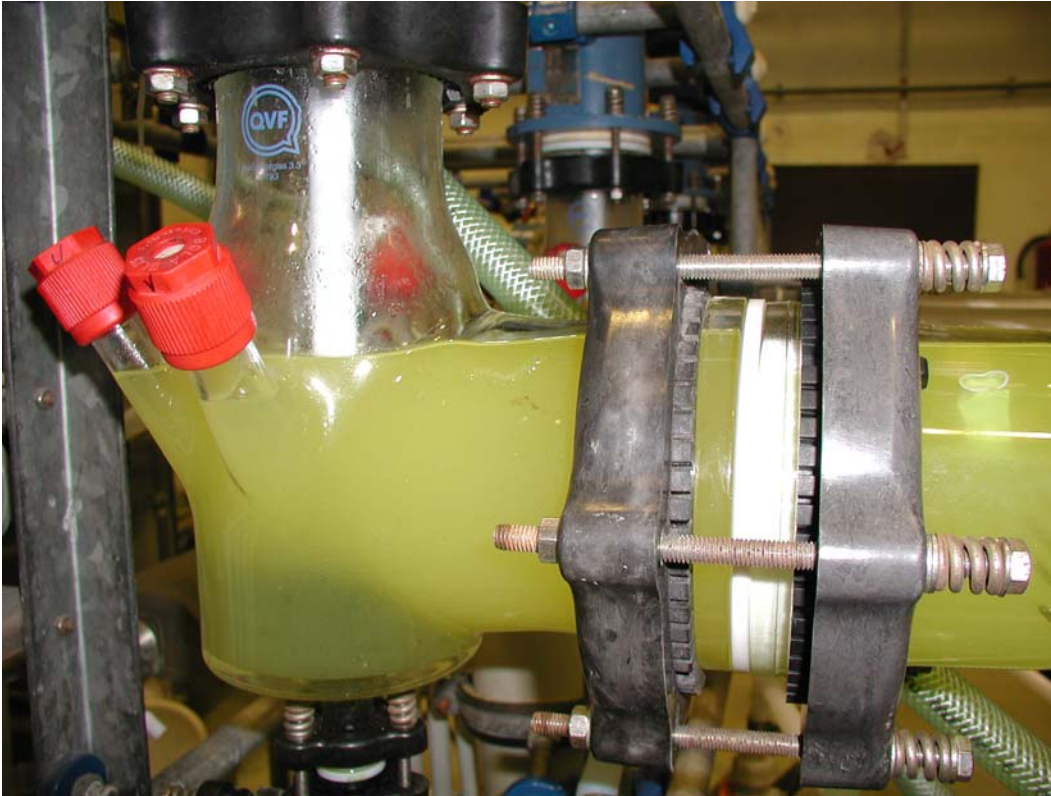
**Tabelle 5.68 Konzentrationen der Elemente in der organischen Phase im Ablauf, Asche I**

	Fe	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
c [mg/l]	489	<0,65	<0,65	16,6	<0,65	9,21	3,76

Der pH-Wert der wässrigen Phase liegt im Bereich von pH 0,1 bis 0,5.

Bei den Versuchen zeigt sich, dass es unbedingt erforderlich ist, die organische Phase zuerst in den Mixer-Settler zu pumpen, da nur so sichergestellt ist, dass die wässrige Phase in der organischen Phase dispergiert wird. Sonst kann es zur Ausbildung einer zusätzlichen Phase, dem Mulm kommen. Dieser lässt sich jedoch nur schwer wieder aus dem Abscheider

entfernen, da er nicht für die Abtrennung von Feststoffen geeignet ist. Vereinzelt wurde beobachtet, dass während der Extraktion im Mixer-Settler eine geringe Menge an weißem Feststoff ausfällt. Dabei handelt es sich sehr wahrscheinlich um Phosphat, da bereits geringfügige Erhöhungen des pH-Wertes zu einem teilweisen Ausfall an Phosphat führen können.



**Bild 5.30** Durchmischung der organischen und der wässrigen Phase im Mixer

Bild 5.30 zeigt den Mixer-Bereich, in dem eine intensive Durchmischung der wässrigen mit der organischen Phase stattfindet. Im anschließenden Abscheider ist die Phasentrennung zu sehen (Bild 5.31). Es sind deutlich der gebildete Keil und die Effizienz der Einbauten zu erkennen. Die Sedimentation ist am Ende der Einbauten bereits abgeschlossen.



**Bild 5.31** Phasentrennung der wässrigen und der organischen Phase im Abscheider



Eine zweite Extraktionsstufe, in der die in der ersten Stufe erhaltene wässrige Phase erneut mit organischem Lösungsmittel extrahiert wurde, brachte keine weiteren Abreicherungen an Eisen.

### ***Mixer-Settler Versuche mit Laugungslösung der Asche II***

Das Ziel dieser Untersuchungen war, zu zeigen, dass eine effektive Abreicherung der Metalle auch für Laugungslösungen anderer Aschen möglich ist. Dabei sollte des Weiteren untersucht werden, wie sich eine Vergrößerung der Verweilzeit der Phasen im Mixer-Settler auf die Trennung auswirkt und eine noch stärkere Abreicherung erreicht werden kann.

Deshalb wurden diese Versuche bei einer Verweilzeit von 7 Minuten durchgeführt. Die wässrige Lösung wurde in der oben beschriebenen Weise extrahiert. Dabei betrug der Fluss der organischen Phase 25 l/h und der der wässrigen Phase 14 l/h. Die Rührerdrehzahl wurde im Mixer auf 300 U/min eingestellt. Nach Erreichen des Gleichgewichtes wurden in der wässrigen Phase deutlich geringere Metallkonzentrationen erhalten. Tabelle 5.69 zeigt die Zusammensetzung der wässrigen Lösung für die bei der Extraktion relevanten Elemente im Zu- und Ablauf.

**Tabelle 5.69 Konzentrationen der Elemente in der wässrigen Phase nach der 1. Extraktionsstufe sowie prozentuale Abreicherung, Asche II**

	Fe	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
c (Zulauf) [mg/l]	1.764	0,58	2,6	65	2	28	45
c (Ablauf) [mg/l]	330	0,01	2,4	9,3	2	5,6	0,07
Abreicherung [%]	81,3	98,3	7,7	85,7	<1	80	99,8

Dabei zeigt sich, dass insbesondere für Eisen eine noch bessere Abreicherung der Metalle erreicht werden kann als bei der geringeren Verweilzeit. Somit kann Eisen in einem einzigen Extraktionsschritt auf ca. 18% der ursprünglichen Konzentration abgereichert werden. Der Gehalt an Cadmium kann bis auf weniger als 2% reduziert werden, Zink verringert sich auf ca. 0,2% der ursprünglichen Konzentration.

Um die Konzentrationen weiter zu verringern, wurde die bei der ersten Extraktionsstufe erhaltene wässrige Phase erneut mit organischer Phase extrahiert. Dabei wurde für die wässrige Phase die in Tabelle 5.70 angegebene Zusammensetzung erhalten.

**Tabelle 5.70 Konzentrationen der Elemente in der wässrigen Phase nach der 2. Extraktionsstufe sowie prozentuale Abreicherung, Asche II**

	Fe	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
c [mg/l]	140	<0,01	2,4	0,44	2	0,19	<0,01
Abreicherung in Stufe 2 [%]	57,6	<1	<1	95,3	<1	96,6	>85
<b>Abreicherung gesamt [%]</b>	<b>92,1</b>	<b>98,3</b>	<b>7,7</b>	<b>99,3</b>	<b>&lt;1</b>	<b>99,3</b>	<b>99,9</b>

Im zweiten Extraktionsschritt kann die Konzentration von Eisen nochmals deutlich reduziert werden. Nach dem zweiten Extraktionsschritt beträgt die Konzentration nur noch etwa 8% der ursprünglichen Konzentration. Hohe Abreicherungen werden im zweiten Extraktionsschritt insbesondere für Kupfer erreicht, ebenfalls für Blei und Zink.

Die Zusammensetzung der organischen Phasen nach den beiden Extraktionsschritten ist in Tabelle 5.71 angegeben.

**Tabelle 5.71 Konzentrationen der Elemente in der organischen Phase nach der 1. bzw. 2. Extraktionsstufe, Asche II**

	Fe	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1. Stufe c [mg/l]	1.600	0,7	0,64	66	0,38	33	66
2. Stufe c [mg/l]	166	<0,65	1,1	9,5	0,6	5,9	5

Es konnte gezeigt werden, dass unter den optimierten Bedingungen eine effektive Abreicherung der Metalle in maximal zwei Extraktionsschritten mittels Mixer-Settler möglich ist. Die  $P_{\text{ges}}$ -Verluste betragen nach den zwei Extraktionsschritten etwa 5%. So verringert sich der Gehalt von 12,8 g/l auf 12,2 g/l, was als akzeptabel bezeichnet werden kann.

### **Extraktion Batch**

Im Rahmen der Untersuchungen wurde die Extraktion ebenfalls im Rührbehälter (Batch) durchgeführt. Die ersten Versuche wurden bei einem Phasenverhältnis von 1,2:1 (o/w) durchgeführt. Dabei zeigten sich jedoch Probleme, da bei niedriger Rührerdrehzahl die wässrige Phase nicht vollständig dispergiert wird, bei höherer Drehzahl jedoch keine vollständige Phasentrennung erfolgt. Aufgrund der Ergebnisse der Vorversuche, die eine bessere Phasentrennung bei höheren Phasenverhältnissen o/w zeigten, wurden die Versuche daraufhin bei einem Phasenverhältnis von 2:1 o/w durchgeführt. Auch in diesem Fall ist es wichtig, dass zunächst die organische Phase und dann die wässrige Phase eingefüllt wird. Die Versuche wurden zweistufig mit je 20 Liter Laugungslösung und 40 Liter



organischer Phase durchgeführt. In Tabelle 5.72 sind die Ergebnisse dieses Versuchs dargestellt.

**Tabelle 5.72 Konzentrationen der Elemente in der wässrigen Phase nach der Extraktion sowie erzielte prozentuale Abreicherung**

Extraktion		$P_{\text{ges}}$	Ca	Mg	Fe	Al	Cd
Laugungslösung	c [mg/l]	19.500	19.300	1.829	1.902	8.162	0,58
Extraktionsschritt 1	c [mg/l]	19.000	19.300	1.706	318	7.930	<0,05
Extraktionsschritt 2	c [mg/l]	18.800	19.000	1.683	220	7.906	<0,05
Abreicherung in Stufe 1	%	2,6	<1	6,7	83,3	2,8	>91,4
<b>Abreicherung gesamt</b>	%	3,6	1,6	8,0	88,4	3,1	>91,4
Extraktion		Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn
Laugungslösung	c [mg/l]	1,51	93,3	0,86	30,7	74,5	548
Extraktionsschritt 1	c [mg/l]	1,64	42,2	1,01	3,24	0,28	530
Extraktionsschritt 2	c [mg/l]	1,52	21	1,06	1,58	0,12	554
Abreicherung in Stufe 1	%	<1	54,8	<1	89,4	99,6	<1
<b>Abreicherung gesamt</b>	%	<1	77,5	<1	94,9	99,8	<1

Das wichtigste Ergebnis dieser Versuche ist, dass nur ein sehr geringer Verlust an  $P_{\text{ges}}$  während der Extraktion auftritt. Dieser lässt sich mit etwa 3% beziffern. Dies bestätigt frühere Versuche des AVT.TVT.

Die Abreicherung an Eisen beträgt bei zwei Extraktionsstufen etwa 90%. Es wurden allerdings im Rahmen dieser Versuche auch Abreicherungen von etwa 95% ermittelt, was einer Eisenkonzentration im Raffinat von 82 mg/l entspricht. In diesem Fall war allerdings die Konzentration an Eisen in der ursprünglichen Laugungslösung mit 1.610 mg/l geringer. Sehr gute Abreicherungen ergeben sich auch für Zink und Blei. Das Zink kann fast vollständig aus der Lösung entfernt werden.

In Tabelle 5.73 sind die Konzentrationen der Elemente in der organischen Phase zusammengefasst.

**Tabelle 5.73 Konzentration der Elemente in der organischen Phase**

Extraktions- schritt	Ca [mg/l]	Mg [mg/l]	Fe [mg/l]	Al [mg/l]	Cd [mg/l]	Cr [mg/l]	Cu [mg/l]	Ni [mg/l]	Pb [mg/l]	Zn [mg/l]
1	108	3,87	765	36,6	0,31	<0,65	29,5	<0,65	20,9	52,5
2	66,8	1,54	64,9	13,0	<0,65	<0,65	11,5	<0,65	2,24	2,1

Wie oben erwähnt, beträgt der  $P_{\text{ges}}$ -Verlust durch die Extraktion etwa 3%. Für Eisen ergibt sich in 20 Litern Laugungslösung eine absolute Menge von 38,4 g Fe. Davon befinden sich nach der ersten Extraktion noch 6,34 g in der wässrigen Phase. 30,6 g befinden sich in der organischen Phase. Dieser Wert ergibt sich durch Multiplikation der in der organischen Phase enthaltenen Konzentration (765 mg Fe/l) mit dem Volumen der organischen Phase (40 l). Damit beträgt die Wiederfindungsrate etwa 97%. Ebenso verhält es sich im zweiten Extraktionsschritt, bei dem von den 6,34 g nach der ersten Extraktion etwa 4,4 g in der wässrigen Phase verbleiben. Für die organische Phase wurde ein Gehalt von 2,6 g Fe bestimmt.

In Tabelle 5.74 sind die Bilanzierungen für Eisen sowie Kupfer, Blei und Zink zusammengefasst.

**Tabelle 5.74 Bilanzierung für ausgesuchte Metalle bei der Extraktion**

Extraktion	Fe [g]	Cu [g]	Pb [mg]	Zn [mg]
1. Stufe wässr. Phase	6,34	0,842	0,065	0,006
1. Stufe org. Phase	30,60	1,180	0,836	2,1
Summe in g	36,94	2,02	0,900	2,1
Summe der Massen der Metalle in der Laugungslösung	38,4	1,87	0,614	1,49

Die Abweichungen für die Elemente Blei und Zink sind vor allem in der sehr geringen Konzentration dieser Elemente und dem dadurch relativ großen Einfluss der Analysengenauigkeit begründet. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass geringe Verunreinigungen der entsprechenden Elemente durch den Zusatz der regenerierten organischen Phase eingeschleppt werden können.

**Reextraktion**

Die Reextraktion wurde im 100 Liter-Maßstab durchgeführt (siehe Kapitel 5.3.2.2). Dabei wurde regenerierte organische Phase zurückgewonnen, die anschließend für die weiteren Extraktionsversuche verwendet wurde. Zusätzlich wurden Versuche mit 40 Liter organischer Phase zur Bilanzierung des Verfahrens durchgeführt. In Tabelle 5.75 ist die Zusammensetzung einer regenerierten organischen Phase zusammengefasst.

**Tabelle 5.75 Konzentrationen der Metalle in der regenerierten organischen Phase**

	Fe	Al	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
c [mg/l]	11,6	10,2	< 0,65	< 0,65	0,61	<0,65	1,59	<0,65

Neben der organischen Phase, die für weitere Extraktionsversuche eingesetzt werden kann, enthält die wässrige Phase einen ausgefallenen braunen Feststoff, der vorwiegend aus  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  besteht. Dieser Feststoff wurde durch Filtration von der wässrigen Lösung getrennt, anschließend getrocknet und analysiert. Tabelle 5.76 zeigt die Zusammensetzung dieses Feststoffes.

**Tabelle 5.76 Konzentrationen der Metalle im ausgefallenen Feststoff**

	Fe	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
c [mg/kg]	25.075	10,5	< 0,65	217	<0,65	7398	1.436

In Tabelle 5.77 ist die Zusammensetzung der wässrigen Lösung nach der Extraktion zusammengefasst.

**Tabelle 5.77 Konzentrationen der Metalle in der wässrigen Phase**

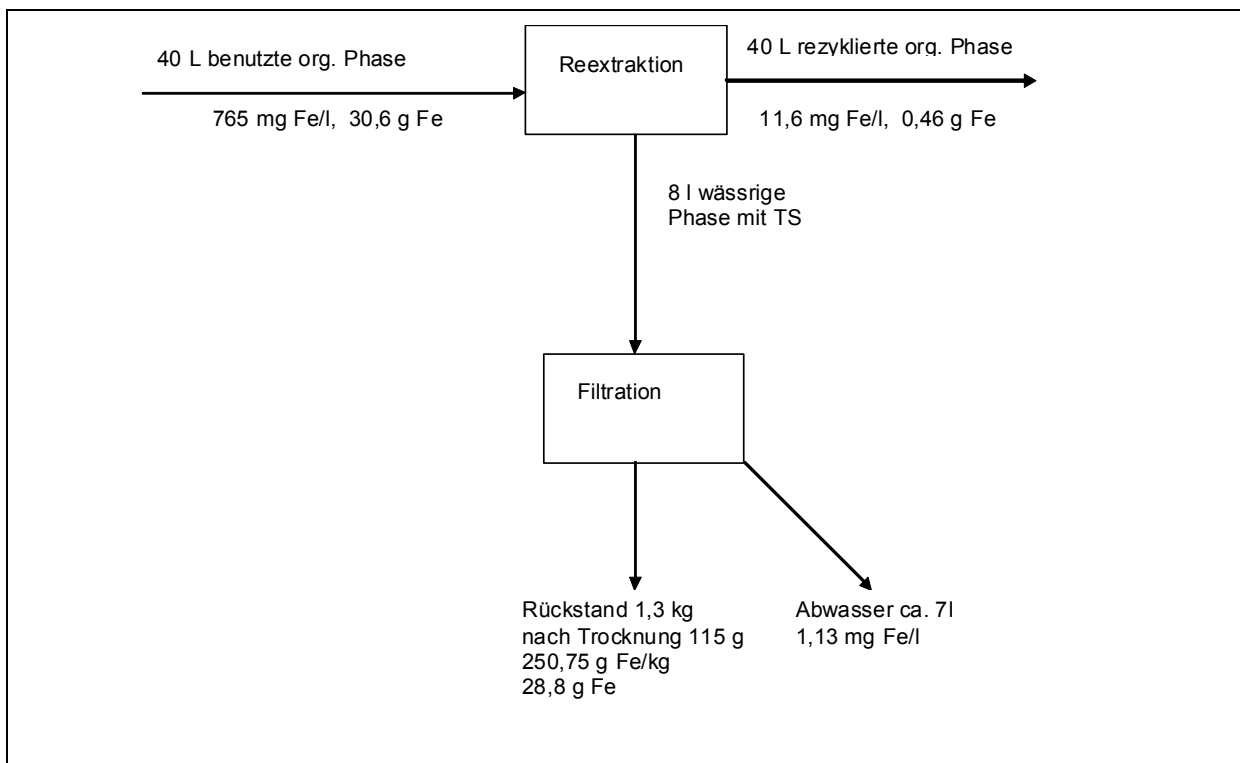
	Fe	Al	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
c [mg/l]	1,1	19,5	1,37	< 0,05	36,2	<0,05	0,38	237

Die wässrige Phase weist nach der Abtrennung des Feststoffs einen pH-Wert von 9,55 auf und enthält etwa 60,8 g/l  $\text{NH}_3$ . Somit ist denkbar, dass die Lösung erneut für eine Rezyklierung genutzt werden kann, in dem nur der tatsächlich verbrauchte Ammoniak ersetzt werden muss. Dies führt zu einer Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens und wurde daher für die Auslegung des Prozesses vorgesehen.

Der Vergleich von Tabelle 5.76 und Tabelle 5.77 zeigt, dass Eisen fast vollständig ausgefällt werden konnte. Auch Cadmium, Kupfer und insbesondere Blei befinden sich überwiegend im ausgefallenen Feststoff. Da Chrom und Nickel ohnehin in sehr geringer Konzentration vorkommen, ist hier die Genauigkeit der Analysenmethode erreicht und es lassen sich daher keine Aussagen machen. Nach der Reextraktion wurde die organische Phase wieder mit 8%iger HCl protoniert, so dass sie erneut eingesetzt werden kann.

### Bilanzierung Reextraktion

Für die Bilanzierung der Reextraktion wurden 40 Liter organische Phase rezykliert. Diese 40 Liter enthalten 765 mg/l Eisen. Dies ergibt eine absolute Eisenmenge von 30,6 g. Erhalten wurde ein Rückstand mit einem Gehalt von 250,75 g/kg Eisen, nach Trocknung ergab sich eine Menge von 115 g. Damit ergibt sich, dass in dem Rückstand 28,8 g Eisen enthalten sind, was etwa 95% der ursprünglichen in der organischen Phase enthaltenen Menge entspricht. In der verbleibenden wässrigen Lösung verbleibt ein Eisengehalt von 1,13 g/l. Die rezyklierte organische Phase weist eine Konzentration von 11,6 mg/l auf, dies entspricht 1,5% der Menge, die vor der Reextraktion enthalten war. Besonders effektiv ist die Reextraktion auch für Zink mit einer Abreicherung auf 1,3%. Die Ergebnisse sind in Bild 5.32 zusammengefasst.



**Bild 5.32 Schema der Reextraktion und Bilanzierung des Eisen-Verbleibs**

Bild 5.33 zeigt den Rührbehälter nach dem Absetzen der wässrigen und organischen Phase. In der wässrigen Phase ist im unteren Bereich der ausgefallene Feststoff zu erkennen.



**Bild 5.33** Organische und wässrige Phase nach der Reextraktion

### ***Schlussfolgerungen***

Die Reextraktion lässt sich aufgrund des ausfallenden Eisenhydroxids besonders gut in einem Batch-Verfahren durchführen. Der Grund hierfür ist, dass kontinuierliche Mixer-Settler zwar für die Trennung von zwei Flüssigkeiten, aber nicht für die zusätzliche Abtrennung von Feststoffen geeignet sind. Die wieder gewonnene organische Phase lässt sich für weitere Extraktionen einsetzen, da bei der Reextraktion eine fast vollständige Abtrennung der in der organischen Phase enthaltenen Metalle erreicht wurde.

Die Farbe der erhaltenen organischen Phase kann zwischen farblos und schwach gelb variieren. Offenbar führen schon sehr geringe Verunreinigungen zu einer Farbveränderung (Bild 5.34).



**Bild 5.34** Rezyklierte organische Phase

### 5.3.3 Fällung

#### 5.3.3.1 Versuchsaufbau

Für die Fällung des Phosphors aus der Raffinatlösung wurde ein 10 Liter Rührbehälter benutzt. Zur Fest-Flüssig-Trennung wurde eine Filtration (Porengröße 4-7  $\mu\text{m}$ ) sowie eine Laborzentrifuge Rotanta 460R der Fa. Hettich verwendet. Das gewaschene Produkt wurde anschließend in einem Trockenschrank getrocknet.

#### 5.3.3.2 Versuchsdurchführung

Im Rahmen der Laboruntersuchungen wurden verschiedene Varianten zur Fällung eines Phosphor-Produktes diskutiert (vgl. Kapitel 5.2.4, Produkte A, B und C). Diese Arbeiten wurden im Technikum fortgesetzt und dabei auch die aus dem jeweiligen Chemikalieneinsatz resultierenden Betriebskosten berücksichtigt, so dass wirtschaftliche Aspekte neben der Produktqualität betrachtet wurden.

#### 1.) Fällung bei pH 13,5

Nach verschiedenen Vorarbeiten und Untersuchungen zur Phosphor-Ausbeute bei der Fällung wurde zunächst ein Calciumphosphat gefällt, da dies zu höheren P-Ausbeuten führt als die übrigen Varianten.



Um die P-Ausbeute bei der Fällung merklich zu erhöhen, wurde dem Raffinat Calcium in Form von Calciumchlorid-Hexahydrat so zugegeben, dass das Verhältnis von Calcium zu Phosphor im Raffinat von 0,93:1 auf 2,1:1 angehoben wurde. Pro Gramm Phosphor wurden also 1,2 g Calcium zugegeben.

Produktfällung und Aluminiumrücklösung erfolgten im selben Arbeitsschritt durch Anhebung des pH-Wertes auf  $> 13,5$  mit konzentrierter Kalilauge (5 mol/l). Feststoff und Flüssigkeit wurden anschließend durch Zentrifugieren voneinander getrennt und der dabei anfallende Feststoff anschließend mit 1 Gew.-%-iger Salzsäure gewaschen, um den pH auf einen Wert zwischen 8 und 9 zu erniedrigen. Das gewonnene Phosphor-Produkt wurde anschließend im Ofen getrocknet.

## **2.) Fällung bei pH 5,5**

Aus der bei der Extraktion anfallenden Raffinatlösung wurde durch Zugabe von  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und durch Anheben des pH-Wertes mittels 5M KOH auf pH 5,5 ein Calciumphosphat-Produkt gefällt. Dieses wurde anschließend von der Lösung abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und der erhaltene Feststoff getrocknet.

## **3.) Fällung bei pH 2 zur Abtrennung von $\text{AlPO}_4$ und anschließende Fällung bei pH 5,5 zur Herstellung eines aluminiumarmen Produktes**

Vergleicht man die Reihenfolge der Ausfällung der Kationen, so fällt bei niedrigem pH-Wert bevorzugt Aluminium anstelle des Calciums aus. Aus diesem Grund wird bei pH 2 eine Zwischenfällung vorgenommen. Danach wird der ausgefallene Feststoff mittels Fest-Flüssig-Trennung abgetrennt, das Filtrat mit  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  versetzt und anschließend durch Zugabe von 5M KOH der pH-Wert auf 5,5 erhöht.

## **4.) Fällung bei pH 4,5**

Hier wurde analog der Fällung bei pH 5,5 verfahren, es wurde jedoch lediglich so viel KOH-Lösung zugegeben, bis der pH-Wert von 4,5 erreicht wurde. Die Ausfällung eines Produktes bei pH 4,5 wurde bei den Experimenten mit der Asche II durchgeführt.

## **5.) Fällung mit Calciumhydroxid**

Anstelle von 5M KOH wurde der Raffinatlösung soviel festes Calciumhydroxid hinzugegeben bis der entsprechende pH-Wert erreicht wurde. Die weitere Behandlung erfolgte analog der Ausfällung mit KOH.



### 5.3.3.3 Versuchsergebnisse und -auswertung

Zunächst wurden verschiedene Fällungsvarianten im Labormaßstab durchgeführt und dann überprüft, ob sich die Ergebnisse auf den Technikumsmaßstab übertragen lassen oder es zu signifikanten Abweichungen kommt. Dabei wurden der Fällung im Labor 200 Milliliter Raffinatlösung und im Technikum 7 Liter Raffinatlösung zugeführt. Es ergaben sich Produkte, die eine fast identische Zusammensetzung aufweisen. Das heißt, die Ergebnisse aus dem Labor sind übertragbar in den Technikumsmaßstab.

#### 1.) Fällung eines Calcium-Phosphates mit direkter Aluminium-Rücklösung bei $\text{pH} > 13,5$

Hierbei wurde ein Produkt mit etwa 10%  $\text{P}_{\text{ges}}$  erhalten, das die in Tabelle 5.78 angegebene Zusammensetzung aufweist.

**Tabelle 5.78** Zusammensetzung des Produktes mit Aluminiumrücklösung

	$\text{P}_{\text{ges}}$	Ca	Mg	K	Al	Fe	Mn
c [g/kg]	106	222	13,5	73,9	21,1	2,34	13,7
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg
c [mg/kg]	<5	25	25	11	26	28	0,019

Von diesem Produkt konnten aus 41,6 Liter Raffinat insgesamt 5,6 kg P-Produkt hergestellt werden, was 508 g reinem Phosphor entspricht. Damit konnten insgesamt etwa 76% des im Raffinat befindlichen Phosphors als P-Produkt gewonnen werden. Die Gesamtausbeute bezogen auf den Phosphorgehalt in der Asche beträgt etwa 62%.

Hierbei zeigt sich auch die Wirksamkeit der Aluminiumrücklösung. Durch Anhebung des pH-Wertes auf über 13,5 konnte das anfangs im Raffinat befindliche Aluminium im P-Produkt zu 65% abgereichert werden. Vom anfangs in der Asche enthaltenen Eisen finden sich lediglich 1% im Produkt wieder.

Der Vorteil dieses Produktes liegt im vergleichsweise niedrigen Aluminiumgehalt (21 g/kg) und im relativ hohen Gehalt an  $\text{P}_{\text{ges}}$ . Der Nachteil ist jedoch der hohe Verbrauch an basisch wirkenden Stoffen, da der pH-Wert bis weit in den alkalischen Bereich angehoben werden muss, um die Aluminiumrücklösung zu erreichen.

## 2.) Fällung bei pH 5,5

Tabelle 5.79 zeigt die Zusammensetzung des bei Fällung mit pH 5,5 erhaltenen Produktes. Auch dieses Produkt enthält etwas mehr als 10% P.

**Tabelle 5.79 Zusammensetzung des Produktes bei Ausfällung bei pH 5,5**

	<b>P<sub>ges</sub></b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>K</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
c [g/kg]	113	122	5,4	66,4	48,9	1,23	2,74
	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Hg</b>
c [mg/kg]	<0,65	11	58	<0,65	17,3	148	<0,1

Der Vorteil dieses Produktes ist der recht hohe Gehalt an P<sub>ges</sub> und der im Vergleich mit der Aluminiumrücklösung bei pH 13 geringere Laugenverbrauch. Der Nachteil liegt im höheren Gehalt an Aluminium (49 g/kg).

Die Ausbeute bei der Laugung beträgt etwa 79%. Die vergleichsweise niedrige Ausbeute lässt sich dadurch erklären, dass bei der Filtration des Ascherückstandes nicht 40 Liter Laugungslösung, sondern nur 32 Liter Laugungslösung mit einem Phosphorgehalt von 19,5 g P/l erhalten werden können. Dieses lässt sich mit der am AVT.TVT verwendeten Apparatur (Filtration) auch nicht ändern. Für den technischen Prozess wird die Verwendung von Aggregaten vorgesehen, mit der die Fest-Flüssig-Trennung effektiver sein wird. Bei der Extraktion gibt es einen Verlust an P<sub>ges</sub> von etwa 3%, die Konzentration des Phosphors im Raffinat sinkt von 19,5 g/l auf 19 g/l.

Bei der Fällung und der anschließenden Fest-Flüssig-Trennung entsteht eine wässrige Lösung, die als Abwasser anfällt und die in Tabelle 5.80 angegebene Zusammensetzung hat.

**Tabelle 5.80 Zusammensetzung des Abwassers**

	<b>P<sub>ges</sub></b>	<b>Ca</b>	<b>K</b>		
c [g/l]	0,046	19,2	16,2		
	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
c [mg/l]	<0,05	<0,05	<0,05	0,39	<0,05

Im Abwasser ist verglichen mit den Konzentrationen im Raffinat praktisch kein Phosphor mehr enthalten, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Fällung fast vollständig erfolgte. Durch Anheben des pH-Wertes auf einen Wert von pH 8 kann das Abwasser entsorgt werden.

Nach Ausfällen des Phosphors aus ca. 20 Liter Raffinatlösung wurden 3,18 kg Produkt erhalten. Dieses hat einen P-Anteil von 113 g/kg. Damit ergeben sich 359 g P. Die Gesamtausbeute bezogen auf den Phosphorgehalt in der Asche beträgt etwa 73%.



**Bild 5.35 Calcium(aluminium)phosphat**

Die Kosten für die Ausfällung dieses Produktes inklusive der erforderlichen Anhebung des pH-Wertes des Abwassers auf pH 7 wurden von unserem Projektpartner ATEMIS GmbH ermittelt und betragen 568 €/Mg Produkt.

### **3.) Fällung bei pH 2 zur Abtrennung von $AlPO_4$ und anschließende Fällung bei pH 5,5 zur Herstellung eines aluminiumarmen Produktes**

Um eine Abtrennung von Aluminium zu erreichen, wurde zunächst bei pH 2 Aluminiumphosphat ausgefällt. Dieses Produkt zeigt die in Tabelle 5.81 angegebene Zusammensetzung.

**Tabelle 5.81 Zusammensetzung des Produktes, ausgefällt bei pH 2**

	<b>P<sub>ges</sub></b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>K</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	
c [g/kg]	201	16,5	1,22	34,4	116	5,2	
	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Hg</b>
c [mg/kg]	0,65	19	39	2,5	0,65	6,6	0,20

Dabei ergibt sich ein deutlich geringerer Calciumanteil als bei einer Ausfällung bei pH 5,5, da das Produkt überwiegend aus Aluminiumphosphat besteht. Nach Fest-Flüssig-Trennung und durch Zugabe weiterer Lauge in die Lösung bis auf pH 5,5 ergibt sich schließlich ein Produkt, welches deutlich weniger Aluminium enthält als ohne Abtrennung von Aluminium. Die Zusammensetzung dieses Produktes ist in Tabelle 5.82 dargestellt.

**Tabelle 5.82 Zusammensetzung des Produktes nach vorheriger Ausfällung von Aluminiumphosphat**

	<b>P<sub>ges</sub></b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>
c [g/kg]	61,6	125,8	4,65	15,97
	<b>Fe</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>
c [mg/kg]	721	<0,65	9,1	426
	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Hg</b>
c [mg/kg]	<0,65	23,7	<0,65	1,0

Berücksichtigt man jedoch, dass zum einen der Gehalt an P<sub>ges</sub> sehr niedrig ist, zum anderen aber aus 20 Liter Raffinat nur 1 kg Produkt erhalten werden kann, so muss gesagt werden, dass diese zweifache Ausfällung nur bei besonders hohen Aluminiumgehalten zu empfehlen ist. Der Grund dafür liegt darin, dass bereits bei pH 2 die überwiegende Menge des Phosphats ausfällt und somit bei der zweiten Ausfällung bei pH 5,5 nur sehr wenig Phosphat ausfallen kann.

#### 4.) Fällung bei Einsatz der Asche II (bei pH 5,5 und 4,5)

Die bei der Extraktion mittels Mixer-Settler anfallende Raffinatlösung wurde ebenfalls bei einem pH-Wert von 5,5 ausgefällt. Dabei konnte ein Calciumphosphat (Tabelle 5.83) erhalten werden.

**Tabelle 5.83 Zusammensetzung des Produktes, ausgefällt bei pH 5,5**

	<b>P<sub>ges</sub></b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>K</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
c [g/kg]	120	171	5,9	97,7	65	1,4	1,09
	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Hg</b>
c [mg/kg]	<0,65	25	1,5	20	6,1	4,5	<0,1

Der Gehalt an P<sub>ges</sub> ist vergleichbar mit dem entsprechenden Produkt der Asche I. Damit konnte gezeigt werden, dass die Zusammensetzung der Asche keinen entscheidenden Einfluss auf die Produktzusammensetzung hat. Somit kann auch mit Chargen anderer

Aschen ein vergleichbares Produkt hergestellt werden, entscheidend ist der pH-Wert der Fällung. Bei einem pH-Wert von 5,5 kann davon ausgegangen werden, dass die Phosphatfällung quantitativ erfolgt. Dies konnte durch die Messergebnisse im Technikum sowie durch die Laboruntersuchungen bestätigt werden. Eine Fällung bei einem etwas niedrigeren pH-Wert brachte keine nennenswerte Änderung der Produktzusammensetzung. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 5.84 dargestellt.

**Tabelle 5.84 Zusammensetzung des Produktes, ausgefällt bei pH 4,5**

	<b>P<sub>ges</sub></b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>K</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
c [g/kg]	109	142	7,1	103	53,4	2,2	1,16
	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	
c [mg/kg]	<0,65	27	7	19	12	3,1	

Die Zusammensetzung weicht nicht signifikant von der Zusammensetzung bei pH 5,5 ab. Auch hier ist die Ausfällung des Phosphates bereits vollständig. Produkte mit höheren Gehalten an P<sub>ges</sub> lassen sich jedoch herstellen, wenn der pH-Wert noch weiter abgesenkt wird. Dies wurde im Rahmen der Fällung mit Ca(OH)<sub>2</sub> untersucht.

### **5.) Fällung mit Calciumcarbonat und Calciumhydroxid**

Alle bisher beschriebenen Produkte wurden durch Anhebung des pH-Wertes mit Kalilauge (KOH) ausgefällt, da sich die Ausfällung mit KOH in Verbindung mit CaCl<sub>2</sub> für eine praktische Umsetzung am besten eignet. CaCl<sub>2</sub> löst sich exzellent in Wasser, weshalb hier die Produktausfällung besonders gut zu beobachten ist. Der Nachteil dieser Methode ist jedoch der hohe Preis der Kalilauge, weshalb auch andere Fällungsvarianten untersucht wurden. Eine Möglichkeit ist die Ausfällung mit Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>), eine andere mit Calciumhydroxid (Ca(OH)<sub>2</sub>).

#### a) Fällung mit Calciumcarbonat

Bei der Fällung mit Calciumcarbonat entsteht CO<sub>2</sub>, was zum starken Schäumen bei der Zugabe des Carbonats führt. Zudem ist Calciumcarbonat eine schwache Base, weshalb entsprechend mehr zugegeben werden muss. Bei der Produktausfällung aus der Raffinatlösung mit Calciumcarbonat entsteht ein Produkt mit der in Tabelle 5.85 angegebenen Zusammensetzung.

**Tabelle 5.85** Zusammensetzung des Produktes bei der Ausfällung mit  $\text{CaCO}_3$ , pH 5,5

	<b>P<sub>ges</sub></b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>K</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
c [g/kg]	114	210	4,1	1,2	58,1	2,33	0,72
	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	
c [mg/kg]	1	32	<0,65	10	10	4,9	

Mit den in Tabelle 5.85 gezeigten Ergebnissen kann bewiesen werden, dass der Gehalt an  $\text{P}_{\text{ges}}$  unabhängig von der Art des Fällungsmittels ist, und der pH-Wert der entscheidende Einflussfaktor ist. Der Gehalt an Kalium ist deutlich geringer, da kein Kaliumhydroxid zugegeben wurde. Die Konzentrationen der übrigen Elemente sind dagegen ähnlich, da die Gehalte der meisten Metalle abhängig sind von der effizienten Abreicherung durch die Extraktion sowie dem pH-Wert der Fällung.

#### b) Fällung mit Calciumhydroxid

Für eine technische Umsetzung des Verfahrens wurde letztlich eine Fällung des Produktes mit Calciumhydroxid vorgesehen. Calciumhydroxid ist eine starke Base, weshalb sich das Verfahren einfach durchführen lässt. Calciumhydroxid kann sowohl in fester Form als auch als Aufschlämmung in Wasser, der sogenannten Kalkmilch, zugegeben werden. Die Produktzusammensetzung ist in Tabelle 5.86 dargestellt, die Fällung erfolgte bei pH 4,5.

**Tabelle 5.86** Zusammensetzung des Produktes bei der Ausfällung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , pH 4,5

	<b>P<sub>ges</sub></b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>K</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
c [g/kg]	107	197	4,43	3,15	52,4	2,59	0,53
	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Hg</b>
c [mg/kg]	<0,65	22	11	25	15	13	0,32

#### Chemikalienverbrauch bei der pH-Wert-Anhebung

##### a) $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und KOH

Zur besseren Vergleichbarkeit und für die Auslegung des technischen Verfahrens wurde die Menge an Kalilauge ermittelt, die bezogen auf 100 kg Asche eingesetzt werden muss. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 5.87.

**Tabelle 5.87 Menge Kalilauge für die Einstellung verschiedener pH-Werte, bezogen auf 100 kg Asche**

	pH 1	pH 2	pH 3,5	pH 4,5	pH 5,5	pH 8	pH 11
V(5M KOH) [l]	83	122	131	142	153	182	227

b)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Calciumhydroxid wurde in fester Form der Raffinatlösung zugegeben. Umgerechnet auf 100 kg Asche wurden die in Tabelle 5.88 gezeigten Mengen verbraucht.

**Tabelle 5.88 Verbrauch an Calciumhydroxid zur Einstellung des pH-Wertes, bezogen auf 100 kg Asche**

	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4,5	pH 5,5	pH 8	pH 9
[kg]	14,7	22,5	23,9	26,7	28	31,6	33,5

### **Zusammenfassung Produktfällung**

Im Rahmen des Projektes wurden drei verschiedene Produkte hergestellt, deren Zusammensetzungen in Tabelle 5.89 dargestellt sind. Der entscheidende Parameter bei der Ausfällung der Produkte ist der pH-Wert. Bei sehr niedrigem pH-Wert fallen Produkte aus, die einen hohen Aluminiumanteil, zugleich aber auch hohe Gehalte an  $P_{\text{ges}}$  aufweisen. Bei einem pH-Wert von 4,5 ist nahezu der gesamte in der Raffinatlösung enthaltene Phosphor ausgefallen. Da jedoch Aluminium nicht durch Solventextraktion nennenswert abgereichert werden kann, findet sich dieses dann fast vollständig im Produkt wieder.

**Tabelle 5.89: Zusammensetzung der drei PASCH-Produkte**

		$P_{\text{ges}}$	Ca	Mg	K	Al	Fe	Mn
Produkt 1	c [g/kg]	106	222	13,5	73,9	21,1	2,34	13,7
Produkt 2	c [g/kg]	113	122	5,4	66,4	48,9	1,23	2,74
Produkt 3	c [g/kg]	61,6	126	4,7	n.b.	16	0,72	n.b.
		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg
Produkt 1	c [mg/kg]	<5	25	25	11	26	28	0,019
Produkt 2	c [mg/kg]	<0,65	11	58	<0,65	17	148	<0,1
Produkt 3	c [mg/kg]	<0,65	9	426	<0,65	24	<0,65	1
DüMV	c [mg/kg]			-	80	150	-	1



Angegeben sind ebenfalls die Grenzwerte der Düngemittelverordnung (DüMV, 2008). Bei Phosphatgehalten ab 5%  $P_2O_5$  beträgt der Grenzwert für Cadmium 50 mg Cd/kg  $P_2O_5$  und wird somit eingehalten. Chrom wird nur für  $Cr^{VI}$  reglementiert, das nicht nachgewiesen wurde.

Für die Fällung ist die Kombination von  $CaCl_2$  und KOH gegenüber  $CaCO_3$  sehr gut geeignet, da das zugegebene  $CaCl_2$  sehr leicht löslich ist, KOH eine starke Base darstellt und kein  $CO_2$  freigesetzt wird. Ein wesentlicher Nachteil sind jedoch die hohen resultierenden Kosten. Deshalb wird die Auslegung des technischen Verfahrens (Kapitel 8) auf der Basis des Einsatzes von Calciumhydroxid durchgeführt.

## 5.4 Zusammenfassung

Die mit dem Verfahren erzeugbaren Produkte halten die rechtlichen Vorgaben der Düngemittelverordnung hinsichtlich metallischer Verunreinigungen ein. Bei Verwendung des entwickelten Verfahrens lassen sich primäre Phosphaterzressourcen einsparen, so dass Nachhaltigkeitsaspekte ebenfalls berücksichtigt sind.

- Für die Laugung konnte ein Verfahren entwickelt werden, dass es ermöglicht, den größten Teil des in der Klärschlammasche enthaltenen Phosphors in Lösung zu bringen. Dabei konnten Laugungsausbeuten von ungefähr 90% erreicht werden.
- Durch die sich anschließende Solventextraktion der Metalle können Eisen, Cadmium, Kupfer, Blei und Zink effizient abgetrennt werden. Bei den Versuchen im halbtechnischen Maßstab hat sich gezeigt, dass für die Metallabtrennung eine Extraktion im Mixer-Settler mit zwei Extraktionsstufen deutlich besser geeignet ist als eine Extraktionskolonne. Eine Abtrennung von Aluminium ist auf diese Weise jedoch nicht möglich.
- Bei der anschließenden Produktfällung kann Aluminium abgetrennt werden, in dem es bei pH 2 als Aluminiumphosphat ausgefällt wird. Dadurch wird jedoch ein beträchtlicher Teil des Phosphats bereits ausgefällt, so dass die Ausbeute und die Gehalte an  $P_{ges}$  im Zielprodukt sinken, welches dann bei maximal pH 5,5 ausgefällt wird. Insofern ist diese Variante nur bei sehr hohen Aluminiumgehalten zu empfehlen, die ansonsten als Produktverunreinigung nicht mehr tolerierbar wären.

In den halbtechnischen Versuchen konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, auch im größeren Maßstab verschiedene Phosphatdünger herzustellen. Diese sind zwar nicht gut wasserlöslich, jedoch konnte in ersten Versuchen des Instituts für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement in Gießen (Verbundprojekt „PhoBe“) gezeigt werden, dass die in den Produkten enthaltenen Nährstoffe von den Pflanzen aufgenommen werden können. Dabei konnte z.B. bei der Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphors mit Calcium-Acetat-Lactat-Lösung eine dem Tripelsuperphosphat ähnliche Wirkung für ein PASCH-

Produkt festgestellt werden. Bei den im Rahmen dieses Projektes hergestellten Produkten handelt es sich um Mischungen primärer, sekundärer und tertiärer Phosphate, da die Ausfällung durch Erhöhen des pH-Wertes vom sauren Bereich (pH 0) auf den gewünschten pH-Wert erreicht wird. Bei niedrigen pH-Werten wird zunächst Dihydrogenphosphat (primäres Calciumphosphat) ausgefällt, bei weiterer pH-Wert-Anhebung Hydrogenphosphat (sekundäres Calciumphosphat). Erst bei hohen pH-Werten (basischer Bereich) fällt das tertiäre Calciumphosphat aus (HOLLEMANN und WIBERG, 1985).

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Rückextraktion der Metalle aus der organischen Phase erfolgreich durchgeführt werden kann. Die in den Versuchen im Labormaßstab und im Technikum erzielten Ergebnisse bilden die Basis für die Auslegung des Verfahrens (Kapitel 8). In Tabelle 5.89 sind die wichtigsten Versuchsziele und die erzielten Ergebnisse noch einmal zusammengefasst.

## 5.5 Literatur (zitierte und verwendete)

- ADAM, C., KLEY, G., SIMON, F.G., LEHMANN, A. (2007): Recovery of nutrients from sewage sludge - results of the European research-project SUSAN. In: FILIBELI, A., SANIN, F. D., AYOL, A., SANIN, S. L. (Hrsg.): Facing Sludge Diversities: Challenges, Risks and Opportunities. S. 289-296, IWA-Congress 28.-30. März 2007, Antalya, Türkei, ISBN 978-975-441-238-3
- ADAM, C., VOGEL, C., WELLENDORF, S., SCHICK, J., KRATZ, S., SCHNUG, E. (2009): Phosphorus recovery by thermo-chemical treatment of sewage sludge ash – results of the European FP6-project SUSAN. In: ASHLEY, K., MAVINIC, D., KOCH, F. (Hrsg.): International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams, 10.-13. Mai 2009, Vancouver, Kanada. IWA-Publishing London, New York, S. 159-167, ISBN 978-184-339-232-3
- ARBEITSGRUPPE PHOSPHORRÜCKGEWINNUNG (2003): Phosphorrückgewinnung. KA-Abwasser, Abfall, 50 (6), S. 805-814.
- BECKER, P. (1989): Phosphates and Phosphoric Acid (Vol. 6: Raw Materials, Technology and Economics of the Wet Process, Second Edition), Strasbourg
- CORNEL, P. (2002): Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammaschen. Geo-Wassertechnologie. 1 (3), S. 102-114.
- CORNEL, P., JARDIN, N., SCHAUM, C. (2004): Möglichkeiten einer Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche. GWF – Wasser, Abwasser 145 (9), S. 627-632.
- CUER, J.P., CENTRE RESEARCH LYON (1980): Proceedings; 2. Intl Congress Phosphorus Compounds; S. 529
- DARMSTÄDTER SEMINAR ABWASSERTECHNIK (2005): Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Technische Universität Darmstadt, Institut Wasserversorgung und Grundwässerschutz
- DAVISTER (1981), Société de Prayon: Chem Age India, 32(12); S. 1069
- GONZALEZ, J.J. (2005): Analytical phosphorus fractionation in sewage sludge and sediment samples. Anal Bioanal Chem. 381, S. 873-878.
- HOLLEMANN, A.F., WIBERG, N. (1985): Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Verlag de Gruyter, 91.-100. Auflage, S.1145
- HUWYLER, S. (1985): EIR-Report (C) Nr. 1: Uranium Recovery from Phosphates and Phosphoric Acid. 3rd Edition, CH-5303 Würenlingen
- KLEY, G., KÖCHER P., BRENNEIS, R. (2003), Möglichkeiten zur Gewinnung von Phosphor-Düngemitteln aus Klärschlamm-, Tiermehl- und ähnlichen Aschen durch thermochemische Behandlung. Symposium Umweltbundesamt und RWTH.
- LEVLIN, E. (o.J.): Recovery of phosphate from sewage sludge and separation of metals by ion exchange. Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- MONTAG, D., PINNEKAMP, J., DITTRICH, C., HEIL, G. (2005): Wertstoffe zurückgewinnen - Phosphor aus Klärschlammaschen. wwt – Wasserwirtschaft Wassertechnik 10/2005, Seite S27 - S32.
- RYDBERG, J., COX, M., MUSIKAS, C. (2004): Solvent Extraction Principles and Practice, Second Edition
- SCHUSTER, M., RETHER, A., LEHRSTUHL FÜR ANORGANISCHE CHEMIE UND ANALYTISCHE CHEMIE, ZU MÜNCHEN (Bayrischer Forschungsverbund Abfallforschung und Reststoffverwertung, Forschungsvorhaben F123 BayFORREST): Selektive Abtrennung und Rückgewinnung von Schwermetallen aus Abwässern und Prozesslösungen mit Hilfe von N-Acylthioharnstoff-modifizierten Polymeren.
- WZOREK, Z., MAREK, J., GORAZDA, K., RZEPECKI, T. (2006): Extraction of phosphorus compounds from ashes from thermal processing of sewage sludge. Journal of Loss Prevention 19, S. 39–50.

## 6 Bioleaching

### 6.1 Einleitung

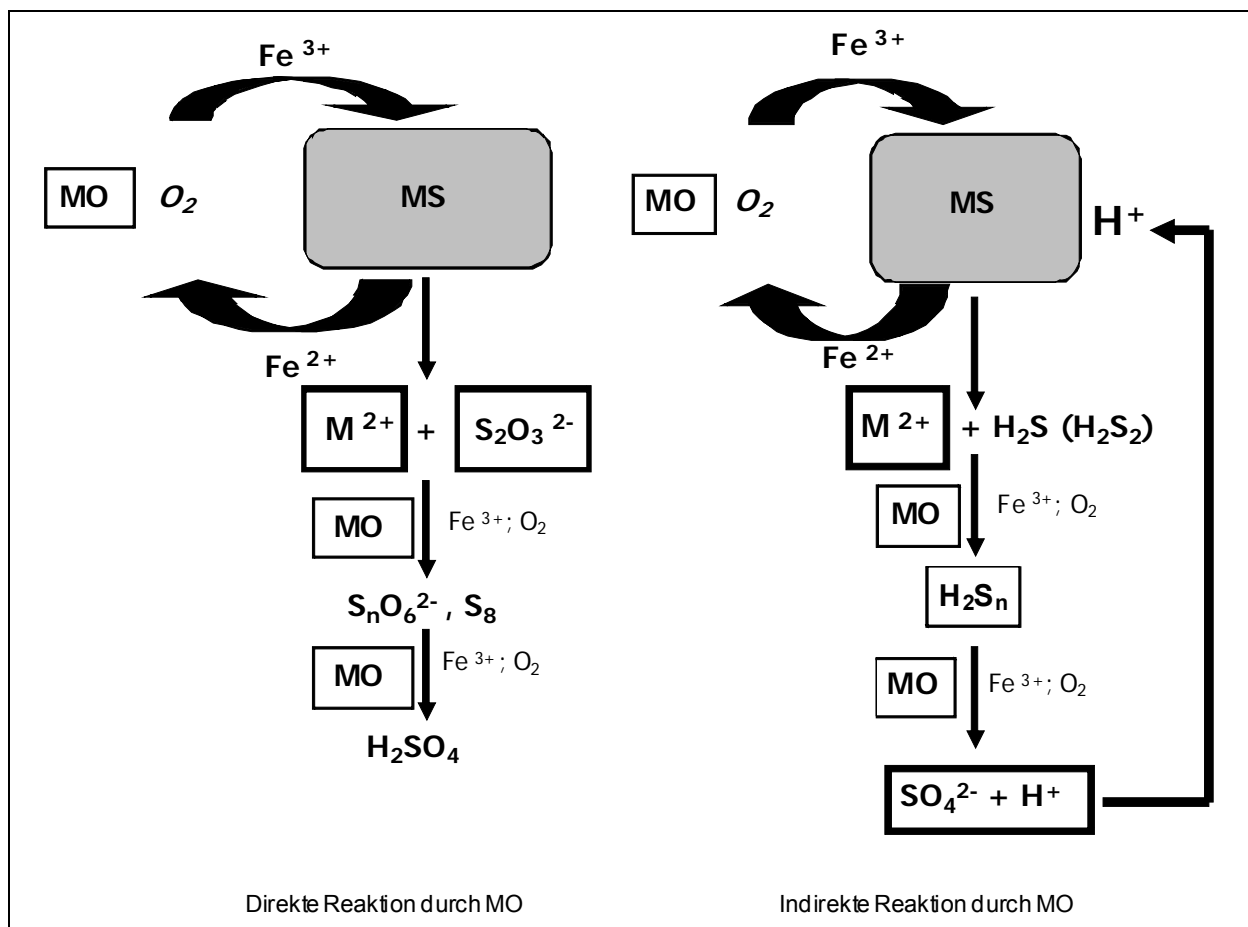
In den letzten Jahrzehnten wurden sämtliche biologische Prozesse in der Abwasser- und Klärschlammbehandlung dahingehend optimiert, dass Pflanzennährstoffe wie Stickstoff und Phosphor dem Abwasser entzogen werden. Hierbei wird Stickstoff in die Atmosphäre abgegeben und Phosphor als schwerlösliches Metallphosphat im Schlamm fixiert. Aufgrund der immer knapper werdenden globalen Phosphorreserven gibt es in den letzten Jahren Bestrebungen, biotechnologische Verfahren in Richtung Phosphorrückgewinnung zu verbessern. Dabei beziehen sich die bisher bekannten Techniken der Phosphorrückgewinnung auf phosphatangereicherten Klärschlamm. Möglichkeiten zur Rückgewinnung bietet hierbei z.B. die biologische Phosphatelimination (HEINZMANN, 2005).

In vielen Kläranlagen wird der phosphatreiche Klärschlamm der Klärschlammverbrennung zugeführt. Die verbleibende Asche ist durch hohe Konzentrationen an Phosphor charakterisiert. Die hohen Phosphorgehalte machen die Asche für eine Rückgewinnung besonders interessant (LEVLIN, 1999). Ein zusätzlicher Vorteil ist die Hygienisierung und die Zerstörung persistenter organischer Verbindungen durch den Verbrennungsprozess. Andererseits stellt die Asche eine Senke für Metalle und Schwermetalle dar. Die Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammmasche muss sich daher immer mit der Abtrennung der Schwermetalle auseinandersetzen. Die Phosphorextraktion mit Salzsäure (siehe Kapitel 5.2.1) verläuft im sauren Milieu und zieht neben der Freisetzung von Phosphat die Freisetzung von Schwermetallen aus der Asche mit sich.

Ziel der Untersuchungen dieses Kapitels ist es, das biotechnologische Verfahren der Erzlaugung mit Bakterien, genannt Bioleaching, auf die Laugung von Phosphor aus Klärschlammmasche zu übertragen. Der Einsatz des Bioleachingverfahrens zur Freisetzung von Schwermetallen aus Klärschlamm ist bereits in den Fokus der Forschung gerückt (COUILLARD und MERCIER, 1990; BLAIS et al., 1993). Ebenso der Einsatz des Bioleachings zur Dekontamination von Flugaschen (BROMBACHER et al., 1998; ISHIGAKI et al., 2005). Der Aspekt der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammmasche und Klärschlamm wurde jedoch in keinem Fall berücksichtigt. Neben der chemischen Methode zur Extraktion von Phosphor aus Klärschlammmasche könnte das Bioleaching als alternatives Rückgewinnungskonzept für Phosphor aus Klärschlammmasche betrachtet werden.

Das Bioleachingverfahren ist ein in der Erzlaugung bekanntes und angewandtes Verfahren (ROIG et al., 1997). Die technische Anwendung des Prozesses ist die Überführung von unlöslichen Kupfer-, Zink- und Uranerzen in wasserlösliche Metallsulfate, die nach Drainage durch Einengen und Fällung dem Prozess entzogen werden. Diese Anwendung soll im Arbeitspaket 4 auf die Phosphatrückgewinnung aus Klärschlammmasche übertragen werden. Der Fokus liegt hier auf der erhöhten Freisetzung von Phosphat aus der Klärschlammmasche.

Die theoretische Grundlage des Bioleachings ist die Verwertung anorganischer Elektronendonatoren, in der Hauptsache reduzierte Schwefelverbindungen bis hin zu elementarem Schwefel, die durch schwefeloxidierende Bakterien zur Energiegewinnung herangezogen werden (SILVERMAN und LUNDGREN, 1959). Bei den Bakterien handelt es sich um *Acidithiobacillus*-Arten, eine Gruppe gramnegativer, aerober, chemolithotropher Bakterien, die unter Produktion von Schwefelsäure reduzierte Metallsulfide oxidieren und Metalle in Lösung bringen. Durch die biogen produzierte Schwefelsäure geht auch Phosphor in Lösung und liegt als Phosphatanion vor. Das Leaching-Potenzial von *Acidithiobacillus* beruht auf direkt katalysierten Reaktionen und indirekt katalysierten Reaktionen gegenüber Schwermetallen (ROHWERDER et al., 2003) (Bild 6.1).



**Bild 6.1** Direkt und indirekt katalysierte Schwermetallfreisetzung durch *Acidithiobacillus*. MO: Mikroorganismen, MS: Metallsulfide. Direkte Reaktion: Links: Oxidation der Metallsulfide durch MO. Freisetzung der Schwermetalle und Thiosulfat. Oxidation von Thiosulfat zu Schwefelsäure. Rechts: Protonenangriff auf die Metallsulfide durch Schwefelsäure. Freisetzung der Schwermetalle. Oxidation der reduzierten Schwefelverbindungen zu Schwefelsäure.

Beide Reaktionen führen zu einer Freisetzung der in der Asche befindlichen Schwermetalle und des Phosphors. Daraus ergaben sich folgende Fragestellungen:

1. Kann der Bioleachingprozess bei Klärschlammasche angewandt werden? Wie verhalten sich Metalle und Phosphat?

Bisher sind keine wissenschaftlichen Erkenntnisse zur Übertragbarkeit des Bioleachings von der Erzlaugung auf die Anwendung mit phosphatreichen Klärschlammaschen bekannt. Die Konditionierung der Bakterien auf die Asche, die Wahl des Wachstumsmediums sowie die Variation in der Zusammensetzung der Nährstoffe und deren Einfluss auf das Leachingpotenzial der Bakterien wurden untersucht. Fragen nach dem zeitlichen Aufwand und der geeigneten Durchführung des Leachingprozesses (Halden-, Mietenleaching, Perkolation) wurden bearbeitet und diskutiert. Die Versuche wurden von der Analytik der Schwermetalle und des freigesetzten Phosphats begleitet, um An- bzw. Abreicherungsgrad der Asche vor und nach dem Bioleachingprozess zu ermitteln.

2. Kann ein fraktioniertes Bioleaching etabliert werden?

Die Untersuchung des Verhaltens einzelner Metalle soll Auskunft darüber geben, ob es möglich ist, bestimmte störende Metalle gezielt freizusetzen oder in der Asche festzulegen. Phosphat soll weiterhin optimal freigesetzt werden. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf den Metallen Eisen, Blei und Chrom. Eisen liegt in Klärschlammaschen in großen Mengen vor. Blei und Chrom stellen hoch toxische Dekontaminanten in der Asche dar. Besonders die verschiedenen Chromspezies (Cr(III) bzw. Cr(VI)), die aufgrund der unterschiedlichen Redoxpotenziale in der Bioleachinglösung vorliegen können, sollen quantitativ und qualitativ erfasst werden.

3. Können die Bioleachingbakterien auch im Klärschlamm eingesetzt werden? Wie liegt das Verhältnis Phosphor/Schwermetalle vor?

Da nicht alle kommunalen Klärschlämme in Monoverbrennungsanlagen entsorgt werden, wurde geprüft, ob Klärschlamm als Leachingsubstrat genutzt werden kann. Ebenso wurde untersucht, ob hierbei das Bioleaching von Schwermetallen und Phosphor das gleiche Potenzial aufweist wie ein Einsatz der Bakterien bei Klärschlammasche. Dazu wurde ein Screening der Kläranlage durchgeführt, aus der die Klärschlammasche stammt. Nach dem Screening wurde ersichtlich, welche Klärschlammfraktion für den Einsatz im Bioleachingperkolator geeignet ist.

4. Welche Möglichkeiten neben der chemischen Fällung gibt es zur Trennung von Phosphat und Schwermetallen aus der Leachinglösung?

Um einen pflanzenverfügbaren Phosphatdünger aus dem Laugungsmedium zu gewinnen, ist die Abtrennung der Schwermetalle von entscheidender Bedeutung. Neben der chemischen Aufarbeitung der Leachinglösung sollen mögliche biotechnologische Prozesse zur Rückgewinnung des Phosphats untersucht und eingesetzt werden.



## 6.2 Übertragung des Bioleachingprozesses auf die Behandlung von phosphatreichen Klärschlammaschen

### 6.2.1 Kultivierung von *Acidithiobacillus ferrooxidans* und *Acidithiobacillus thiooxidans*

Für die Durchführung der Bioleachingversuche wurden zwei Stämme der *Acidithiobacillus* Gattung bei der DSMZ (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen, Braunschweig) ausgewählt und kultiviert (*Acidithiobacillus ferrooxidans* DSM 583, *Acidithiobacillus thiooxidans* DSM 14887). Diese Bakterienpopulationen entstammen einer Miene zur Erzlaugung und sind auf das Lösen von Schwermetallen sowie auf die Produktion von Schwefelsäure konditioniert. Der Vorteil von *Acidithiobacillus* ist seine unkomplizierte Kultivierung bei Temperaturen zwischen 20 und 28°C. Weiterhin kann auf die übliche sterile Arbeitsweise der Mikrobiologie weitgehend verzichtet werden, da die niedrigen pH-Werte das Wachstum anderer Bakterien in den Kulturen verhindern.

Die von der DSMZ vorgeschlagenen Medien wurden mit diversen allgemeinen *Acidithiobacillus*-Medien verglichen. Aufgrund der bei den DSMZ-Medien fehlenden Wachstumsindikatoren und der hohen Selektivität wurde das Hauptaugenmerk auf ein allgemeines Medium gelegt. Es sollte die Eigenschaften verbinden, beiden Organismen als Kulturmedium zu dienen und in einem weiteren Schritt die Isolierung der in der Kläranlage befindlichen *Acidithiobacillus*-Spezies zu ermöglichen. Das aus drei verschiedenen Medien (Tabelle 6.1) gewählte Schwefelmedium (MS) ist ein Minimalmedium, dem elementarer Schwefel zugesetzt und bei dem auf Eisen verzichtet wurde. Das Eisenmedium versprach zunächst ein gutes Wachstum der Bakterien, stellte sich jedoch während des Leachingprozesses als problematisch heraus. Die hohen Eisenkonzentrationen wirkten sich nachteilig auf die Löslichkeit der anderen Metalle aus und störten die Phosphatbestimmung erheblich. Das Thiomedium versprach ebenfalls gutes Wachstum. Die Anreicherung bis zum gewünschten pH-Wert dauerte wegen des hohen Ausgangs-pH-Werts mit 3-4 Wochen zu lange, um eine sinnvolle Anwendung zu gewährleisten. In diesem Bericht dargestellte Leachingversuche wurden mit dem Schwefelmedium durchgeführt. Die Kontrolle über das Zellwachstum verlief über den sinkenden pH-Wert, die steigende Sulfatkonzentration sowie durch die Bestimmung der Zellzahl in der Neubauerkammer. Bei einer Zellzahl von  $10^7$  Zellen/ml und einem pH-Wert von 1,6 bis 2,0 wurde die Bakterienlösung als Bioleachingmedium eingesetzt.



**Tabelle 6.1** Zusammensetzung der getesteten *Acidithiobacillus*-Medien

Schwefel - Medium		
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	[g/l]	3,0
MgSO <sub>4</sub>	[g/l]	0,5
(NH <sub>4</sub> )SO <sub>4</sub>	[g/l]	3,0
CaCl <sub>2</sub>	[g/l]	0,2
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	[g/l]	2,0
Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	[g/l]	5,0
S <sub>8</sub>	[g/l]	5,0
pH-Wert (mit Schwefelsäure)		4,4-4,7

Thiomedium		
Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	[g/l]	10,0
MgSO <sub>4</sub>	[g/l]	0,8
NH <sub>4</sub> Cl	[g/l]	0,4
CaCl <sub>2</sub>	[g/l]	0,05
S <sub>8</sub>	[g/l]	5,0
EDTA-Spurenelementlsg.		1 ml
pH-Wert		6,6-7,2

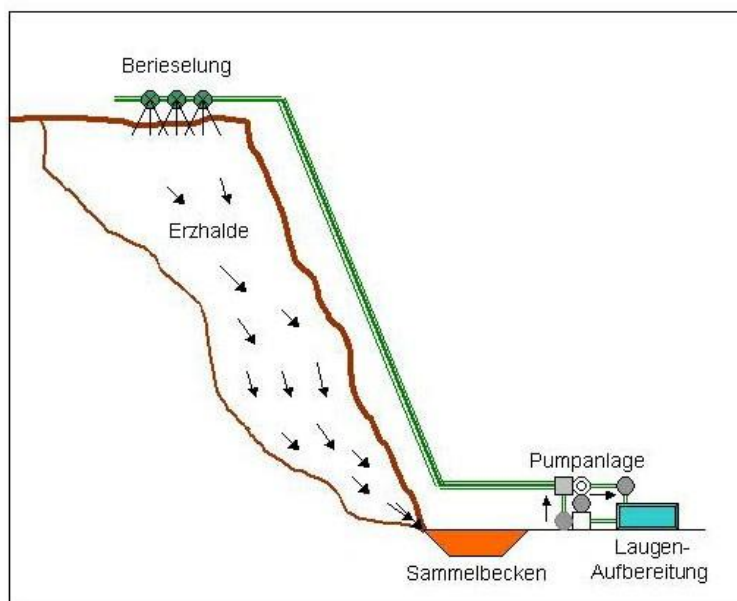
Eisensulfat-Medium		
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	[g/l]	0,4
MgSO <sub>4</sub>	[g/l]	0,4
(NH <sub>4</sub> )SO <sub>4</sub>	[g/l]	0,4
FeSO <sub>4</sub> x 7H <sub>2</sub> O	[g/l]	33,3
0,1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		1000 ml
pH-Wert		1,4

## 6.2.2 Einfluss organischer Elektronenakzeptoren auf das Wachstum und Leachingpotenzial der Bakterien

Die gewählten Acidithiobacillen sind obligat chemolithotroph und autotroph, so dass sie auf CO<sub>2</sub>-Fixierung angewiesen sind. Es wurde geprüft, ob die Zugabe organischer Elektronendonatoren (hier: Pepton, Aceton) im Vergleich zu anorganischen (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) Elektronendonatoren Einfluss auf das Wachstum und das Leachingpotenzial der Bakterien hat. Es stellte sich heraus, dass das Wachstum von *Acidithiobacillus ferrooxidans*, wie *Acidithiobacillus thiooxidans* durch die Zugabe organischer Elektronendonatoren nachhaltig geschädigt wird. In der nicht sterilen Reinkultur wurden beide Ansätze durch organotrophe, schnellwachsende Bakterien besiedelt und die langsam wachsenden Acidithiobacillen unterdrückt. Daher wurde dem Schwefelmedium neben der Belüftung anorganisches Natriumcarbonat als zusätzliche CO<sub>2</sub>-Quelle zugesetzt.

## 6.2.3 Etablierung des Bioleachingperkolators im Labormaßstab

Zur technischen Übertragung des Bioleachingprozesses aus der Erzlaugung auf die Klärschlammmasche wurde in Anlehnung an das Prinzip des Haldenleachings (Bild 6.2) ein Bioleachingreaktor im Labormaßstab entwickelt. Beim Haldenleaching wird die Bakteriensuspension mittels Berieselungsanlage auf die Halde aufgebracht. Die Bioleachinglösung durchdringt die Erzhalde und löst die Metalle. In einem Sammelbecken wird die angereicherte Laugungslösung aufgefangen. Dieser Kreislauf wird einige Male wiederholt, bis die Metallkonzentrationen in der perkolierenden Lauge für eine Aufbereitung lohnenswert sind.



**Bild 6.2** Haldenleaching in der mikrobiellen Erzlaugung

Der im Labormaßstab entwickelte Bioleachingreaktor nutzt ebenfalls das Prinzip der Perkolation des Feststoffs (Bild 6.3). Die Halde wird durch einen Lysimeteransatz ersetzt. Im Lysimeter liegt die Asche auf einer Glasfritte. Die Asche wird kontinuierlich mit der Bakterienlösung berieselt und wieder im Kulturgefäß aufgefangen. Die Bakterienlösung befindet sich im Kultivierungsgefäß und wird in das Lysimeter gepumpt. Am Ablauf des Lysimeters werden Proben zur Analyse der Laugungslösung sowie zur Bestimmung des Phosphatgehalts der Laugungslösung genommen.



**Bild 6.3** Bioleachingreaktor im Labormaßstab. Perkolator mit permeabler Glasfritte und Asche. Bakterienlösung befindet sich im belüfteten Reaktor (Fließrichtung roter Pfeil).

Durch die kontinuierliche Berieselung der Asche mit Bakterienlösung haben die Bakterien die Möglichkeit, auf der Asche einen Biofilm zu bilden und die Metalle und Phosphor als Phosphat in Lösung zu bringen. Die Dauer der Bioleachingversuche lag zwischen 4 und 10 Tagen.

## 6.3 Fraktioniertes Bioleaching der Klärschlammasche

### 6.3.1 Material und Methoden

#### 6.3.1.1 Leachingverhalten der Klärschlammasche

Nach der Entwicklung des Bioleachingreaktors wurden erste Bioleachingversuche mit Klärschlammasche durchgeführt. Zunächst wurde das Verhalten der Asche bei einem Leaching untersucht. Die Asche wurde auf die Glasfritte aufgebracht und mit reinem Schwefelmedium geleacht. Dadurch wurde festgestellt, ob die Asche während des Leachingversuchs verbackt und zusätzliches Füllmaterial zur Gewährleistung einer guten Perkolation zugegeben werden muss. Grundsätzlich wurde überprüft, ob und wie viel Phosphat und Sulfat aus der Asche gelöst werden, wenn keine Bakterien in der Lösung vorliegen.

#### 6.3.1.2 Fraktioniertes Bioleaching von Klärschlammasche

Nach der Aufklärung über das Leachingverhalten der Klärschlammasche wurden Versuche zum fraktionierten Bioleaching der Klärschlammasche mit Bakterienlösung durchgeführt. Die Kontrolle über das Zellwachstum verlief über den sinkenden pH-Wert, die steigende Sulfatkonzentration sowie durch die Bestimmung der Zellzahl in der Neubauerkammer. Bei einer Zellzahl von  $10^7$  Zellen/ml und einem pH-Wert von 1,6 bis 2,0 wurde die Bakterienlösung als Bioleaching-Medium eingesetzt. Zunächst wurde das Bioleaching mit der Bakterienkultur in eisenhaltigem Medium (siehe Kapitel 6.2.1) im Vergleich zum Bioleaching mit Schwefelmedium durchgeführt. Hierbei sollte sich zeigen, welches Medium das größte Leachingpotenzial aufweist. Das dritte Medium (siehe Kapitel 6.2.1) wurde wegen der schlechten Kultivierbarkeit der Bakterien nicht in den Leachingprozess einbezogen, da der Prozesszeitraum pro Ansatz 4 bis 6 Wochen in Anspruch genommen hätte und als unzulänglich betrachtet wurde.

Vor Einsatz der Asche in den Bioleachingperkolator wurden die Metall- und Phosphorgehalte der Klärschlammasche mittels ICP-MS (Induced Coupled Plasma Mass Spectrometry, Perkin Elmer) bestimmt (Tabelle 6.2). Dann wurden 5 g Klärschlammasche im Bioleachingperkolator mit 350 ml Leachingmedium perkoliert. Das Bioleaching wurde 4 bis 10 Tage durchgeführt, die Probenahme des Mediums erfolgte alle 24 Stunden. Der ansteigende Metallgehalt im Leachingmedium während des Bioleachings wurde mit ICP-MS, der Phosphatgehalt mittels Ionenchromatographie bestimmt. Zur ionenchromatographischen Bestimmung des Phosphat- und Sulfatgehalts wurde der Ionenchromatograph ICS 3000 der Firma Dionex angeschafft. Die Anschaffung des neuen Ionenchromatographen ermöglichte eine schnelle und präzise Messung der Anionen, sowie die Speziestrennung von Chrom(III) und Chrom(VI). Die Bestimmung von Sulfat wurde nach DIN 38405 durchgeführt. Zur Messung der hohen Phosphatgehalte bei niedrigem pH-Wert und hohen Sulfat-

konzentrationen musste eine Probenvorbereitung zur selektiven Entfernung von Sulfat entwickelt und durchgeführt werden. Durch die Variation bekannter ionenchromatographischer Nachweismethoden zur Bestimmung von Phosphat bei hohen Sulfatkonzentrationen konnte eine Methode entwickelt werden, die eine gute Trennung und somit eine qualitative wie quantitative Analyse des Phosphats als ortho-Phosphat möglich machte. Nach Beendigung des Bioleachings wurde die abgereicherte Klärschlammasche getrocknet und in der ICP-MS auf den verbliebenen Gehalt von Schwermetallen und Phosphor analysiert.

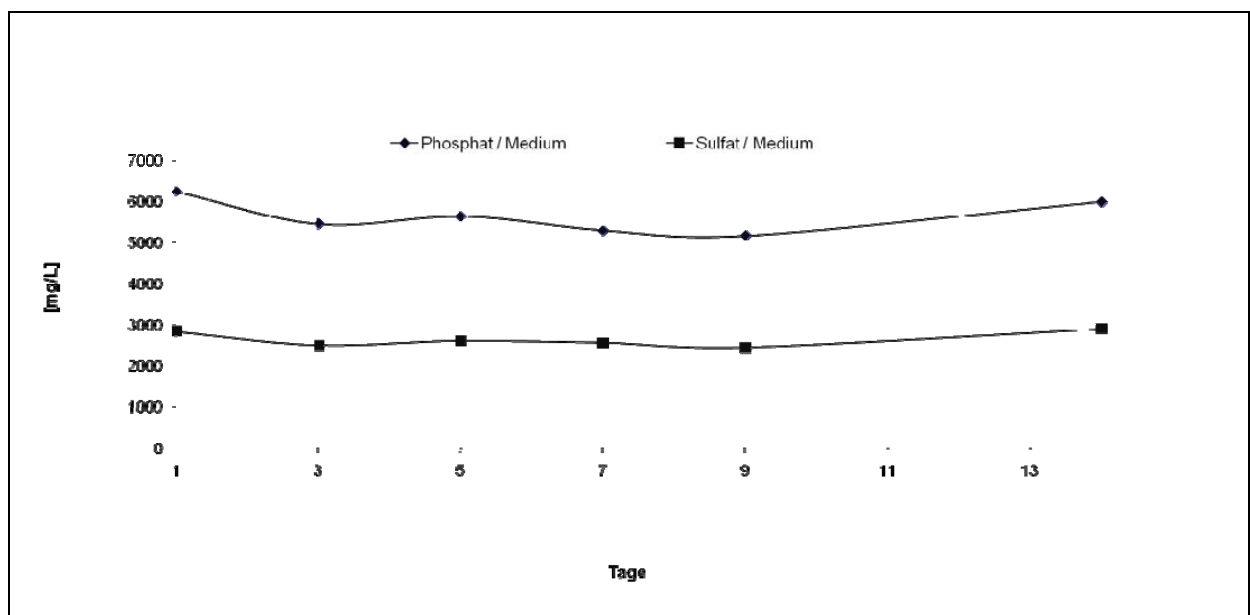
**Tabelle 6.2 Metallgehalte der Klärschlammasche vor Bioleaching**

Metallkonzentrationen	g/kg
Al	53,31
As	0,04
Ca	87,51
Cd	0,00
Co	0,02
Cr	0,25
Cu	0,58
Fe	118,21
Mg	12,53
Mn	8,17
P	73,28
Pb	0,24
Zn	2,75

## 6.3.2 Ergebnisse

### 6.3.2.1 Bioleaching mit Schwefelmedium

Bei den Leachingversuchen mit reinem Schwefelmedium zeigte die Asche ein gutes Leachingverhalten. Sie blieb während des Leachings (hier 13 Tage) gut perkulierbar. Durch die Glasfritte verblieb die Asche getrennt von der mit Phosphat angereicherten Lösung. Lediglich die Fraktion mit der kleinsten Korngröße fand sich im Kulturgefäß wieder. Die Gehalte an Phosphat und Sulfat änderten sich über den Leachingzeitraum nicht signifikant (Bild 6.4). Dies bedeutet, dass eine Kontrolle des Sulfatgehalts Auskunft über die Aktivität der Bakterien liefert und kein Sulfat aus der Asche herausgelöst wird. Eine Freisetzung von Phosphat aus der Asche kann ohne Einsatz der Leachingbakterien ausgeschlossen werden.

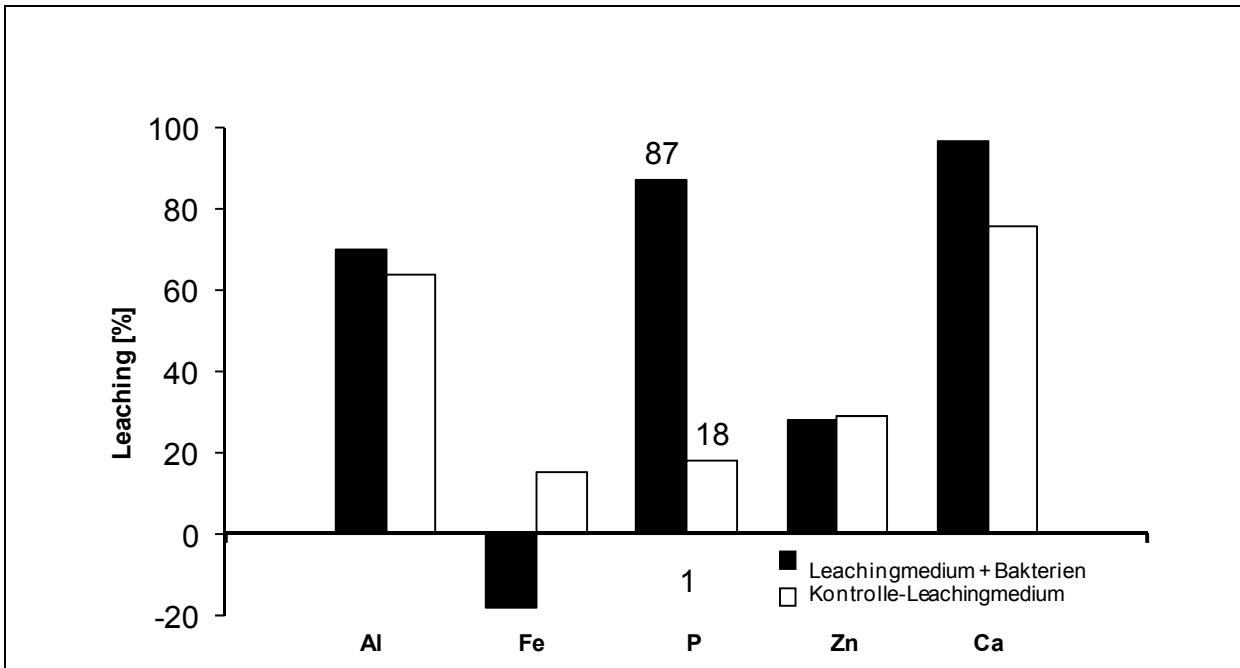


**Bild 6.4** Leaching der Klärschlammasche mit Schwefelmedium in einem Zeitraum von 14 Tagen

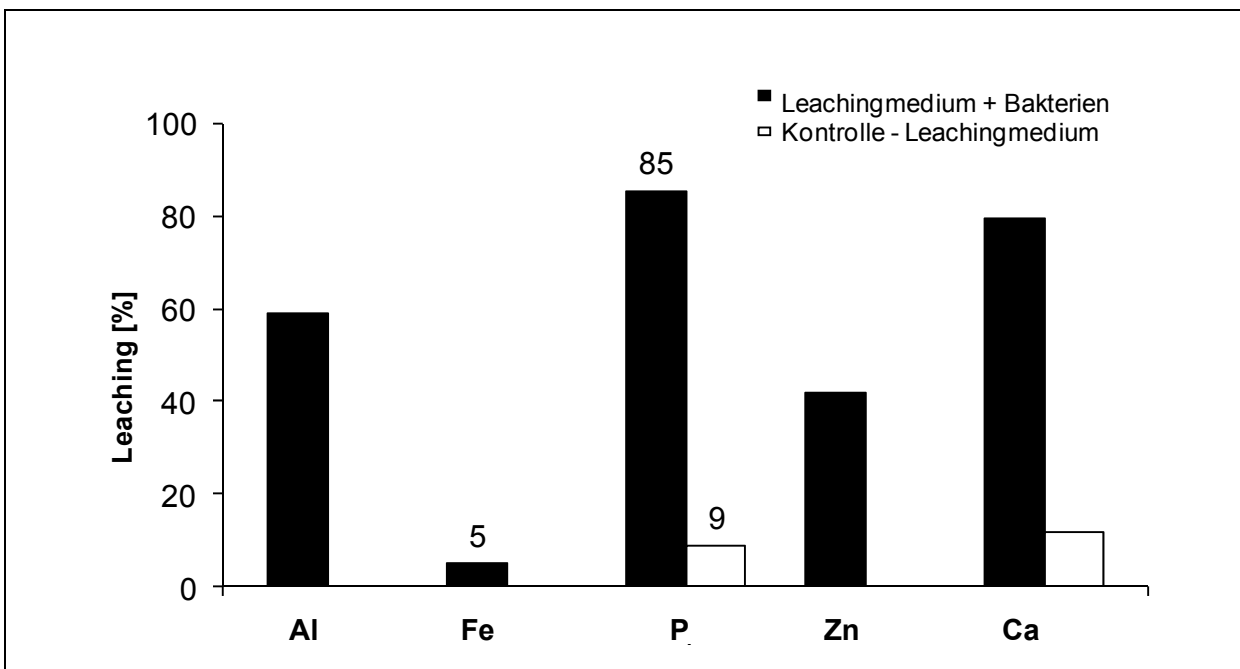
### 6.3.2.2 Bioleachingversuche zum Vergleich von eisenhaltigem Medium mit schwefelhaltigem Medium

Die ersten Versuche mit den beiden unterschiedlichen Medien zeigten, dass sich das Bioleachingverfahren von der Erzlaugung auf das Laugen der Klärschlammasche übertragen lässt. Die beiden Bakterienlösungen (Bild 6.5 und Bild 6.6) weisen ein ähnlich gutes Leachingpotenzial für Phosphat auf (eisenhaltiges Medium: 87%, Schwefelmedium: 85%). Auch die Metalle werden in denselben Größenordnungen aus der Asche freigesetzt. Unterschiede bestehen im Eisengehalt der Lösungen. Da das erste Medium einen Eisengehalt von 33,3 g/l aufweist, kommt es während des Leachingprozesses zu einer Fällung von Eisenhydroxid aus der Lösung. Dies erklärt den negativen Eisenwert der Leachingrate mit eisenhaltigem Medium. Bei hohen Eisengehalten im Medium ist eine exakte

Analytik des Eisenleachings schwierig. Beim Schwefelmedium zeigt sich eine bis zu 5%ige Freisetzung des in der Asche vorliegenden Eisens. Vergleicht man die Kontrollen mit dem Leachingpotenzial der Bakterienlösung, wird deutlich, welche Bedeutung die Mikroorganismen für die Freisetzung des Phosphats aus der Asche haben. In beiden Medien kommt es nur beim Einsatz der Mikroorganismen zu einer nennenswerten Freisetzung von Phosphat in das Leachingmedium. Die angegebenen Bioleachingraten beziehen sich auf den Ausgangsgehalt in der Klärschlammasche.



**Bild 6.5 Bioleaching mit eisenhaltigem Medium**

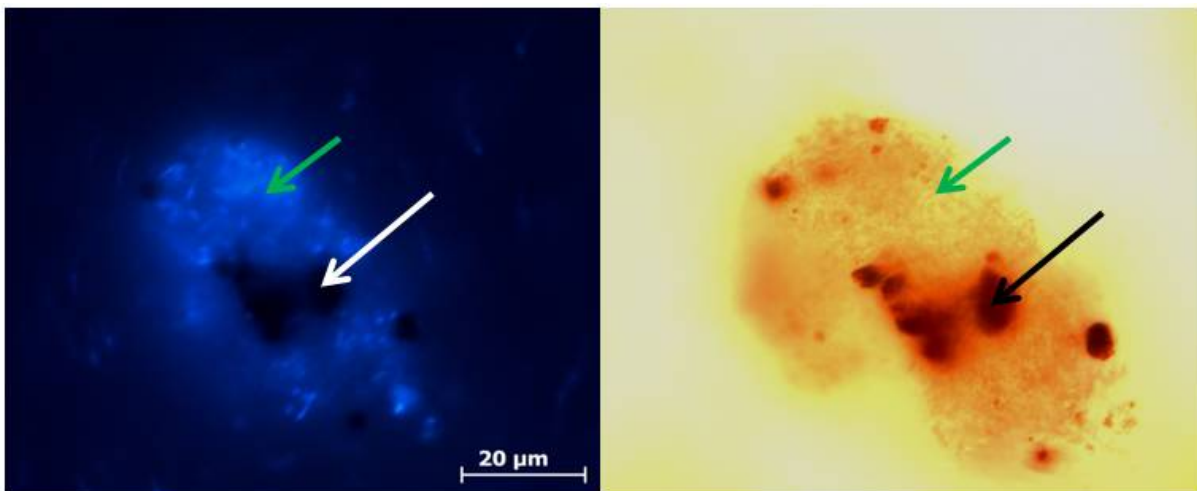


**Bild 6.6 Bioleaching mit schwefelhaltigem Medium**



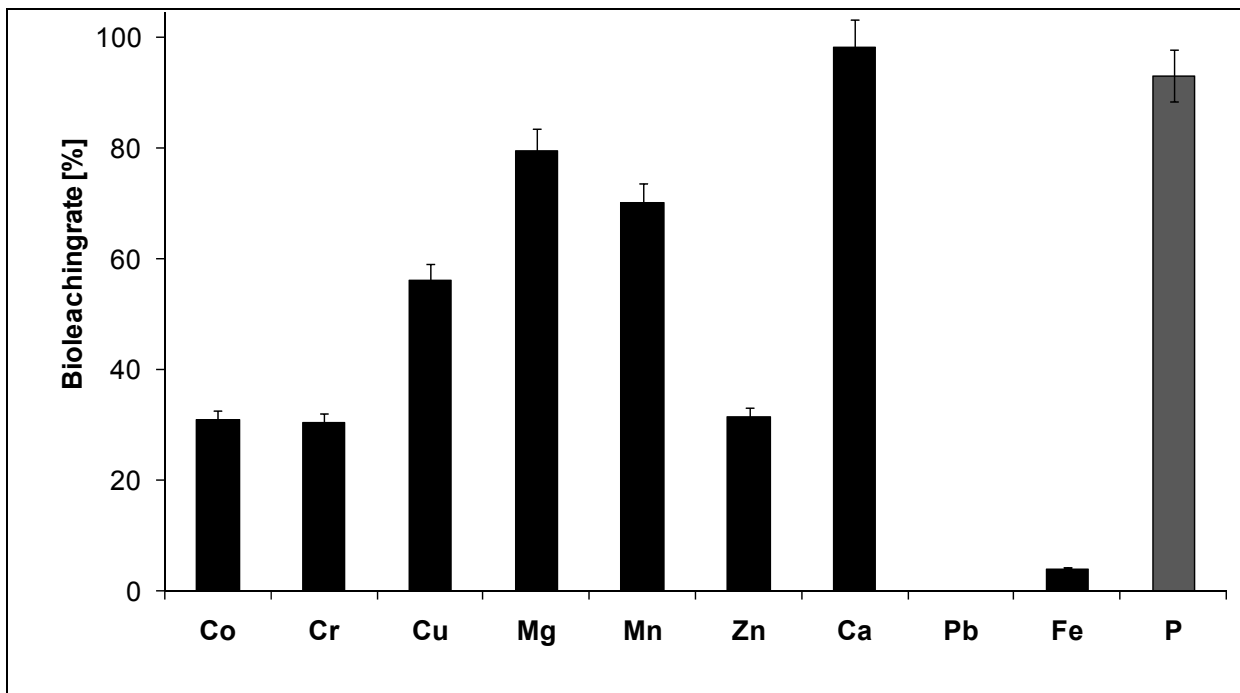
Da die beiden Medien vergleichbare Leachingpotenziale aufweisen, das Schwefelmedium jedoch eine bessere Eisenanalytik zulässt, wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen das Schwefelmedium mit Bakterien als Bioleachinglösung eingesetzt.

Während des Bioleachingprozesses kann die Bildung eines Biofilms auf der Asche beobachtet werden. Im Gegensatz zum Leaching mit reinem Medium wird die Asche von einem Biofilm überzogen und zusammengehalten. Die Perkolation wird dadurch geringfügig gestört. Durch einen Rückspülschritt (1xtäglich) wird der Biofilm gelockert und eine optimale Perkolation gewährleistet. Die Bildung des Biofilms und die Aktivität der Bakterien wurden fluoreszenzmikroskopisch überwacht. Mithilfe einer Fluoreszenzfärbung können die Bakterien im Biofilm visualisiert werden (Bild 6.7). Der eingesetzte Farbstoff DAPI emittiert bei einer Anregung von  $\lambda = 340 \text{ nm}$  blaues Licht. Auf der Abbildung wird deutlich, dass die Bakterien um den Aschepartikel einen Biofilm ausbilden.



**Bild 6.7** Links: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme des gebildeten Biofilms. Grüner Pfeil: Biofilm mit DAPI-Färbung, weißer Pfeil: Aschepartikel. Rechts: Lichtbildmikroskopie derselben Probe. Grüner Pfeil: Biofilm, schwarzer Pfeil: Aschepartikel

Die folgenden Bioleachingversuche zielten auf die Untersuchung eines möglichen fraktionierten Bioleachings. Fraktioniertes Bioleaching bedeutet, dass bestimmte Metalle entweder weitgehend in der Asche verbleiben oder verstärkt freigesetzt werden. Die eingesetzte Bakterienlösung mit Schwefelmedium bewirkte eine sehr gute Phosphat- ausbeute von bis zu 93% des P-Gehalts der Asche (Bild 6.8) nach acht Tagen. Bei der Analyse der gelösten und in der Asche verbleibenden Metalle stellte sich ein fraktioniertes Bioleaching für Eisen und Blei heraus. Eisen wird nur zu einem Anteil von 5% aus der Asche freigesetzt. Der Eisengehalt in der Asche ist mit 120 g Fe/kg Asche sehr hoch. Der Verbleib von Eisen in der Asche bietet Vorteile in der späteren Herstellung eines pflanzenverfügbaren Phosphatproduktes.



**Bild 6.8 Fraktioniertes Bioleaching von Klärschlammasche**

Die Bleikonzentrationen in der Asche liegen bei 0,25 g Pb/kg Asche und bilden zusammen mit Chrom eines der beiden toxischsten Metalle in der Asche. Durch das Bioleachingverfahren wird maximal 1% Blei aus der Asche freigesetzt. Bei der Analytik des Laugungsvorganges wurde festgestellt, dass Blei in den ersten Tagen des Leachingprozesses bis zu 20% in Lösung geht, der Bleigehalt mit steigender Konzentration der anderen Kationen jedoch wieder bis auf 1% abnimmt. Es wird vermutet, dass das Blei Fällungsreaktionen unterliegt und somit der Lösung als Feststoff entzogen wird. Der Verbleib von Blei als Feststoff in der Asche hat den Vorteil, dass die zu bearbeitende Lauge von einem der beiden toxischsten und umweltrelevantesten Metalle bereits durch das Bioleachingverfahren befreit wird und keine nachträgliche Abtrennung von Blei erfolgen muss. Versuche die Chromfreisetzung zu behindern oder zu unterdrücken führten zu keinem Erfolg. Bei der Betrachtung der verbleibenden Elemente in der Asche wird deutlich, dass eine Abreicherung der Asche zu einer Dekontamination führen kann (Tabelle 6.3). Auch hier zeigt sich der Verbleib von Eisen und Blei (in der Asche) sowie die gute Freisetzung von Phosphat. Die Hauptkomponenten des Laugungsmediums nach dem Bioleaching stellen Phosphat, Calcium und Magnesium. Diese Komponenten begünstigen die Herstellung von Dünger aus der Lösung.

**Tabelle 6.3 Metallgehalte der Asche vor und nach Bioleaching, sowie im Laugungsmedium**

Metall	Asche vor Bioleaching	Leaching-Medium	Asche nach Bioleaching
	[g/kg Asche]	[g/kg Asche]	[g/kg Asche]
Co	0,02	0,01	0,01
Cr	0,25	0,08	0,18
Cu	0,58	0,32	0,25
Mg	12,53	9,97	2,56
Mn	8,17	5,73	2,45
Zn	2,75	0,86	1,88
Ca	87,50	86,38	1,12
Pb	0,24	0,00	0,23
Fe	118,21	4,84	113,37
P	73,28	68,08	5,20

#### 6.4 Bestimmung der Chromspezies in der Laugungslösung nach Bioleaching

Durch das fraktionierte Bioleaching mit *Acidithiobacillus* konnte erreicht werden, dass das toxische Metall Blei in der Asche verbleibt. Die Freisetzung von Chrom konnte jedoch nicht vermieden werden. Chrom ist ein toxisches Metall, das eine karzinogene Wirkung hat. Gegenüber anderen Schwermetallen kann Chrom in zwei verschiedenen Oxidationsstufen in Lösung vorliegen. Als weniger toxisches Chrom (III) (Chromit) und als hochtoxisches Chrom (VI) (Chromat). Konzentrationen von 5 mg Chromat/l zeigen bereits nachweislich schädliche Wirkungen. Da die Redoxverhältnisse für das Verhältnis Chromit/Chromat entscheidend sind und die Bioleachingbakterien die Redoxverhältnisse in der Leachinglösung ändern, wurde die Bioleachinglösung auf die auftretenden Chromspezies hin untersucht.

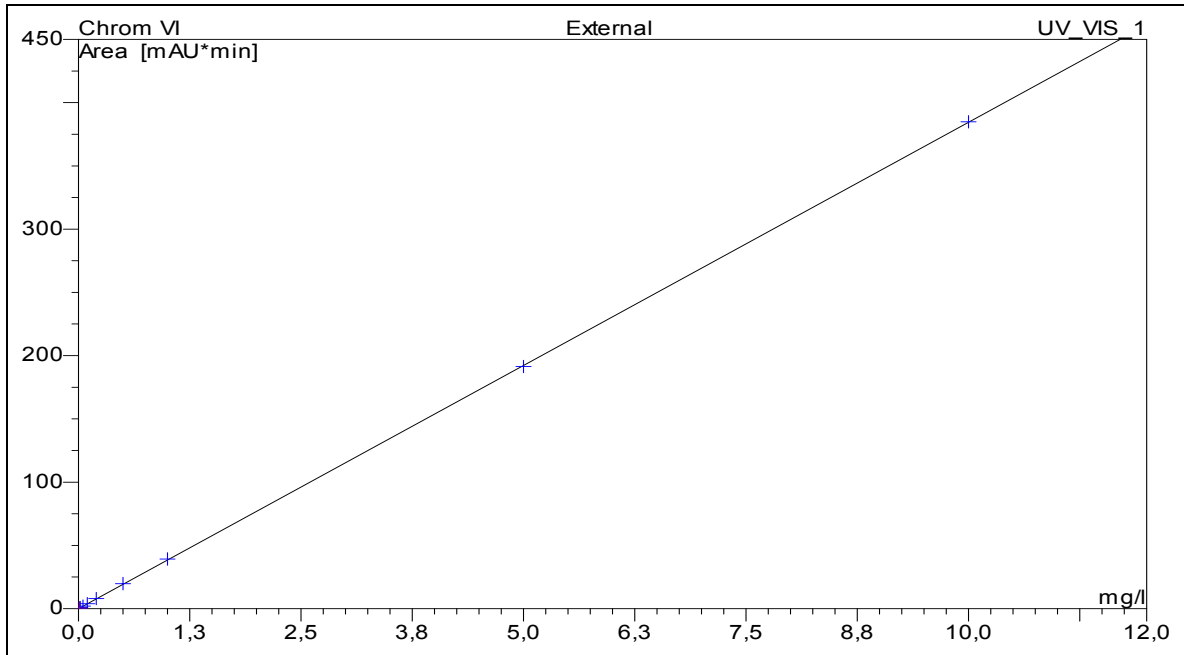
### 6.4.1 Material und Methoden

Zur Untersuchung der Chromspezies in den verbleibenden Laugungslösungen musste ein System gefunden werden, das zwischen den Oxidationsstufen der Chromverbindungen unterscheiden kann. Die Analyse mittels ICP-MS kann den Gesamtgehalt an Chrom in einer Probe bestimmen, ohne Aussagen über die Wertigkeit der Verbindung zu machen. Daher wurde zur Detektion der Chromspezies der Ionenchromatograph ICS 3000 der Firma Dionex angeschafft. Das neue Gerät erlaubt neben der Messung von Anionen (Phosphat, Sulfat) und Übergangsmetallen (Fe, Zn, Ni), auch die Speziesuntersuchung von Chrom(III) und Chrom(VI). Dabei wird Chrom(VI) über eine Säule von Chrom(III) getrennt. Über eine Nachsäulenderivatisierung wird das Chrom(VI) mit einem Detergenz versetzt. Chrom(VI) geht mit dem Detergenz eine UV-aktive Verbindung ein und kann mit UV-Licht angeregt werden. Somit war eine Detektion von Chrom(VI)-Spezies möglich. Die Nachweisgrenze lag bei 2 µg/l, die Bestimmungsgrenze bei 10 µg/l. Zunächst wurde die Methode zur Bestimmung von Chrom(VI) auf dem ICS 3000 etabliert. Der geeichte Messbereich lag zwischen 0 und 10 mg Chrom(VI)/l. Der Gesamtchromgehalt wurde mittels ICP-MS ermittelt.

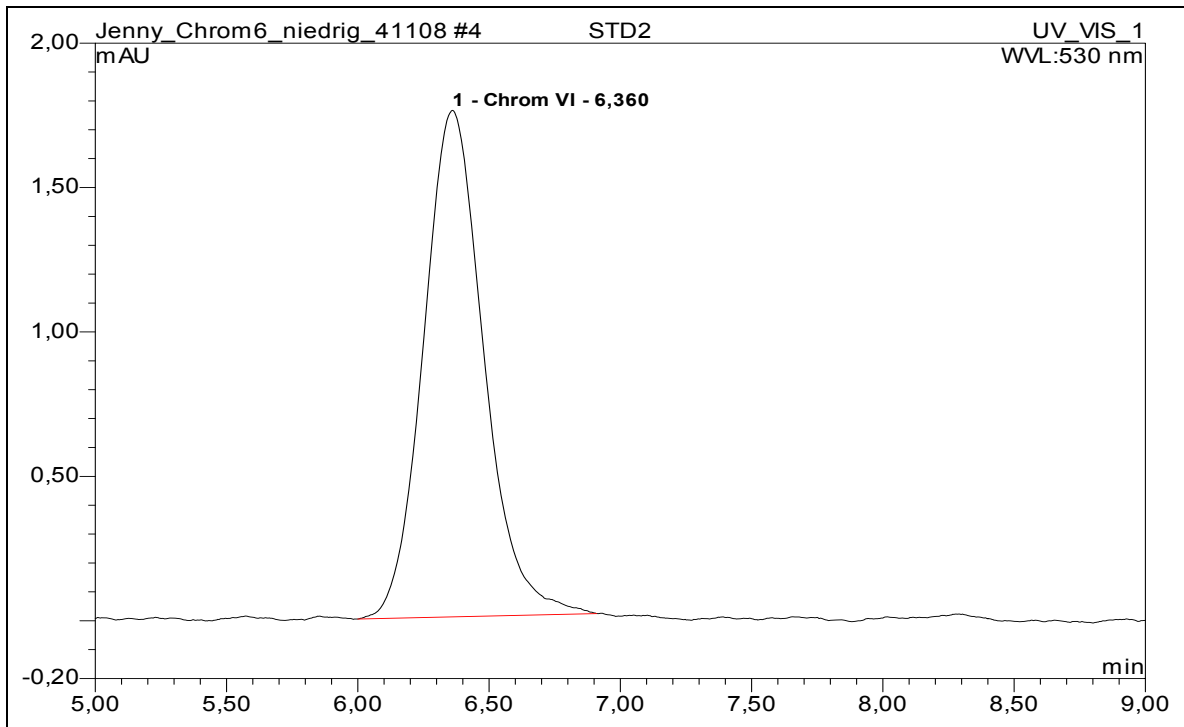
Die Versuche zur Bestimmung von Chromat wurden in Form einer Kinetik über zwei Tage aufgenommen. Zu Beginn des Bioleachingprozesses wurde von Minute 0 bis 145 alle 15 Minuten eine Probe genommen und sofort gemessen. Nachfolgend wurden zwei Proben je Tag genommen.

### 6.4.2 Ergebnisse

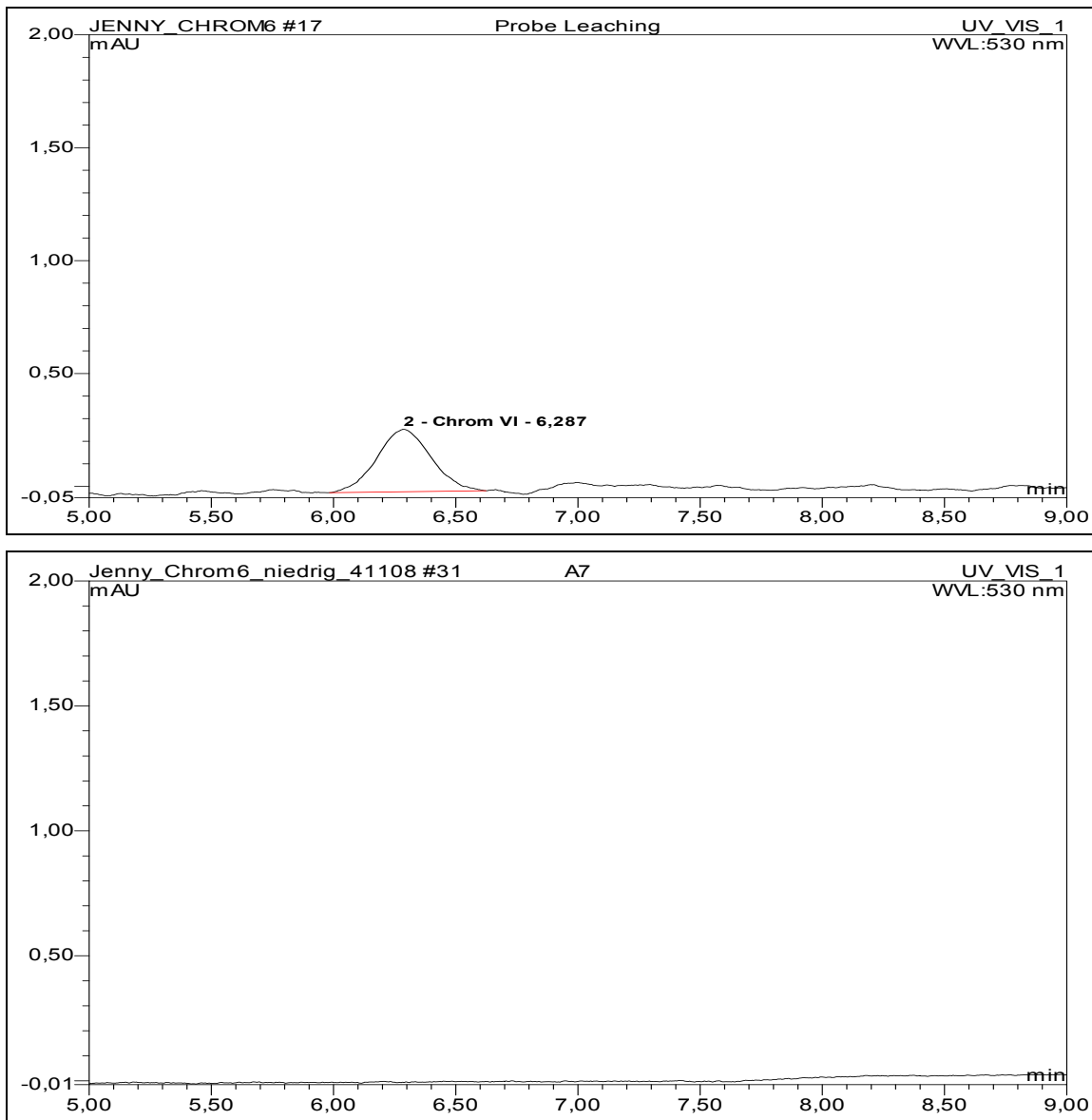
Die Etablierung der Chrom(VI)-Methode am ICS 3000 ist gelungen. Der Messbereich wurde für Chromatkonzentrationen zwischen 0 mg/l und 10 mg/l geeicht (Bild 6.9). Der Chrom(VI)-Peak bei der Messung einer Chromatstandardlösung (0,01 mg/l) hat eine Retentionszeit von 6,3 Minuten (Bild 6.10). Nachfolgend wurden die Bioleachingproben auf Chrom(VI) analysiert. Dabei zeigte sich, dass zu Beginn der Messung (0 - 45 Minuten) bereits Chrom aus der Asche freigesetzt wird, jedoch kein Chromat in der Lösung vorliegt. Von Minute 45 bis Minute 75 konnte eine Konzentration von 0,002 mg/l in den Proben festgestellt werden (Bild 6.11). Dieses Ergebnis zeigte sich in allen Versuchreihen. Der Gehalt an Chromat nahm bis zum Zeitpunkt 145 Minuten wieder auf 0 mg/l ab. Durch die Bakterienaktivität wird vermutlich das Redoxpotenzial der Lösung kurzfristig geändert, so dass Chromat in der Lösung kurz stabil bleiben kann. Nach 145 Minuten bis zum Ende der Versuchsreihen (Tag 2) konnte kein Chromat mehr nachgewiesen werden. Da die zwischenzeitlich gemessenen Konzentrationen an Chromat sehr gering sind und weit unterhalb der zulässigen Grenzwerte liegen, kann eine Gefährdung ausgeschlossen werden. Zusätzlich liegt die gesamte bestimmbare Chrommenge am Ende des Bioleachingversuches als weniger toxisches Chrom (III) vor.



**Bild 6.9 Aufnahme der Eichgeraden für Chrom(VI) von 0 mg/l - 10 mg/l**



**Bild 6.10 Chromatstandard mit einer Konzentration von 0,01 mg/l. Ret.: 6,3 min, 1,75m AU (Absorptionseinheit des Detektors)**



**Bild 6.11**    **Oben: Chrom (VI)-Gehalt der Leachinglösung nach 45 Minuten mit 0,002 mg/l.**

**Unten: An Tag 2 ist kein Chrom (VI) nachweisbar**

## 6.5 Bioleaching von Klärschlamm

### 6.5.1 Einleitung

Da nicht alle kommunalen Klärschlämme in Monoverbrennungsanlagen entsorgt werden, und um dennoch eine Phosphorrückgewinnung zu ermöglichen, wurde geprüft, ob der Einsatz des Bioleachings im Klärschlamm ein ähnliches Leachingpotenzial besitzt wie der Einsatz bei Asche. Das Potenzial wurde über die Phosphatfreisetzung im Verhältnis zur Metallfreisetzung bestimmt. Der Kläranlage, der die Klärschlammasche entstammt, wurden in jeder Reinigungsstufe Proben entnommen und das Verhältnis Phosphor/Metalle bestimmt. Die Probe, die das günstigste Metall/Phosphatverhältnis aufwies, wurde für den Einsatz im Perkolator aufgearbeitet und dem Bioleaching unterzogen. Der Schlamm enthält viele organische Verbindungen, die eventuell Einfluss auf das Wachstum und die Aktivität der lithotrophen Bakterien haben könnten. Die Ergebnisse wurden schließlich mit den Leachingraten der Klärschlammaschebehandlung verglichen.

### 6.5.2 Material und Methoden

#### 6.5.2.1 Klärschlammscreening

Zunächst wurden die einzelnen Reinigungsstufen der Kläranlage beprobt und die Proben auf ihren Metall- und Phosphorgehalt untersucht. Es wurden je vier Proben genommen von:

- Primärschlamm
- belebter Schlamm aus der Denitrifikation
- belebter Schlamm aus der Nitrifikation
- Rücklaufschlamm
- Faulschlamm

Die Metallgehalte und der Gehalt an Phosphor wurden mittels ICP-MS bestimmt. Die Ergebnisse wurden zum einen auf das Schlammvolumen ( $\mu\text{g/l}$ ) zum anderen auf den Trockenrückstand [g/kg TR] bezogen. Die Messungen und die Bestimmung des Trockengewichts wurden je Schlamm viermal wiederholt.

#### 6.5.2.2 Bioleaching des Klärschlammes

Für das Schlammleaching wurde der Schlamm über Nacht bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknet und im Mörser zerkleinert. 1,0 g getrockneter Schlamm wurde mit 400 ml Bakterienlösung in den Perkolator eingesetzt. Der Ansatz lief zehn Tage. Proben für die Bestimmung der Metalle und des Phosphats wurden alle 24 Stunden entnommen. Die Bestimmung der Metalle erfolgte mit der ICP-MS, die Bestimmung des freigesetzten Phosphats erfolgte mit dem

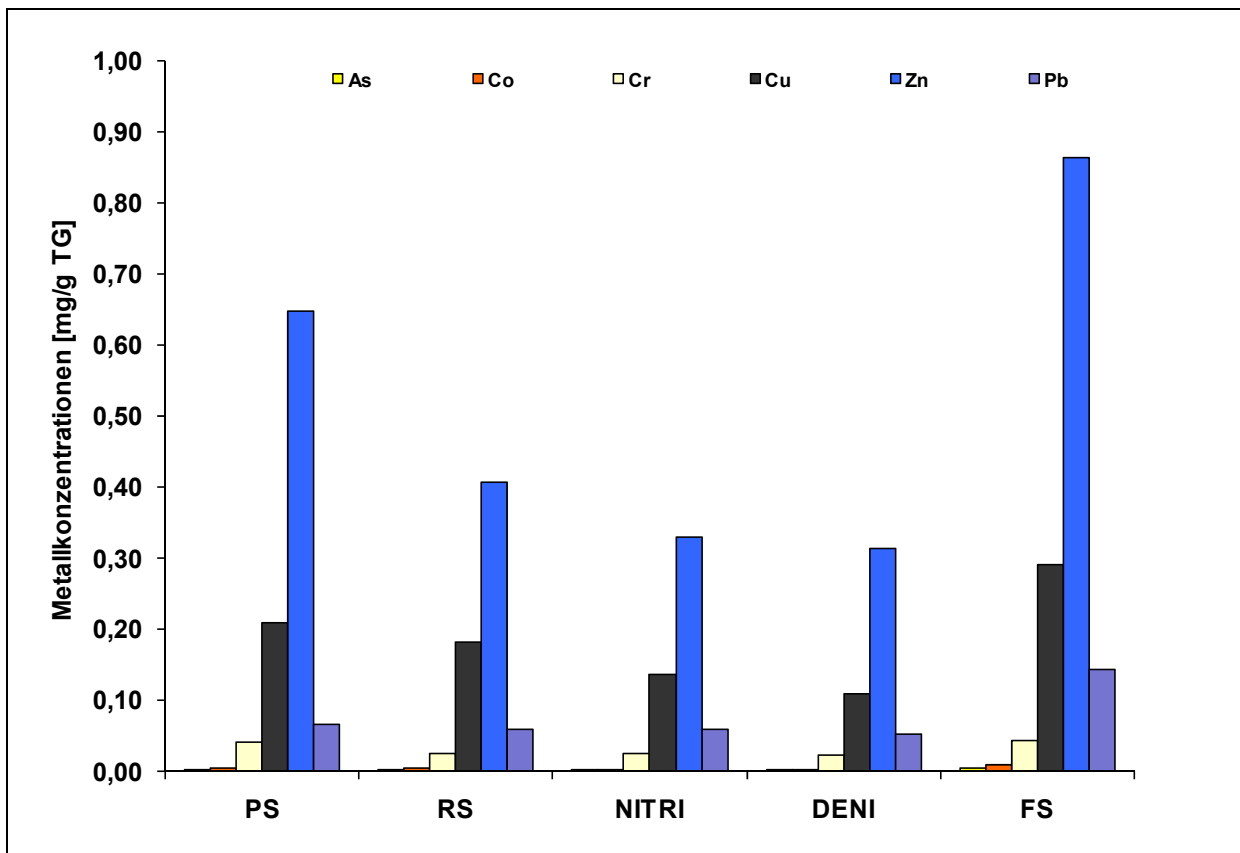


Ionenchromatographen. Der Versuch wurde in drei Parallelen angesetzt und dreimal wiederholt.

### 6.5.3 Ergebnisse

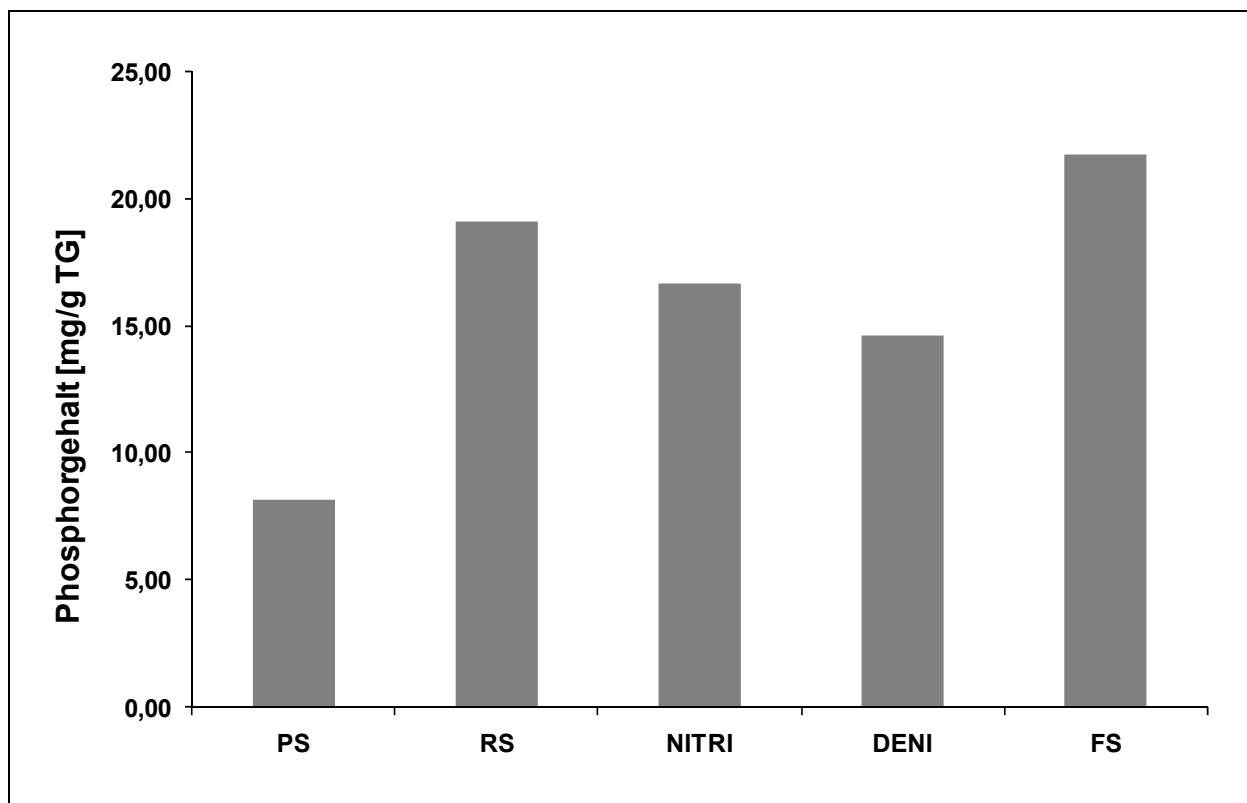
#### 6.5.3.1 Screening der Schlämme aus verschiedenen Reinigungsstufen

Beim Vergleich der Metallfrachten in den verschiedenen Schlämmen zeigen alle Schlammfraktionen ähnliche Werte der untersuchten Metalle (Bild 6.12). Unterschiede treten lediglich bei den Aluminiumwerten auf. Die höchsten Konzentrationen finden sich im Primär- und im Faulschlamm.



**Bild 6.12 Metallgehalt im Schlamm der verschiedenen Reinigungsstufen. PS: Primärschlamm, Deni: Schlamm aus Denitrifikation, Nitri: Schlamm aus Nitrifikation, RS: Rücklaufschlamm, FS: Faulschlamm**

Vergleicht man die Phosphorkonzentrationen in den einzelnen Schlämmen, wird deutlich, dass Rücklaufschlamm und Faulschlamm die höchsten Phosphorkonzentrationen aufweisen (Bild 6.13). Das Verhältnis Metalle zu Phosphor ist im Rücklaufschlamm günstiger, dennoch wurde der Faulschlamm für das Bioleaching ausgewählt. Der Grund liegt in einer eventuellen Integration des Bioleachings in den Kläranlagenbetrieb. Würde der Rücklaufschlamm einem Bioleaching unterzogen, würde dies die Denitrifikation/Nitrifikation empfindlich stören. Die Einbindung eines Bioleachings am Ende der Schlammbehandlung erscheint dagegen sinnvoller umsetzbar zu sein.



**Bild 6.13** Phosphorgehalt in den Schlämmen der verschiedenen Reinigungsstufen. PS: Primärschlamm, RS: Rücklaufschlamm, Nitri: Schlamm aus Nitrifikation, Deni: Schlamm aus Denitrifikation, FS: Faulschlamm

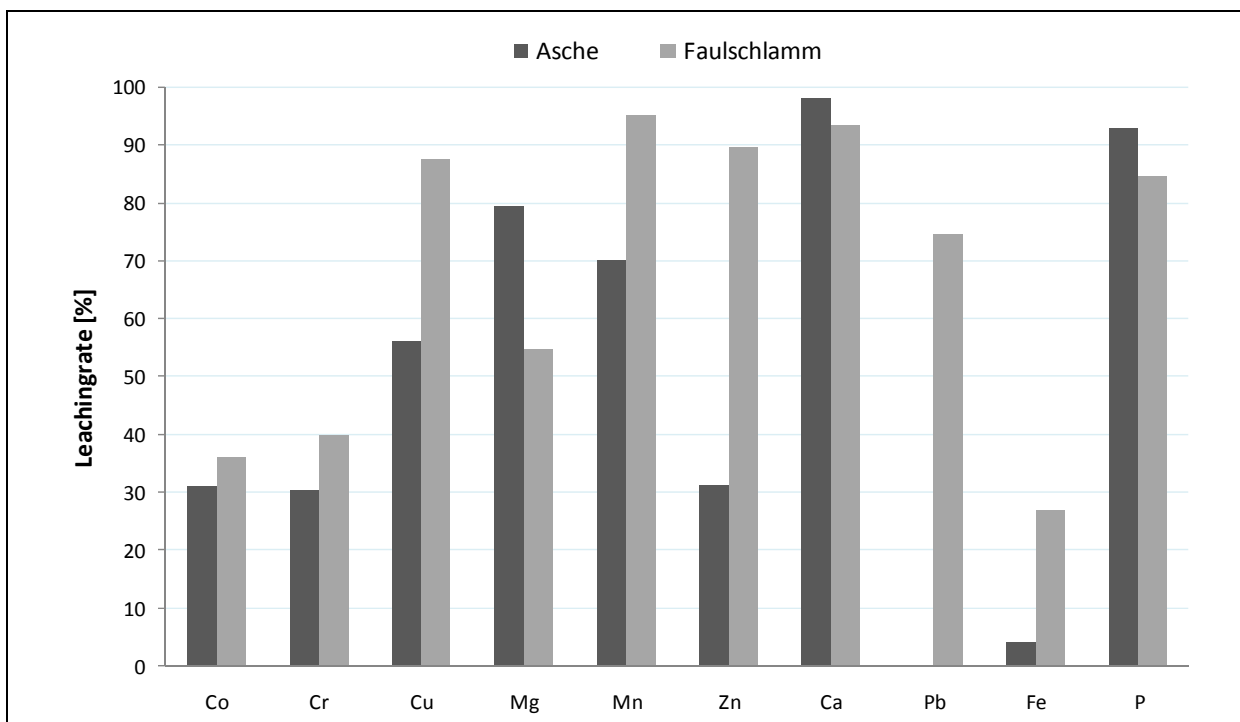
#### 6.5.3.2 Behandlung des Faulschlammes mit dem Bioleachingverfahren

Im direkten Vergleich von Asche und Schlamm zeigte sich, dass die Metallkonzentrationen im Schlamm um den Faktor zwei bis drei geringer sind als in der Klärschlamm-Asche (Tabelle 6.4). Der Phosphorgehalt ist mit 21 g/kg Faulschlamm deutlich geringer als der Phosphorgehalt in der Asche.

**Tabelle 6.4 Vergleich der Zusammensetzung von Klärschlammasche und Faulschlamm**

Metall	Faulschlamm [g/kg TR]	Asche [g/kg]
Co	0,009	0,02
Cr	0,09	0,25
Cu	0,29	0,58
Mg	5,08	12,53
Mn	2,25	8,17
Zn	1,42	2,75
Ca	30,22	87,50
Pb	0,17	0,24
Fe	41,9	118,21
P	21,7	73,28

Der Bioleachingprozess lässt sich gut von der Klärschlammasche auf den Klärschlamm übertragen. Die Aktivität der Leaching-Bakterien wurde durch den getrockneten Schlamm nicht beeinträchtigt. Die Leachingraten für die Freisetzung von Metallen und Phosphor zeigen einige Unterschiede im Vergleich zu den Freisetzungsraten bei der Klärschlammasche (Bild 6.14).



**Bild 6.14 Bioleachingraten aus Klärschlammasche und Faulschlamm im Vergleich**

Die Phosphorfreisetzung aus dem Faulschlamm liegt mit 83% unter der Freisetzung aus der Asche (93%). Besonders auffällig ist, dass beim Schlamm-Leaching die Fraktionierung entfällt. Die Freisetzung von Eisen ist noch relativ gering (26%), das Bleileaching ist mit 75% deutlich erhöht. Insgesamt werden die Metalle in höherem Maße aus dem Faulschlamm gelöst als aus der Asche. Die Metalle Zink, Kupfer und Mangan weisen neben Blei die größten Unterschiede in der Freisetzung aus den beiden Feststoffen auf. Da der Faulschlamm keinem Verbrennungsprozess unterliegt, sind die Metalle anders gebunden. Dadurch haben die Bakterien wie auch die Schwefelsäure bessere Angriffspunkte, um die Substanzen in Lösung zu bringen.

Zusammenfassend kann für das Faulschlamm-Leaching festgestellt werden, dass die erhöhten Leachingraten der Schwermetalle und das Ausbleiben des fraktionierten Bioleachings nachteilig zu bewerten sind.

## 6.6 Abtrennung von Phosphat und Schwermetallen aus der Laugungslösung

### 6.6.1 Einleitung

Nach der Etablierung des Bioleachingverfahrens mit Klärschlammmasche stellte sich die Frage, wie das Phosphat aus dem Bioleachingmedium zur Herstellung eines Düngers rückgewonnen werden kann. Zunächst wurden Fällungsversuche mit  $H_2S$  durchgeführt. Hintergrund dieser Versuche war der mögliche Einsatz von  $H_2S$ -haltigem Faulgas aus dem Faulturm. Durch das Einleiten  $H_2S$ -haltiger Gase in die Leachinglösung sollten die freigesetzten Metalle als Metallsulfide ausgefällt werden. Das Phosphat verbleibt zusammen mit Calcium in Lösung. Neben der Fällung der Metalle würde das Faulgas von  $H_2S$  abgereichert und könnte als Biogas weitergenutzt werden. Die Versuche zur Fällung blieben jedoch ohne Ergebnisse und wurden verworfen.

Neben den Versuchen mit  $H_2S$  wurde nach weiteren Möglichkeiten der Trennung zwischen Phosphat und Schwermetallen gesucht. Dazu wurde die Bioleachingkinetik, sprich die Geschwindigkeit genutzt, mit der die einzelnen Metalle sowie das Phosphor aus der Asche freigesetzt werden. Über die unterschiedlichen Geschwindigkeiten kann sich eine Anreicherung von Phosphat in der Lösung erreichen lassen. Hierzu wurden Leachingkinetiken aufgenommen und auf ihre Elementarzusammensetzung untersucht. Nach Aufnahme der Kinetiken wurde ein mögliches Modell zur Nutzung der verschiedenen Lösungsgeschwindigkeiten von Phosphat und Metallen entworfen und getestet. Es kam zum Einsatz eines zweistufigen Bioleachings zur Anreicherung von Phosphat.

Der Gedanke, ein ganzheitlich biologisch katalysiertes Konzept zur Phosphorrückgewinnung zu gestalten, führte zum Einsatz eines bereits bekannten Verfahrens aus der Biotechnologie, der vermehrten biologischen Phosphateliminierung (Bio-P). Die Idee bestand darin, das gelöste Phosphat mittels Bio-P-Bakterien in der Biomasse zu fixieren und ein schwermetallarmes, phosphatreiches Produkt zu gewinnen. Bekannte Phosphat akkumulierende Bakterien sind u.a. *Pseudomonas spp.*, *Moraxella spp.*, *Mycobacterium*, *Klebsiella spp.* und *Acinetobacter spp.* (KÄMPFER et al., 1990; SIDAT et al., 1999; HOLLENDER et al., 2002). Es musste geprüft werden, ob sich der Bio-P-Prozess auf die extremen Verhältnisse in der Bioleachinglösung übertragen lässt und ob die Aufnahme des Phosphats ins Zellinnere wirtschaftliche Maße annehmen kann.

Die zur Phosphateliminierung benötigten Bakterien und die Bioleachingbakterien wurden hierbei simultan kultiviert. Ziel der Versuche war es, durch den Einsatz der Mischkultur die Schwermetalle und das Phosphat aus der Asche zu lösen und das gelöste Phosphat zeitgleich wieder in der Biomasse zu fixieren (Phosphatrefixierung).

Die Versuche zur Kultivierung und Identifizierung der Bakterienpopulation sowie die Versuche zur Phosphatrefixierung wurden im Rahmen eines F+E-Vertrags der Firma Air

Umwelt und der Firma Inocre Umwelttechnik GmbH durchgeführt. Sie beruhen auf den am Institut für Hygiene und Umweltmedizin erarbeiteten Erkenntnissen über die Phosphateliminierung und -refixierung (EISENTRÄGER und HERGT, 1990; HOFFMEISTER et al., 1990; KÄMPFER et al., 1990; KÄMPFER et al. 1992; HOFFMEISTER, 1993; WELTINSADIGH, 1993; KRONBERGER, 1999; HOLLENDER et al. 2002). Diese Arbeiten waren nicht Gegenstand des F+E-Projektes, seien hier dennoch weiter beschrieben.

## 6.6.2 Material und Methoden

### 6.6.2.1 Anreicherung von Phosphat über Bioleachingkinetik

Zunächst wurden Bioleachingansätze im Batch gefahren. 3 g Asche wurden mit 250 ml Bioleachingmedium versetzt und unter Belüftung gerührt. Die Aufnahme der Kinetiken erfolgte durch Beprobung des Ansatzes im 15-Minuten-Takt mit einer sofortigen Messung des Phosphatgehalts. Der zweistufige Bioleachingprozess wurde im Bioleachingperkolator durchgeführt. In der ersten Stufe wurde die Asche 15 Minuten lang mit einem frischem Medium perkoliert. Nach 15 Minuten wurde das Medium abgelassen und durch ein neues, frisches Medium ersetzt. Hierbei wurde alle 5 Minuten beprobt und die Kinetik aufgenommen.

### 6.6.2.2 Bioakkumulation von Phosphat mit kultivierter Mischpopulation (Fa. Air Umwelt, Fa. Inocre Umwelttechnik GmbH)

Zur Kultivierung der im Versuch eingesetzten Bakterienpopulation wurde Faulschlamm aus einer Kläranlage mit Bio-P-Eliminierung mit Schwefel versetzt und unter Belüftung bei 21 °C inkubiert (SHANABLEH und OMAR, 2003). Im Faulschlamm werden bevorzugt die Acidithiobacillen herangezogen. Zur Kontrolle der Anzucht der Bioleachingbakterien wurde täglich der pH-Wert gemessen sowie die Sulfatkonzentration am Ionenchromatographen bestimmt. Bei einem pH-Wert von 1,5 bis 2,0 wurde der Schlamm mit 12.500 x g zentrifugiert und der Überstand als Medium in den Perkolator zum Leaching der Klärschlammasche eingesetzt. Beim Einsatz im Bioleachingperkolator kam es zu einer vermehrten Biofilmbildung durch Fremdorganismen und einer Verblockung der Glasfritte.

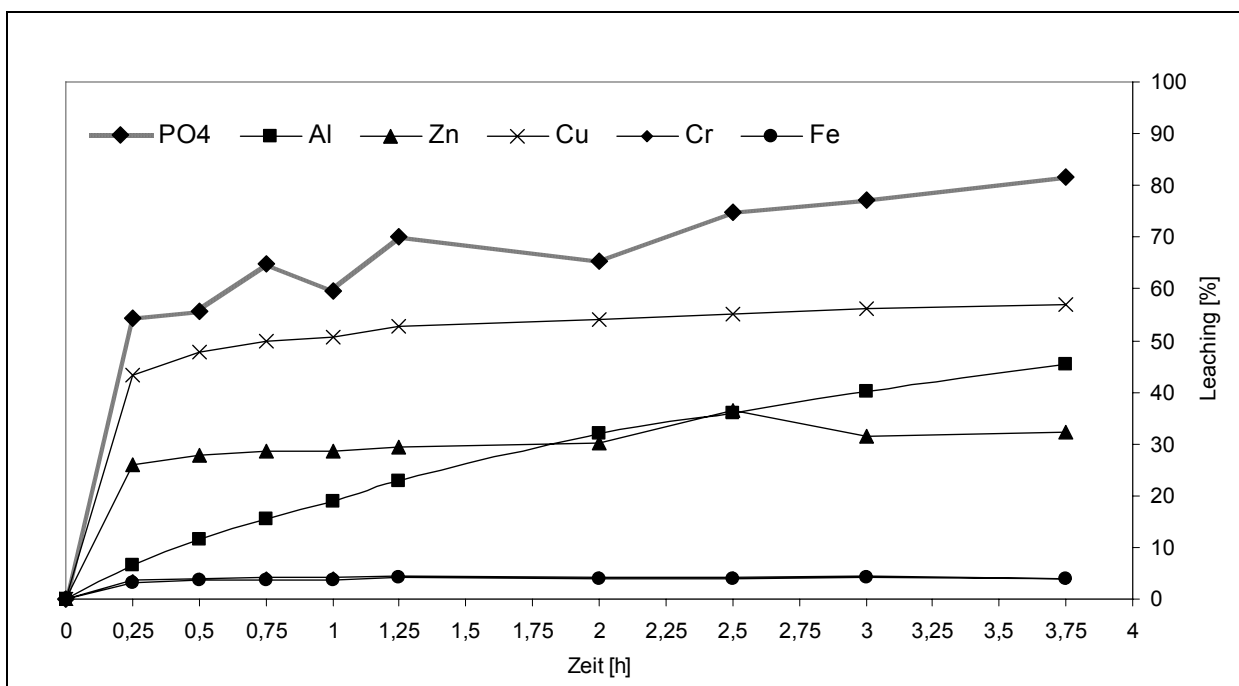
Die Rückspülung der Glasfritte musste daher zweimal täglich durchgeführt werden, um eine regelmäßige Perkolation der Asche zu gewährleisten. Das Leaching wurde zur Überprüfung des Phosphat- und Metallgehalts der Leachinglösung täglich beprobt. Die mikrobielle Zusammensetzung der neuen Population wurde mit den klassischen Identifizierungsmethoden der Mikrobiologie ansatzweise aufgeklärt. Dazu gehörten die Bestimmung der Zellzahl, die Isolation der einzelnen Bakteriengattungen aus der Mischprobe, physiologische

Testverfahren (Oxidase Test, API) zur Charakterisierung der Bakterienkolonien sowie die Gramfärbung und lichtmikroskopische Untersuchungen.

### 6.6.3 Ergebnisse

#### 6.6.3.1 Anreicherung von Phosphat über die Bioleachingkinetik

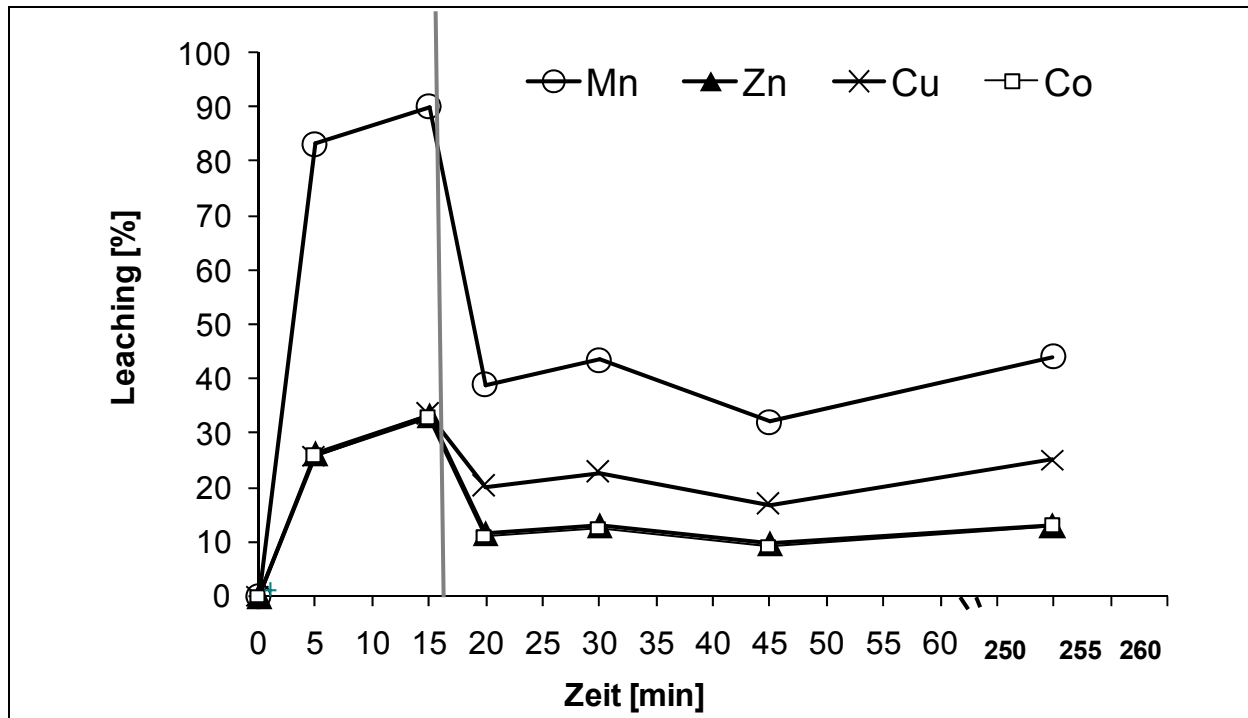
In Abbildung Bild 6.15 sind die Ergebnisse der Kinetikuntersuchungen der einzelnen Bestandteile während des Bioleachingprozesses zu sehen. Es wird deutlich, dass sich nach 15 Minuten der Großteil (bis zu 95% der Endkonzentration in der Lösung) der Metalle bereits in Lösung befindet. Dies ist durch den Säureangriff auf den säurelöslichen Teil der Metalle zu erklären. Der Phosphatgehalt der Lösung steigt nach 15 Minuten bis ca. 50-60% der Endkonzentration in der Lösung an. Zusätzliche 40-45% werden erst im weiteren Verlauf des Bioleachings freigesetzt. Dieser Umstand ermöglicht eine Anreicherung von Phosphat durch den Einsatz eines zweistufigen Bioleachingverfahrens. Ziel sollte es sein, durch den Wechsel des Mediums das Verhältnis Phosphat/Schwermetalle zu verbessern und eine mit Phosphat angereicherte Phase zu bilden.



**Bild 6.15 Kinetik des Bioleachingprozesses**

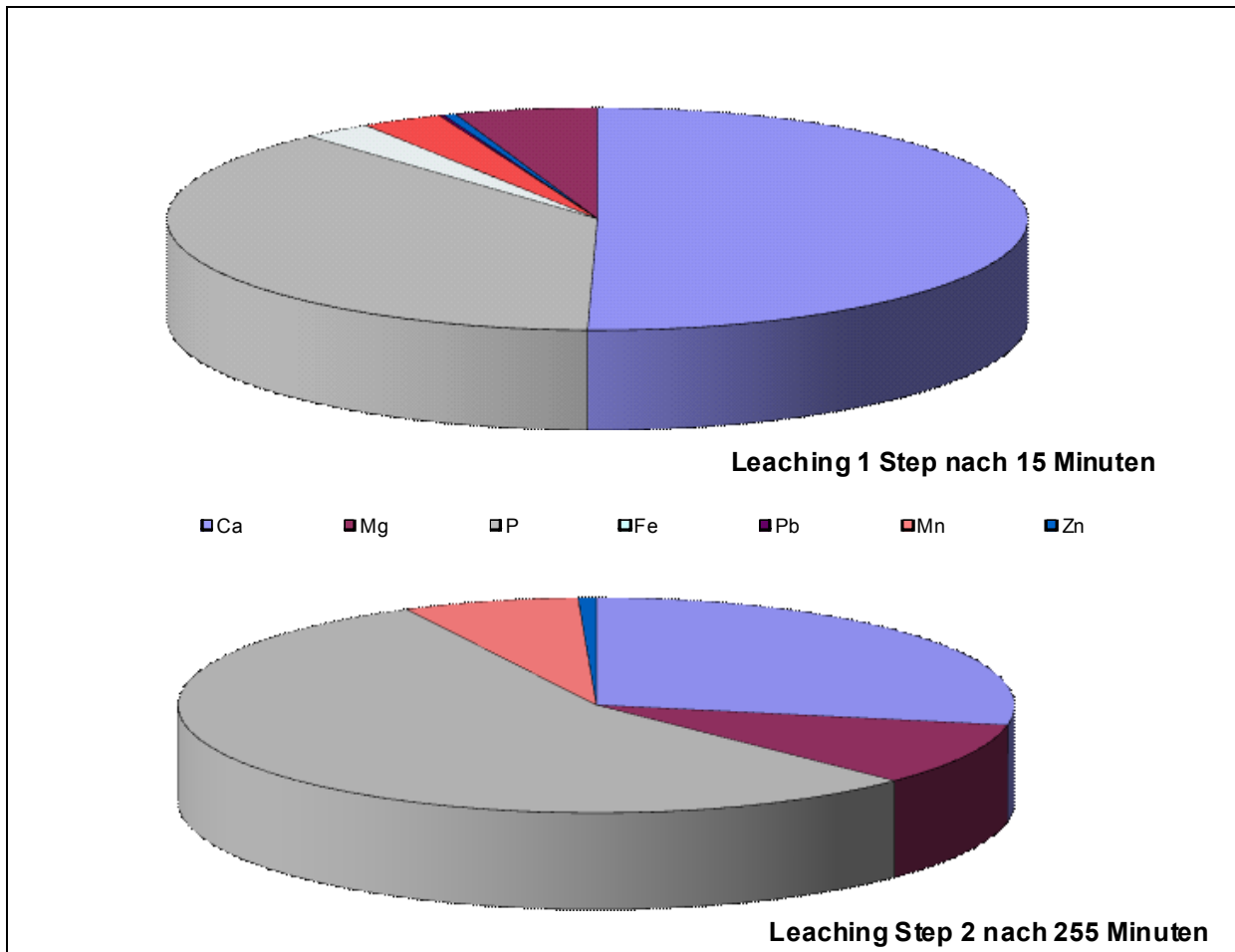
Die Kinetik des zweistufigen Bioleachingprozesses ist in Bild 6.16 exemplarisch für die metallischen Hauptkomponenten in der Asche Mangan, Zink und Kupfer sowie Cobalt zu sehen. Nach 15 Minuten wird das Medium gewechselt, in dem sich ein Großteil der Metalle bereits in Lösung befindet. Die Menge der gelösten Metalle nach dem Medienwechsel in Stufe 2 ist deutlich geringer als im Medium der Stufe 1.





**Bild 6.16 Kinetik des zweistufigen Bioleachings (der vertikale Strich markiert den Medienwechsel nach 15 Minuten)**

Vergleicht man die Komponenten der Lösung in Stufe 1 mit der Zusammensetzung der verbleibenden Lösung in Stufe 2 (Bild 6.17), zeigt sich eine Verschiebung der Zusammensetzung in Richtung des Phosphats. Der Phosphat-Anteil der Lösung steigt auf 50%, weitere Hauptbestandteile sind Calcium und Magnesium. Die Zusammensetzung der Lösung erscheint für eine weitere Verarbeitung mit Magnesium und Calcium zu einem Dünger interessant. Der Verlust an Phosphor aus der Asche bei der Abtrennung des Mediums in Stufe 1 beträgt 50 bis 60%, was nicht rentabel ist. Die Abtrennung lässt somit nur eine Rückgewinnung von 40% des in der Asche befindlichen Phosphors zu. Die Lösung aus Stufe 1 kann bei einem kontinuierlichen Bioleaching wieder als Lösung für die nächste Stufe 1 verwendet werden. Schlussendlich handelt es sich bei Lösung 1 jedoch um ein Abfallprodukt. Andererseits ist diese Form der Trennung eine kostengünstige Möglichkeit, ohne Einsatz von Chemikalien und pH-Wert-Einstellungen einen Teil des gelösten Phosphors in Form verdünnter Phosphorsäure zu gewinnen.



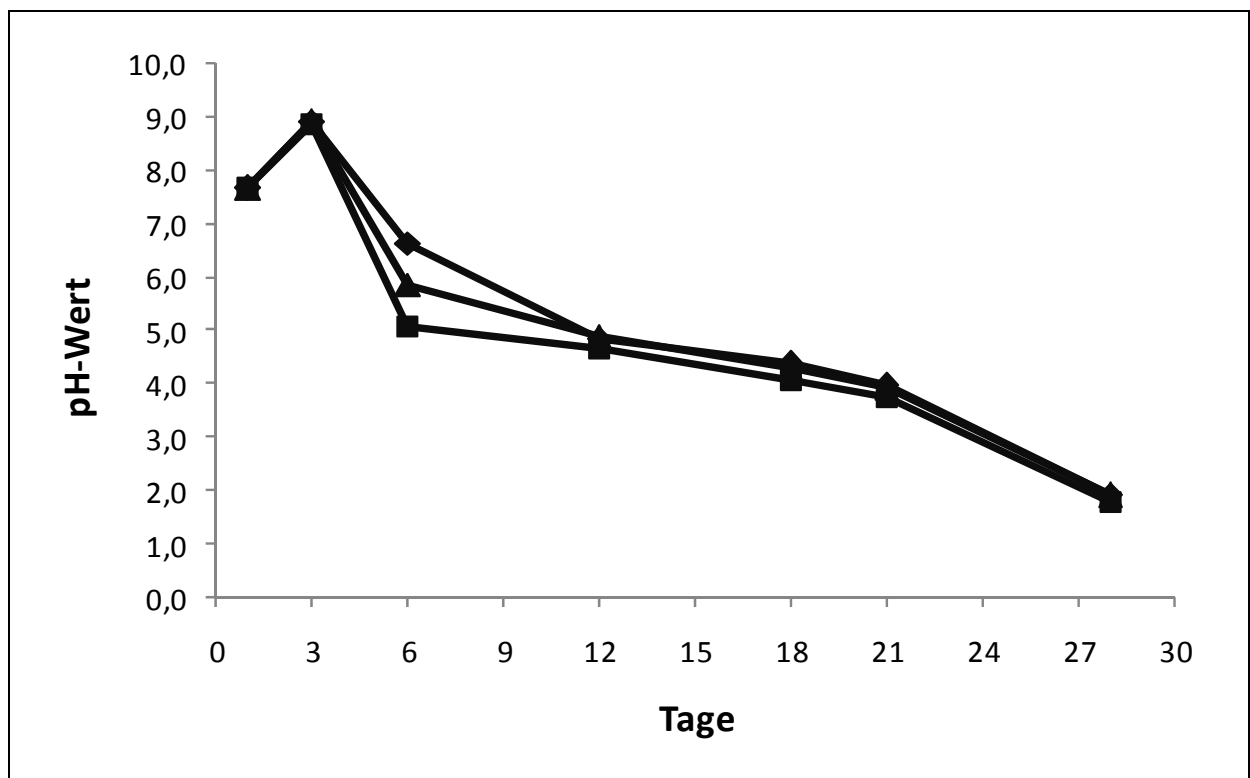
**Bild 6.17** Ausgelaugte Metalle und Phosphat nach 15 Minuten (Stufe 1) sowie nach 255 Minuten (Stufe 2)

#### 6.6.3.2 Bioakkumulation von Phosphat mit Mischpopulation (Firma Air Umwelt, Firma Inocre Umwelttechnik GmbH)

Die Anreicherung der Bioleachingbakterien im Faulschlamm über die Zugabe von Schwefel kann sehr gut über den Abfall des pH-Wertes im Kultivierungsansatz beobachtet werden (Bild 6.18). Nach einer Inkubation von 28 Tagen erreicht der Ansatz einen pH-Wert von 1,9. Zunächst kommt es durch die aerobe Behandlung des anaeroben Faulschlammes zu einem Anstieg des pH-Wertes auf 8,6 bis 8,9. Nach 3 Tagen beginnt der pH-Wert langsam zu fallen. Da es sich bei den schwefeloxidierenden Bakterien um chemolithotrophe Bakterien handelt, verläuft das Wachstum langsam. Sie müssen sich zunächst gegen heterotrophe Organismen im Faulschlamm durchsetzen. Ist ihnen dies gelungen, fällt der pH-Wert schnell ab (Tag 21-28). Bei einem pH-Wert von 1,9 wurde der Schlammüberstand als Leachingmedium in den Perkolator eingebracht und geprüft, ob sich das Bioleaching von Klärschlammmasche mit der Reinkultur von *Acidithiobacillus ferrooxidans* und *thiooxidans* durch die neu kultivierte Bioleachingpopulation ersetzen lässt. Diese Population bestand aus den endogen kultivierten Acidithiobacillen, sowie aus den endogenen Bio-P-Bakterien aus

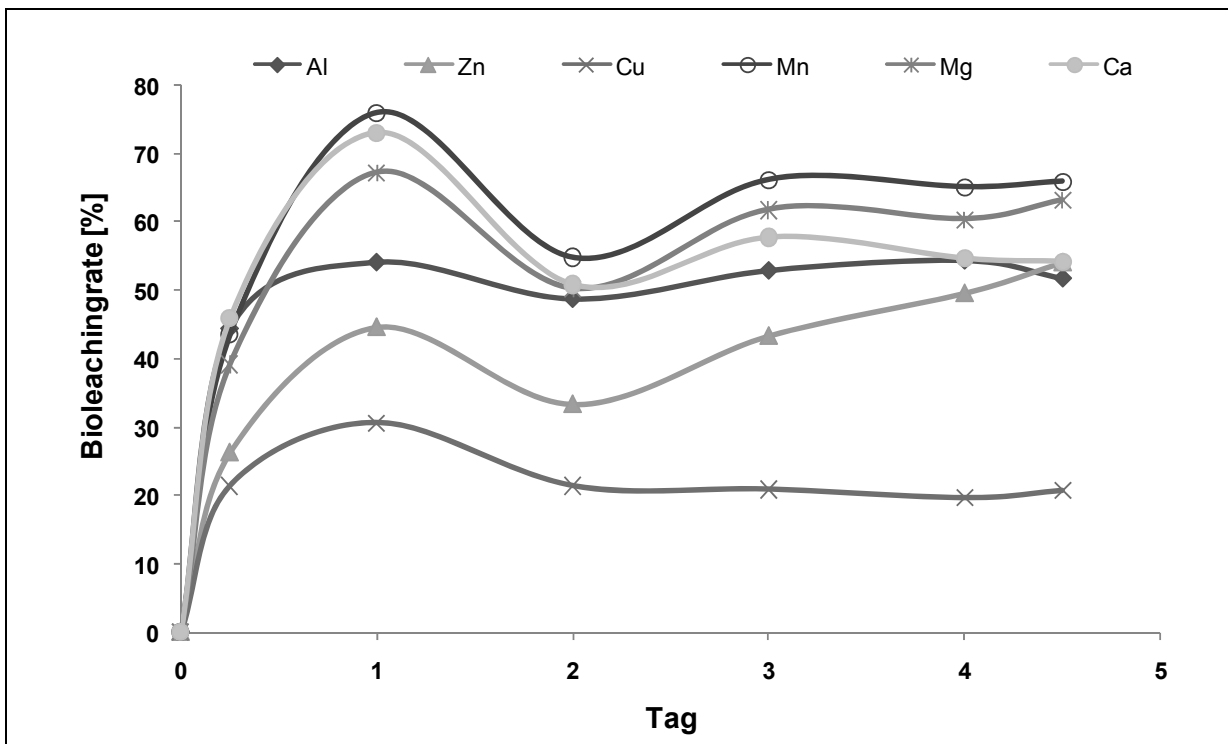
der Bio-P-Anlage der Kläranlage. Durch die mikrobiologischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sowohl *Acidithiobacillus* als auch Bio-P-Bakterien in der Mischkultur vorhanden sind. Nachgewiesen werden konnten: coryneforme Bakterien, sowie gram-negative Stäbchen.

Bis zur Art bestimmt werden konnten: *Moraxella spp.*, *Klebsiella spp.* und verschiedene Pseudomonaden. Wegen der Anreicherung aus Faulschlamm wurde der Bakterienpopulation der Name AEDS (*Acidithiobacillus Enriched Digested Sludge*, von der Firma Inocre Umwelttechnik GmbH) gegeben, der im Folgenden genutzt wird.



**Bild 6.18** pH-Wert-Änderung bei drei Faulschlammproben

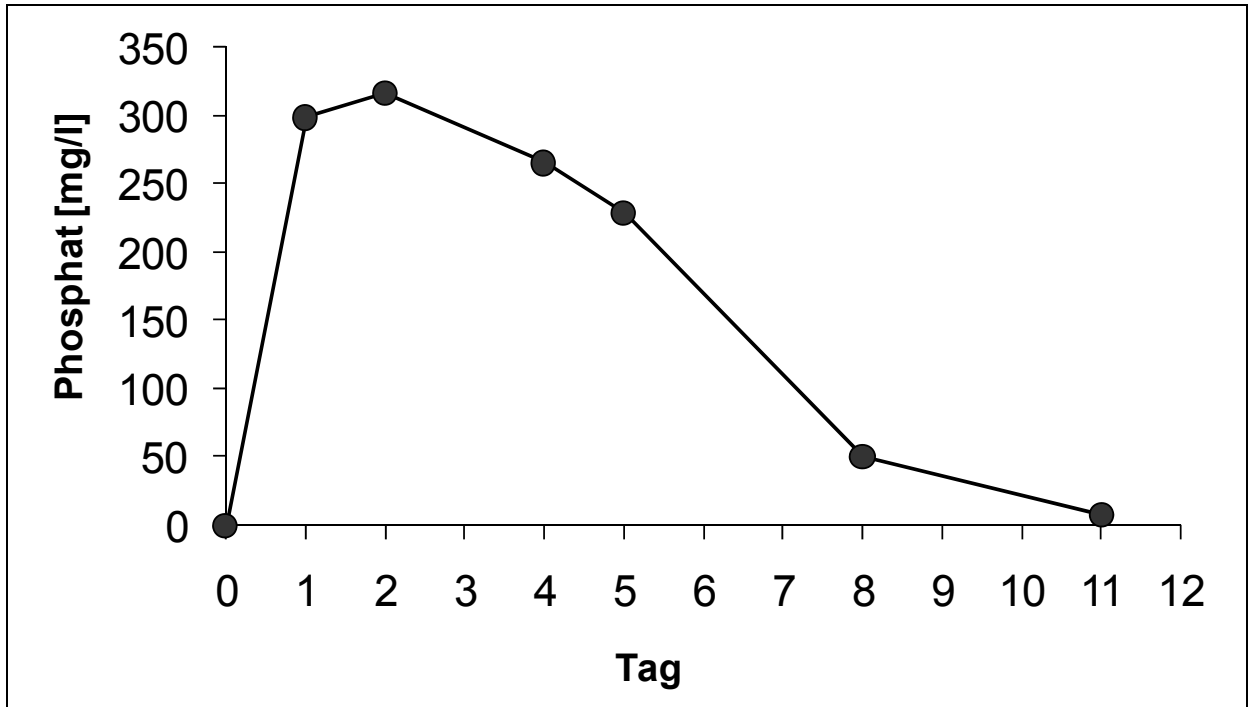
Die Bioleachingraten für die Metalle, die mit AEDS erreicht werden konnten, sind ähnlich zu den Raten des Reinkulturleachings (Bild 6.19). Kupfer, Zink und Mangan werden mit ähnlichen Prozentsätzen aus der Asche gelöst. Ein Unterschied zeigt sich in der zeitlichen Entwicklung des Bioleachingprozesses. Die Reinkultur erreichte bereits nach 15 Minuten die maximale Freisetzung vieler Metalle. Beim Einsatz von AEDS verschiebt sich dieses Maximum auf 24 Stunden, d.h. etwa das Hundertfache. Die sich neben den Bakterien in der Lösung befindlichen Huminstoffe und Proteine können Einfluss auf den Lösungsprozess haben.



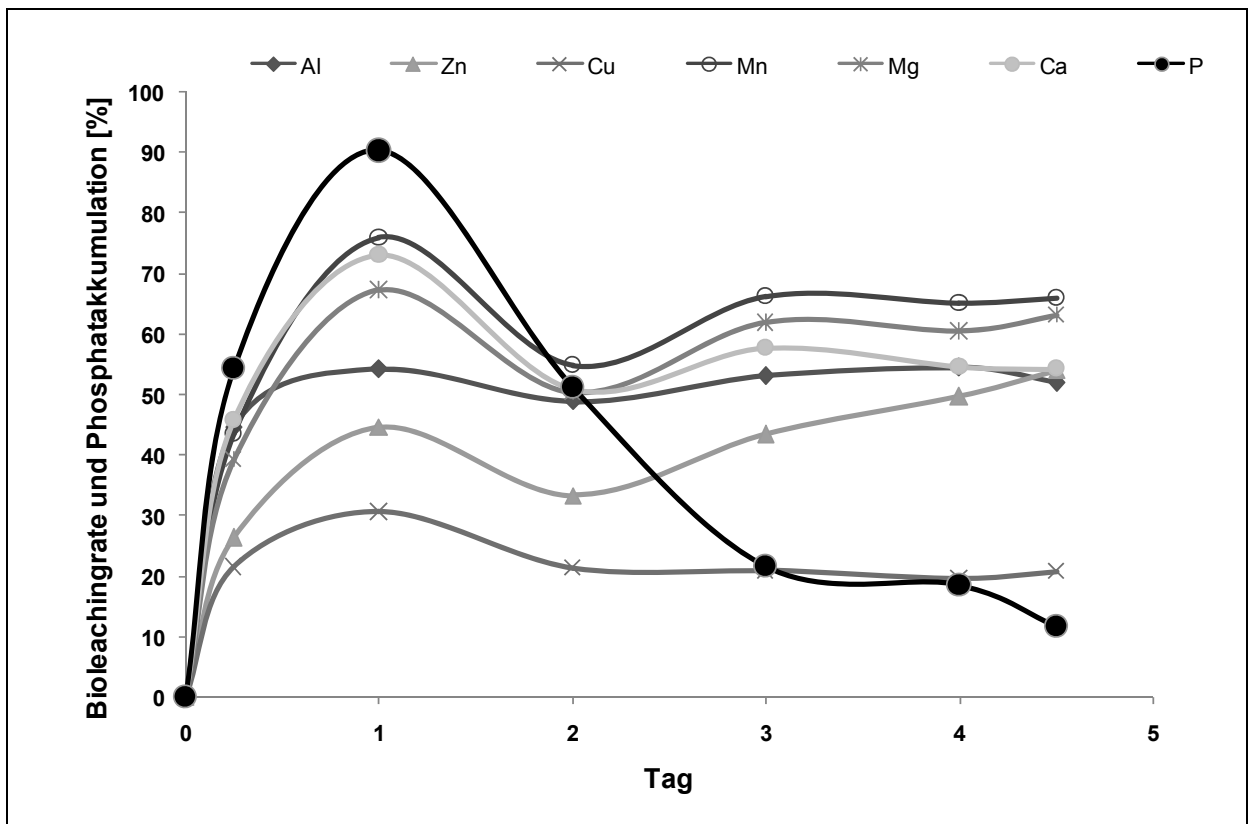
**Bild 6.19 Freisetzungsraten ausgesuchter Metalle mit AEDS**

Betrachtet man die Kinetik der Phosphatfreisetzung, zeigt sich das erwartete Ergebnis (Bild 6.20). Der Phosphatgehalt in der Lösung steigt wie beim Leaching mit der Reinkultur an. Ab Tag 3 beginnt der Phosphatgehalt jedoch wieder zu fallen. Er fällt bis zum gänzlichen Verschwinden des aus der Asche freigesetzten Phosphats. Dieser Prozess läuft in einem Zeitraum von 4 bis 11 Tagen ab und ist abhängig von der Aktivität der Bakterien und dem Phosphatgehalt der Lösung. Rein optisch ist der Prozess von einer deutlichen Eintrübung des AEDS-Mediums und der Entstehung eines weißlichen Produkts begleitet. Die gelösten Metalle verbleiben während der Phosphatrefixierung weiterhin in Lösung (Bild 6.21), während das Phosphat als Biomasse aus der Lösung entfernt wird. In diesem Verfahren kommt es durch Bioleachingbakterien zu einer Kombination der Freisetzung der Metalle und Phosphat aus der Klärschlammasche sowie zu einer Refixierung des gelösten Phosphats in einem metallarmen Feststoff durch Bio-P-Bakterien. Dieser Feststoff lässt sich leicht durch Filtration von der AEDS-Lösung abtrennen.

Durch den Einsatz des Feststoffs im Bioleachingreaktor können Feststoff und Biomasse gut getrennt werden. Der Feststoff verbleibt auf der Glasfritte, während sich die Biomasse im Mediumgefäß anreichert und zu Boden sinkt. Die entstehende Lösung muss der Entsorgung zugeführt werden. Es sei denn, sie ist soweit an Metallen angereichert, dass sich ein Recycling der Metalle lohnt.



**Bild 6.20** Kinetik der Phosphatfreisetzung und -refixierung während des Bioleachingprozesses mit AEDS; Konzentrationsangaben als PO<sub>4</sub>



**Bild 6.21** Metall- und Phosphatfreisetzung gekoppelt mit der simultanen Phosphatrefixierung

Dieses simultane Verfahren aus Phosphatfreisetzung und -refixierung stellt eine biotechnologische Alternative zur Abtrennung des Phosphats durch chemische Fällung dar. Bei dem Produkt, das sich während des AEDS-Prozesses bildet, handelt es sich um organische Polyphosphate verschiedener Kettenlängen, die von den Bakterien im Zellinneren als Energiespeicher aufgebaut werden. Des Weiteren liegen die Phosphate als Eisen(III)-Phosphat vor. Da die Bakterien während ihres Stoffwechsels Eisen(II) zu Eisen(III) reduzieren, kann das gelöste Phosphat als Eisen(III)-Phosphat gefällt werden. Dieser Vorgang ist für den eingestellten pH-Wert (1,5 bis 2,3) sehr selektiv. Die Bioverfügbarkeit des Phosphatproduktes bestehend aus Polyphosphaten und Eisen(III)-Phosphat muss in weiteren Studien überprüft werden.

## 6.7 Zusammenfassung und Ausblick

Die in Kapitel 6 beschriebenen Untersuchungen zeigen einen alternativen Ansatz zur Phosphatrückgewinnung aus Klärschlammaschen auf.

Die Übertragung des Bioleachingverfahrens von der Erzlaugung auf die Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche ist gelungen. Neben einem fraktionierten Lösen von Schwermetallen kommt es zu einer Freisetzung von Phosphor von bis zu 93%. Blei und Eisen verbleiben in der Asche bzw. im Biofilm der Bioleaching-Bakterien. Dies birgt Vorteile für eine mögliche spätere Fällung des Phosphats, da Phosphor und Calcium die dominierenden Elemente in der Leachinglösung sind. Neben der Freisetzung von Phosphat kommt es zu einer Dekontamination der Klärschlammasche. Diese könnte soweit gehen, dass die Asche nach einer Einstufung nach den LAGA-Richtlinien Einsatz in der Bauindustrie finden könnte.

Die Frage nach dem Auftreten hochtoxischer Chromverbindungen während des Leachingprozesses konnte geklärt werden. Trotz der Änderung des Redoxpotenzials in der Leachinglösung entsteht kein Chrom(VI), das gesamte gelöste Chrom liegt am Ende des Bioleachingverfahrens als weniger toxisches Chrom(III) vor.

Durch die Übertragung des Bioleachingverfahrens auf das Laugen von Phosphor aus Klärschlamm kann dieses Prinzip auch ohne vorherige Klärschlammmonverbrennung eingesetzt werden. Nach einem Screening der Verhältnisse Phosphor/Metall in den einzelnen Reinigungsstufen einer Kläranlage zeigte sich Faulschlamm als günstige Schlammfraktion für den Einsatz im Bioleachingverfahren. Phosphor konnte zu 85% als Phosphat in Lösung gebracht werden. Auffällig ist hierbei, dass sich das Lösungsverhalten der Metalle verändert hat. Ein fraktioniertes Bioleaching ist nicht mehr erkennbar. Die Freisetzung von Eisen und Blei ist gegenüber dem Asche-Bioleaching erhöht. Dennoch erscheint ein Einsatz des Bioleachingverfahrens für Faulschlamm durchaus attraktiv. Positiv

sind hierbei die geringen Kosten, da der Einsatz von Chemikalien durch die Zucht endogener Acidithiobacillus-Arten minimiert werden kann.

Die Trennung der gelösten Metalle vom freigesetzten Phosphat wurde über zwei verschiedene Lösungsansätze bearbeitet. Im ersten Ansatz werden die unterschiedlichen Lösungsgeschwindigkeiten von Phosphat und Metallen aus der Klärschlammasche aufgezeigt. Über Lösungskinetiken konnte ein zweistufiges Bioleachingverfahren etabliert werden, dass eine Anreicherung von Phosphat in der Lösung der zweiten Stufe ermöglicht. Nachteilig ist hierbei der große Verlust an Phosphat in der ersten Stufe des Verfahrens. Im zweiten Ansatz wurde das Bioleaching mit der Refixierung an Bio-P-Bakterien kombiniert (Firma Air Umwelt, Firma Inocre Umwelttechnik). Es ist gelungen, die für den jeweiligen Prozess benötigten Mikroorganismen gemeinsam unter extremen Bedingungen zu kultivieren und die Zusammensetzung mikrobiologisch grob zu charakterisieren. Die Kultur konnte dann im Bioleachingperkolator eingesetzt werden. Neben der Freisetzung von Phosphat und Metallen durch das Bioleaching wurde das gelöste Phosphat simultan von den Bio-P-Mikroorganismen in die Biomasse refixiert. Die gelösten Schwermetalle blieben während der Refixierung weiterhin in Lösung.

Die Ergebnisse der Bioleachingversuche zeigen einen alternativen Weg in der Phosphatrückgewinnung und der Dekontamination von belasteten Schadstoffen auf. Ein Up-Scale der im Labormaßstab durchgeführten Versuche zur Freisetzung von Phosphor aus Klärschlammasche oder Klärschlamm in den Technikumsmaßstab würde einen Fingerzeig in Richtung technischer Umsetzbarkeit geben. Bislang sind diese Arbeiten als Grundlagenforschung anzusiedeln.

Die Kombination der biotechnologischen Verfahren Bioleaching und Bio-P-Refixierung von gelöstem Phosphat scheint im Labormaßstab eine interessante Alternative zur chemischen Phosphatfällung zu sein. Die Charakterisierung des Substrats, die Übertragbarkeit in den Technikumsmaßstab und besonders die genaue Analyse des entstehenden Produkts stellen jedoch weiterhin einen großen Forschungsbedarf dar.



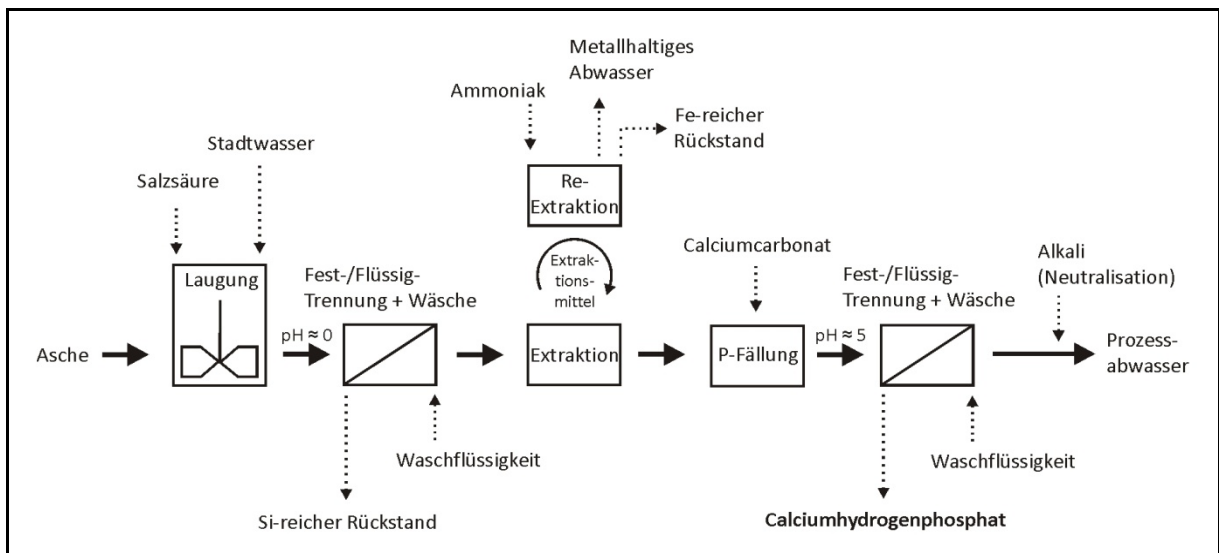
## 6.8 Literatur

- BLAIS, J.F., TYAGI, R.D., AUCLAIS, J.C. (1993): Bioleaching of Metals from Sewage Sludge: Microorganisms and Growth Kinetics. *Water Research*. 27 (1), S.101-110.
- BROMBACHER, C., BACHOFEN, R., BRANDL, H. (1998): Development of a Laboratory-Scale Leaching Plant for Metal Extraction from Fly Ash by *Thiobacillus* Strains. *Applied and Environmental Microbiology*. 64 (4), S.1237-1241.
- COUILLARD, D., MERCIER, G. (1990): Bacterial Leaching of Heavy Metals from Sewage Sludge - Bioreactors Comparison. *Environmental Pollution*. 66, S.237-252.
- EISENTRÄGER, A., HERGT, V. (1990): Untersuchungen zur bakteriellen Phosphataufnahme. Bakterienflora und bakterielles Phosphatspeichungsvermögen in Abwasserreinigungsanlagen. In: Hygiene Berlin, Veröffentlichungen aus dem Fachgebiet für Hygiene der TU Berlin und dem Institut für Hygiene der FU Berlin, 4. Mitteilung. Hrsg.: W. Dott und H. Rüden, Berlin
- HEINZMANN, B. (2005): Phosphorus Recycling in Sewage Treatment Plants with Biological Phosphorus Removal. *Water Science & Technology*, 52 (10-11), S. 543-548.
- HOFFMEISTER, D. (1993): Mechanismen der erhöhten Phosphatelimination. Untersuchung der Dynamik der Phosphorverbindungen unter besonderer Berücksichtigung der extrazellulären Phosphorfraction. Dissertation, Fachbereich 21, Umwelttechnik der TU Berlin.
- HOFFMEISTER, D., WELTIN, D., DOTT, W. (1990): Bakterielle Phosphorelimination. II. Mitteilung: Physiologische Untersuchungen an Reinkulturen. *Gwf-Wasser/Abwasser* 131 (5), S. 270-277.
- HOLLENDER, J., DREYER, U., KRONBERGER, L., KÄMPFER, P., DOTT, W. (2002): Selective enrichment and characterization of a phosphorus-removing bacterial consortium from activated sludge. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 58, S.106-111.
- ISHIGAKI, T., NAKANISHI, A., TATEDA, M., IKE, M., FUJITA, M. (2005): Bioleaching of metal from municipal waste incineration fly ash using a mixed culture of sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria. *Chemosphere* 60, S. 1087-1094.
- KÄMPFER, P., BARK, K., BUSSE, H.J., AULING, G., DOTT, W. (1992): Numerical and Chemotaxonomy of Polyphosphate Accumulating *Acinetobacter* strains with high Polyphosphat AMP Phosphotransferase (PPAT) activity. *Systematic and Applied Microbiology* 15, S. 409-419.
- KÄMPFER, P., EISENTRÄGER, A., HERGT, V., DOTT, W. (1990): Untersuchungen zur bakteriellen Phosphatelimination. *Wasser Abwasser* 131(4), S. 156-164.
- KRONBERGER, L. (1999): Dynamik der Phosphat- und Kohlenstoffspeicher bei der biologischen Phosphatelimination in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor mit interner Biomasserückhaltung. Dissertation. Institut für Hygiene- und Umweltmedizin, RWTH Aachen.
- LEVLIN, E. (1999): Resources Recovery from Incineration Ashes. In: Sustainable Municipal Sludge and Solid Waste Handling Report 5, TRITA-AMI REPORT 3063, S.43-53.
- ROHWERDER, T., GEHRKE, T., KINZLER, K., SAND, W. (2003): Bioleaching Review Part A: Progress in Bioleaching: Fundamentals and Mechanisms of Bacterial Metal Sulfide Oxidation. *Applied Microbiology and Biotechnology* 63, S. 239-248.
- ROIG, M.G., MANZANO, T., DIAZ, M. (1997): Biochemical Process from the Removal of Uranium from Acid Mine Drainages. *Water Research* 31 (8), S. 2073-2083.
- SHANABLEH A., OMAR M. (2003): Bio-acidification of Metals, Nitrogen and Phosphorus from Soil and Sludge Mixtures. *Soil and Sediment Contamination*. 12 (4), S.565-589.
- SIDAT, M., BUX, F., KASAN, H.C. (1999): Polyphosphate Accumulation by Bacteria Isolated from Activated Sludge. *Water SA* 25 (2), S. 175-179.
- SILVERMAN, M., LUNDGREN, D. (1959): Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*- I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. *Journal of Bacteriology* 77: 642-647.
- WELTIN-SADIGH, D. (1993): Intrazelluläre Speicherstoffe bei der biologischen Phosphorelimination. Dissertation, Fachbereich 21 Umwelttechnik der TU Berlin.

## 7 Ökobilanzielle Betrachtung der Reststoffe des Verfahrens

### 7.1 Phosphorrückgewinnung aus Aschen der Klärschlammmonoverbrennung – Das PASCH-Verfahren

Das PASCH-Verfahren ist ein nasschemischer Prozess für die Phosphorrückgewinnung aus Aschen der Klärschlammmonoverbrennung. Die bei der Beaufschlagung der Asche mit verdünnter Salzsäure entstandene Lauge, die neben Phosphor auch unerwünschte, insbesondere metallische Verunreinigungen enthält, wird in verschiedenen aufeinanderfolgenden Prozessschritten gereinigt. Im Anschluss an die Laugenreinigung fällt der Phosphor nach Anhebung des pH-Wertes auf ca. pH 5 als Calciumhydrogenphosphat aus. Bild 7.1 zeigt das PASCH-Prozessschema; neben den Einsatz- resp. Hilfsstoffen und dem Produkt sind auch die beim Aufbereitungsprozess anfallenden Rückstände und Abwässer verzeichnet.

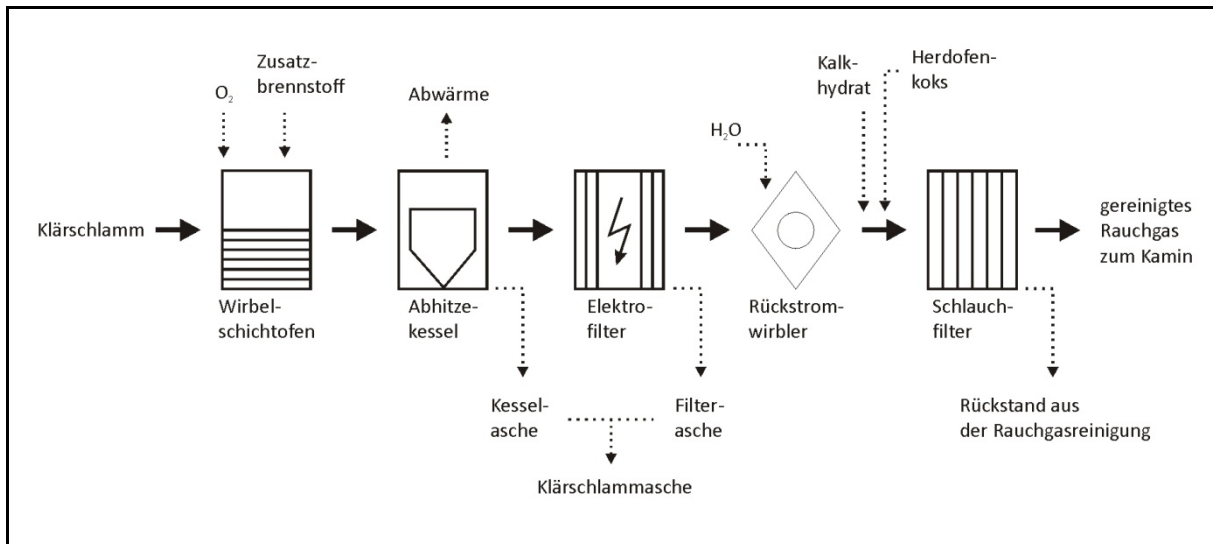


**Bild 7.1 Nasschemisches Klärschlammäschenaufbereitungsverfahren PASCH - Schematische Darstellung**

#### 7.1.1 Einsatzstoff

Für das Verfahren eignen sich grundsätzlich Aschen, die bei der Monoverbrennung von Klärschlämmen entstehen. In Abhängigkeit der Verbrennungsanlagenkonfiguration ist zwischen Kesselaschen und Aschen, wie Elektro- oder Schlauchfilteraschen, die bei der Rauchgasreinigung anfallen, zu unterscheiden.

Die für die Untersuchungen innerhalb des Forschungsvorhabens genutzte Klärschlammverbrennungsasche entstammt einer Verbrennungsanlage aus Nordrhein-Westfalen, die ausschließlich Klärschlämme verbrennt. Sowohl Rechen- als auch Sandfanggut der angeschlossenen Kläranlagen werden getrennt entsorgt.



**Bild 7.2 Klärschlammverbrennungsanlage - Schematische Darstellung**

Wie in Bild 7.2 dargestellt, setzt sich die für die Untersuchungen genutzte Asche aus Kessel- und Elektrofilterasche zusammen<sup>1</sup>. Untersuchungen an Aschen aus Holzfeuerungsanlagen zeigen, dass der Phosphorgehalt von Grobaschen (z.B. Kesselaschen) über Zyklon- bis hin zu Feinaschen (z.B. Elektrofilteraschen) abnimmt (STAHL, 2006), was einen vergleichbaren Schluss für Klärschlammaschen nahelegt. Ob sich Elektrofilterasche und Kesselasche in Bezug auf die Schadstoffbelastung und insbesondere in der Höhe des Phosphorgehaltes signifikant unterscheiden, war nicht Gegenstand der durchgeführten Untersuchungen.

Im Gegensatz zum Rückstand aus der Rauchgasreinigung, der unter Zugabe von Kalkhydrat und Herdofenkoks entsteht, läuft die Klärschlammverbrennung, abgesehen von Verbrennungsluft und Methangas aus der Klärschlammstabilisierung als Stützfeuerbrennstoff, ohne das Hinzufügen von Additiven ab, so dass die stoffliche Zusammensetzung der Klärschlamm- asche (vgl. Tabelle 7.1) einzig von der Beschaffenheit der verbrannten Klärschlamm- abhängt.

<sup>1</sup> Gemäß Anlage 2, Tabelle 6.2, Zeile 6.2.3 der Düngemittelverordnung ist der Einsatz von „Aschen aus der letzten filternden Einheit im Rauchgasweg“ aus der Verbrennung von Klärschlämmen grundsätzlich nicht für den direkten Einsatz als Düngemittel zugelassen. Diese Stoffe finden im PASCH-Verfahren ebenfalls keine Verwendung (vgl. dazu Bild 7.2).

**Tabelle 7.1 Chemische Zusammensetzung der eingesetzten Klärschlammasche; Vergleichswerte anderer Klärschlammaschen**

Parameter	Einheit	PASCH Referenzasche Gehalte (Einzelanalysen im Rahmen der Untersuchungen in PASCH)		Mittlere Gehalte (Betriebsdokumentation von Analysen zwischen 2004 und 2007)	Vergleichswerte Klärschlammaschen (BAM, 2003; auf Elementgehalte umgerechnet)
		Prob.-Nr. 21099	Prob.-Nr. 22154		
Silizium	[g/kg]	n.u.	n.u.	k.A.	145 - 200
Phosphor	[g/kg]	78	55	k.A.	43 - 84
Aluminium	[g/kg]	50	51	k.A.	27 - 53
Calcium	[g/kg]	81	65	71	73 - 154
Magnesium	[g/kg]	11,3	10,3	k.A.	10 - 19
Eisen	[g/kg]	127	88	k.A.	38 - 249
Cadmium	[mg/kg]	3,4	5,5	3,5	4 - 6
Chrom <sub>ges</sub>	[mg/kg]	104	258	116	147 - 1.203
Kupfer	[mg/kg]	574	778	591	759 - 1.236
Nickel	[mg/kg]	47	126	52	73 - 284
Blei	[mg/kg]	183	237	252	169 - 441
Zink	[mg/kg]	3.040	3.120	2.771	2.276 - 3.979
Mangan	[mg/kg]	9.800	1.010	k.A.	780 - 1.550
Arsen	[mg/kg]	n.u.	n.u.	8,3	k.A.
Quecksilber	[mg/kg]	n.u.	n.u.	n.n.	n.n.
Chlorid	[mg/kg]	n.u.	n.u.	98	k.A.
Fluorid	[mg/kg]	n.u.	n.u.	137	k.A.

n.u. - nicht untersucht

k.A. - keine Angabe

n.n. - nicht nachweisbar

Die Hauptbestandteile von Klärschlammaschen sind Silizium, Aluminium, Calcium, Magnesium, Eisen und Phosphor. In Abhängigkeit der beim Kläranlagenbetrieb eingesetzten Hilfs- und Betriebsstoffe wie Fäll- und Flockungshilfsmittel unterliegen insbesondere die Gehalte an Aluminium, Calcium und Eisen einer großen Schwankungsbreite. Die Phosphorgehalte von Klärschlammaschen sind dagegen in erster Linie von der Zusammensetzung des in der Kläranlage behandelten Abwassers beeinflusst und liegen ungefähr zwischen 4 und 8%, bezogen auf P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> demnach etwa zwischen 9 und 18%.

Die im Rahmen des Projektes durchgeführten Referenzanalysen der Klärschlammasche (PASCH Referenzasche) können im Vergleich mit den vom Anlagenbetreiber zwischen 2004 und 2007 zu Abfalldeklarations- und Dokumentationszwecken (Mittlere Gehalte) bestimmten Analysewerten als anlagenrepräsentativ angesehen werden (vgl. dazu Tabelle 7.2).

Im Vergleich mit anderen Aschen aus Klärschlammverbrennungsanlagen (Vergleichswerte Klärschlammaschen, vgl. Tabelle 7.1) ist die in PASCH verwendete Referenzasche als aluminiumreich zu bezeichnen. Die Calcium- und Magnesiumgehalte liegen im Vergleich mit anderen Klärschlammverbrennungsaschen im unteren, der Eisengehalt liegt im mittleren und der Phosphorgehalt im mittleren bis oberen Bereich. Der Siliziumgehalt wurde nicht

untersucht, charakteristisch ist ein Gehalt im Bereich zwischen 15 und 20%. Die Schadstoffgehalte liegen durchgängig im unteren Vergleichsbereich, wobei anzumerken ist, dass das Einzugsgebiet der an die Referenzverbrennungsanlage angeschlossenen Kläranlagen nur wenige Indirekteinleiter aus dem produzierenden Gewerbe umfasst. Der Hintergrund des hohen Mangan-Gehaltes in Höhe von 9.800 mg/kg (Prob.-Nr. 21099) konnte nicht geklärt werden; der zweite Analysewert in Höhe von 1.010 mg/kg (Prob.-Nr. 22154) liegt im Bereich der Vergleichswerte anderer Klärschlammaschen. Quecksilber ist in der Klärschlammasche aufgrund der Verbrennungstemperatur im Bereich von 850°C bei einem Siedepunkt von ca. 357°C erwartungsgemäß nicht nachweisbar und wird erst im weiteren Verlauf der Rauchgasreinigung abgeschieden (vgl. Bild 7.2).

### 7.1.2 Betriebsstoffe

Die für das PASCH-Aufbereitungsverfahren relevanten Betriebsstoffe sind Salzsäure, Stadtwasser und Kalk, das Extraktionsreagenz Alamine 336 sowie Ammoniak als Reextraktionsreagenz. Nähere Angaben zu den eingesetzten Betriebsstoffen sind in Kapitel 5.2.2.4 aufgeführt.

### 7.1.3 Feste und flüssige Verfahrensrückstände

Bild 7.1 ist zu entnehmen, dass aus den Prozessschritten des PASCH-Verfahrens feste und flüssige Verfahrensrückstände resultieren. Dabei handelt es sich um einen siliziumreichen Rückstand aus der Aschelaugung (Laugungsrückstand), einen stark eisenhaltigen Rückstand aus der Reextraktion (Reextraktionsrückstand), ein metall- und ammoniakhaltiges Abwasser aus der Reextraktion (Reextraktionsabwasser) sowie die gereinigte und neutralisierte Prozesslauge (Prozessabwasser). Nach derzeitigem Forschungsstand fällt in der Reextraktionsstufe des PASCH-Prozesses ein stark ammoniakhaltiges Abwasser an. Der aktuelle Planungsstand für die großtechnische Umsetzung des PASCH-Verfahrens sieht eine Ammoniak-Rückgewinnung vor. Im Zuge der Rückgewinnung ist neben der Ammoniakentfernung auch die Ausfällung von Schwermetallen zu erwarten. Da die Ammoniakrückgewinnungsstufe nicht Untersuchungsgegenstand des F+E-Vorhabens war, sind sowohl der schwermetallhaltige Niederschlag als auch das in seiner Zusammensetzung veränderte Abwasser im Betrieb erneut zu begutachten.

Nach der Aschelaugung werden die verbliebenen ungelösten Bestandteile in einem mechanischen Verfahrensschritt vor der chemischen Laugenreinigung mittels Fest- / Flüssigtrennung abgeschieden. Der restfeuchte, schlammartige Laugungsrückstand (TS  $\approx$  65%) enthält mehr als 15% Silizium, was einen Rückschluss auf den Gehalt an silikatischen Verbindungen in einer Größenordnung von 33 - 44% (MEAB, 2008) zulässt (z.B. SiO<sub>2</sub>, Silikate), und ist darüber hinaus durch einen hohen Eisengehalt von mehr als 20

Massenprozent charakterisiert (vgl. Tabelle 7.2). In geringem Umfang verbleibt auch Phosphor, ca. 8 g/kg TS, in diesem Klärschlammascheähnlichen, festen Rückstand, der in einer Größenordnung von ca. 60 Massenprozent der eingesetzten Asche anfällt, und damit den mengenmäßig bedeutsamsten festen Abfall aus der hier betrachteten nasschemischen Aufbereitung darstellt. Gegenüber der eingesetzten Klärschlammasche ist im Laugungsrückstand erwartungsgemäß eine Abreicherung von Phosphor und Calcium sowie Aluminium und Magnesium festzustellen. Die Eisen-, Chrom-, Zink- und Nickelgehalte sind gegenüber der Klärschlammasche erhöht, Kupfer, Blei und Cadmium liegen in vergleichbarer Konzentration vor (vgl. dazu Tabelle 7.1 und Tabelle 7.2).

**Tabelle 7.2 Chemische Zusammensetzung des Laugungsrückstands (Prob.-Nr. 21148)**

Parameter	Einheit	Gehalt (Einzelanalyse im Rahmen der Untersuchungen in PASCH)
Silizium	[g/kg <sub>TS</sub> ]	154
Phosphor	[g/kg <sub>TS</sub> ]	8,4
Eisen	[g/kg <sub>TS</sub> ]	223
Calcium	[g/kg <sub>TS</sub> ]	8,1
Aluminium	[g/kg <sub>TS</sub> ]	35,5
Magnesium	[g/kg <sub>TS</sub> ]	6,5
Chrom <sub>ges.</sub>	[mg/kg <sub>TS</sub> ]	203
Zink	[mg/kg <sub>TS</sub> ]	4.690
Kupfer	[mg/kg <sub>TS</sub> ]	567
Nickel	[mg/kg <sub>TS</sub> ]	107
Blei	[mg/kg <sub>TS</sub> ]	163
Cadmium	[mg/kg <sub>TS</sub> ]	< 5

In der sich an die Fest- / Flüssigtrennung anschließenden Extraktionsstufe werden gezielt Eisen, Cadmium, Kupfer, Blei und Zink aus der Aufschlusslösung entfernt und in einer nachgeschalteten Reextraktionsstufe abgeschieden. Aus der Regeneration des organischen Extraktionsreagenz mittels Ammoniaklösung (Reextraktion) verbleiben ein stark eisenhaltiger, restfeuchter, schlammartiger Rückstand (Reextraktionsrückstand), sowie ein ammoniakalischer, kupfer- und zinkhaltiger, flüssiger Rückstand (Reextraktionsabwasser, vgl. Tabelle 7.3).

Mit beiden Rückständen, deren Aufkommen zu ca. 20 kg/t<sub>Asche</sub> bzw. 250 l/t<sub>Asche</sub> abgeschätzt werden kann, geht dem Prozess auch Phosphor verloren, insgesamt jedoch in einer vernachlässigbaren Größenordnung von weniger als einem Prozent der eingesetzten Phosphormenge. Der feste Rückstand aus der Reextraktion weist erwartungsgemäß eine hohe Eisen-Konzentration von mehr als 50% auf. Darüber hinaus sind Kupfer-, Blei- und Zinkgehalte im Bereich zwischen 1.500 und 7.600 mg/kg nachweisbar (vgl. Tabelle 7.3). Das



Abwasser aus dieser Prozessstufe weist hohe Zink- und Kupfer- sowie erhöhte Cadmiumkonzentrationen auf.

**Tabelle 7.3 Chemische Zusammensetzung der Rückstände aus der Extraktions-/ Reextraktionsstufe (Prob.-Nr. 22047, 22043)**

Parameter	Reextraktions- rückstand	Reextraktions- abwasser
	[mg/kg <sub>TS</sub> ]	[mg/l]
Phosphor	18.000	708
Eisen	590.000	2
Chrom	< 0,5	0,06
Zink	7.600	980
Kupfer	1.500	220
Nickel	4,6	< 0,5
Blei	4.100	< 0,5
Cadmium	24	2,3
Mangan	n.b.	< 0,5

n.b. - nicht bestimmt

**Tabelle 7.4 Chemische Zusammensetzung des Prozessabwassers (Prob.-Nr. 22233)**

Parameter	Einheit	Gehalt
Phosphor	[µg/l]	3.300
Eisen	[µg/l]	30
Calcium	[µg/l]	50
Aluminium	[µg/l]	550
Magnesium	[µg/l]	< 5
Chrom	[µg/l]	60
Zink	[µg/l]	50
Kupfer	[µg/l]	20
Nickel	[µg/l]	< 1
Blei	[µg/l]	< 1
Cadmium	[µg/l]	< 1
Mangan	[µg/l]	< 1

Im Anschluss an die Laugenreinigung wird das Phosphorprodukt des Verfahrens bei ca. pH 4 gefällt und mittels Fest-/ Flüssigtrennung separiert. Die verbleibende Lauge wird im Nachgang zur Produktfällung mit basisch wirkenden Stoffen neutralisiert und verlässt das Verfahren als Prozessabwasser, das die in Tabelle 7.4 dokumentierte chemische Zusammensetzung aufweist. Der Abwasseranfall kann mit ca. 5 bis 6 m<sup>3</sup>/t<sub>Asche</sub> beziffert werden. Verglichen mit dem Abwasser aus der Reextraktion weist das Prozessabwasser erwartungsgemäß deutlich geringere Schadstoffkonzentrationen im Bereich von weniger als



1 mg/l auf. Der Phosphorgehalt von etwa 3 mg/l führt zu einem Phosphoraustrag in einer Größenordnung von deutlich weniger als 1% der mit der Rohasche eingesetzten Phosphormenge.

#### 7.1.4 Phosphorprodukt

Nach der Extraktions-/Reextraktionsstufe fällt Calciumhydrogenphosphat –  $\text{CaHPO}_4$  – (ggf. mit Beimengungen von Dicalciumphosphat –  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) unter Zugabe von Calciumcarbonat bei einem pH-Wert von ca. pH 4 aus der phosphorhaltigen Lauge aus. Pro Tonne eingesetzter Rohasche kann bei 450 kg Produkt mit einem Phosphorgehalt von ca. 160 g/kg (s. Tabelle 7.5) gerechnet werden. Gegenüber dem Ausgangsmaterial weist das ausgefällte Phosphorprodukt deutlich geringere Schadstoffkonzentrationen auf. Die Reduktionen bei Blei, Kupfer, Nickel und Zink liegen zwischen 89,1% (Blei) und 99,8% (Zink). Nach der Produktfällung wird die Lauge neutralisiert und fällt als Prozessabwasser an (s.o.).

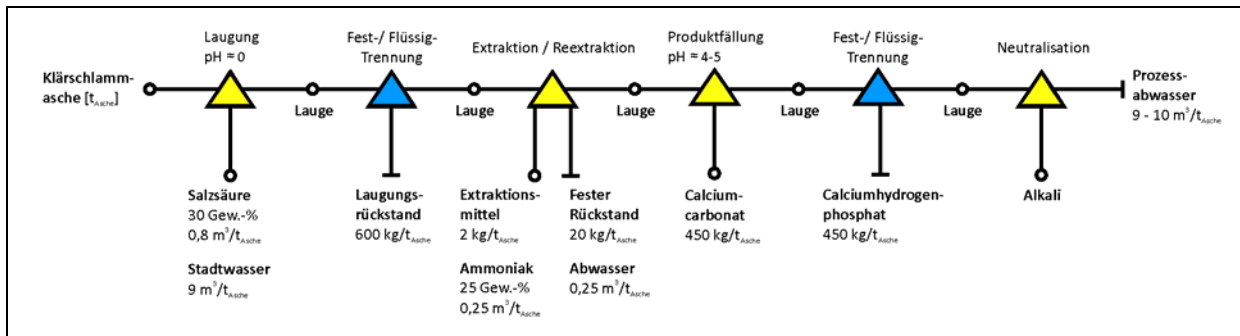
**Tabelle 7.5 Chemische Zusammensetzung des Phosphorproduktes**

Parameter	Einheit	Gehalt (Prob.-Nr.)
Phosphor	[g/kg <sub>TS</sub> ]	160
Eisen	[g/kg <sub>TS</sub> ]	2 (22103)
Calcium	[g/kg <sub>TS</sub> ]	230
Aluminium	[g/kg <sub>TS</sub> ]	13,8 (22103)
Magnesium	[g/kg <sub>TS</sub> ]	0,5
Chrom	[mg/kg <sub>TS</sub> ]	38 (22103)
Zink	[mg/kg <sub>TS</sub> ]	5
Kupfer	[mg/kg <sub>TS</sub> ]	50
Nickel	[mg/kg <sub>TS</sub> ]	5
Blei	[mg/kg <sub>TS</sub> ]	20
Cadmium	[mg/kg <sub>TS</sub> ]	< 0,5
Mangan	[mg/kg <sub>TS</sub> ]	n.n.

n.n. - nicht nachweisbar

#### 7.1.5 Stoffströme

Zusammenfassend lassen sich die Stoffströme im PASCH-Verfahren in die Kategorien Einsatzstoff, Betriebsstoffe, feste und flüssige Rückstände und Phosphorprodukt gliedern. Bild 7.3 zeigt die Stoffströme über den gesamten Prozessweg.



**Bild 7.3 Schematische Darstellung der Stoffströme im PASCH-Prozess**

Unter dem Verbrauch von etwa 0,8 m<sup>3</sup> Salzsäure (30 Gew.-%), 9 m<sup>3</sup> Stadtwasser, 2 kg Extraktionsmittel, 250 l wässriger Ammoniaklösung, 450 kg Calciumcarbonat und unter dem Anfall von ca. 600 kg Laugungs-rückstand, 20 kg Reextraktions-rückstand, 250 l Reextraktions-abwasser und 9 bis 10 m<sup>3</sup> Prozess-abwasser entstehen pro Tonne eingesetzter Klärschlamm-Asche ca. 450 kg Produkt mit einem Phosphorgehalt von ca. 13% (bezogen auf P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ca. 30%).

Der elektrische Gesamtenergiebedarf des Verfahrens, insbesondere Rühr- und Pumpenergie sowie Energie zum Betrieb von Zentrifugen, wird zu 40 kWh pro Tonne eingesetzter Klärschlamm-Asche bzw. 1,85 GJ je Tonne Phosphor bzw. 0,81 GJ je Tonne Phosphor-pentoxid (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) abgeschätzt.

## 7.2 Reststoffe des PASCH-Verfahrens

Wie in Kapitel 7.1.3 aufgezeigt, entstehen im Verlauf der nasschemischen Klärschlamm-Ascheaufbereitung zur Phosphorrückgewinnung zwei restfeuchte, feste Rückstände, Laugungs-rückstand und Reextraktions-rückstand, sowie zwei flüssige Rückstände, Reextraktions-abwasser und Prozess-abwasser.

Gemäß Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz sind die zwei zuvor genannten festen Rückstände als (feste) Abfälle einzustufen. Gemäß §3 Absatz 1 Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz sind Abfälle „alle beweglichen Sachen, die unter die im Anhang I aufgeführten Gruppen fallen und deren sich ihr Besitzer entledigt, entledigen will oder entledigen muss (...)“ (KrW-/ AbfG, 1994). Die Beweglichkeit<sup>2</sup> der Rückstände i.S. des Gesetzes ist augenscheinlich gegeben. Im Anhang I zum Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz sind insgesamt 16 Abfallgruppen (Q1 - Q16) aufgelistet, von denen die Gruppe Q16<sup>3</sup> als „Auffanggruppe“ fungiert, um Stoffe zu klassifizieren, die nicht einer der 15 anderen Gruppen

<sup>2</sup> i.S. transportabel, mobil, versetzbar

<sup>3</sup> Anhang I, KrW-/AbfG, Q16 - Stoffe oder Produkte aller Art, die nicht einer der erwähnten Gruppen angehören.

zugeordnet werden können. Somit fallen die betrachteten Rückstände unter eine der im Anhang I KrW-/ AbfG genannten Gruppen (hier: Q16). Der Wille zur Entledigung ist auf Grundlage von §3 Absatz 2 KrW-/ AbfG<sup>4</sup> gegeben, da die Rückstände einer geordneten Entsorgung, also einer Verwertung oder einer Beseitigung, zugeführt werden sollen.

Bei den flüssigen Rückständen ist zu klären, ob es sich um (flüssige) Abfälle gemäß Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz, oder um Abwasser i.S. des Wasserrechts handelt und dementsprechend entweder den Anforderungen des Abfall- oder des Wasserrechts unterliegen. Grundsätzlich ist bei wässrigen, flüssigen Rückständen aufgrund ihres Aggregatzustandes, des Vorhandenseins von Wasser und nicht zuletzt der alltagsgebräuchlichen Bezeichnung als „Abwasser“ zu vermuten, dass es sich auch um Abwasser i.S. des Wasserrechts handelt, was die Vorgehensweise nahelegt, vorrangig die Abwassereigenschaft zu prüfen und erst bei Nichterfüllung die Überprüfung der Abfalleigenschaft heranzuziehen. Im Gegensatz zum Abfallbegriff existiert derzeit im Wasserhaushaltsgesetz keine entsprechende Legaldefinition des Abwasserbegriffs. Im Gesetzentwurf zur Neuregelung des Wasserrechts (DS280/09) findet sich in §54 (1) in Anlehnung an den Abwasserbegriff aus dem Abgabenrecht (§2 (1), AbwAG) die im folgenden Kasten dokumentierte Definition (BR, 2009).

**„Abwasser ist (1.) das durch häuslichen, gewerblichen, landwirtschaftlichen oder sonstigen Gebrauch in seinen Eigenschaften verändertes Wasser und das bei Trockenwetter damit zusammen abfließende Wasser (Schmutzwasser) sowie (2.) das von Niederschlägen aus dem Bereich von bebauten oder befestigten Flächen gesammelt abfließende Wasser (Niederschlagswasser). Als Schmutzwasser gelten auch die aus Anlagen zum Behandeln, Lagern und Ablagern von Abfällen austretenden und gesammelten Flüssigkeiten.“**

Gemäß o.a. Definition ist das Prozessabwasser als Abwasser (hier: Schmutzwasser) anzusehen, da sich die gereinigte, neutralisierte Lauge im Wesentlichen aus Wasser zusammensetzt, das durch das Hinzufügen von Salzsäure und weiteren Betriebsstoffen zu gewerblichen Zwecken (hier: sonstige Zwecke) in seinen Eigenschaften verändert wird, was sich auch an den vergleichbaren Größenordnungen des eingesetzten Stadtwassers einerseits (ca.  $5 \text{ m}^3/\text{t}_{\text{Asche}}$ ) und der Prozessabwassermenge andererseits (ca.  $5 - 6 \text{ m}^3/\text{t}_{\text{Asche}}$ ) ablesen lässt. Darüber hinaus ist es als Schmutzwasser zu betrachten, da es sich um eine Flüssigkeit aus einer Anlage zum Behandeln von Abfällen - hier Klärschlammasche - handelt. Dieser Schluss ergibt sich analog für die Überprüfung des Reextraktionsabwassers.

<sup>4</sup> §3 (2), KrW-/ AbfG - Die Entledigung im Sinne des Absatzes 1 liegt vor, wenn der Besitzer bewegliche Sachen einer Verwertung (...) oder einer Beseitigung (...) zuführt (...).

Als weiteres, hinreichendes Kriterium für die Abwassereigenschaft kann die Zulässigkeit einer Direkt- oder Indirekteinleitung in unverdünntem Zustand in ein Gewässer resp. die Kanalisation herangezogen werden, da die Zulässigkeit der Benutzung eines Gewässers oder der Kanalisation direkt mit der Abwassereigenschaft des eingeleiteten Stoffes verknüpft ist. Erfüllt ein flüssiger Rückstand sowohl o.a. Hilfsdefinition für Abwasser als auch die Kriterien an eine Abwassereinleitung, ist anzunehmen, dass es sich um Abwasser i.S. des Wasserrechts handelt.

Zur Überprüfung der Zulässigkeit für das Einleiten von flüssigen Rückständen können für die Einleitung in die Kanalisation die „Richtwerte für Einleitungen nicht häuslichen Abwassers in öffentliche Abwasseranlagen“ des DWA-Merkblattes 115 Teil 2 (DWA, 2005) und für die Einleitung in ein Gewässer die Anforderungen der Abwasserverordnung (AbwV), hier gemäß Anhang 27, „Behandlung von Abfällen durch chemische und physikalische Verfahren (CP-Anlagen) sowie Altölaufbereitung“, herangezogen werden (vgl. Tabelle 7.6).

**Tabelle 7.6 Anforderungen an die Abwassereinleitung nach DWA-M 115-2 und Anhang 27 der Abwasserverordnung**

DWA-M 115-2 (Kanalisation) (ausgewählte Parameter)		Anhang 27, AbwV (Gewässer) (ausgewählte Parameter)	
<b>CSB</b>	In Abhängigkeit der Kläranlagenleistungsfähigkeit	<b>CSB</b>	200 mg/l
<b>Phosphor</b>	50 mg/l	<b>Phosphor</b>	2 mg/l
<b>Eisen</b>	Keine Begrenzung soweit keine (technischen, Anm. d. Verf.) Schwierigkeiten auftreten	<b>Eisen</b>	3 mg/l
<b>Aluminium</b>	Keine Begrenzung soweit keine (technischen, Anm. d. Verf.) Schwierigkeiten auftreten	<b>Aluminium</b>	3 mg/l
<b>Blei</b>	1 mg/l	<b>Blei</b>	0,5 mg/l
<b>Cadmium</b>	0,5 mg/l	<b>Cadmium</b>	0,2 mg/l
<b>Chrom</b>	1 mg/l	<b>Chrom</b>	0,5 mg/l
<b>Kupfer</b>	1 mg/l	<b>Kupfer</b>	0,5 mg/l
<b>Nickel</b>	1 mg/l	<b>Nickel</b>	1 mg/l
<b>Zink</b>	5 mg/l	<b>Zink</b>	2 mg/l

Das Prozessabwasser erfüllt nahezu vollständig sowohl die aufgeführten Anforderungen der DWA als auch die des Anhangs 27 zur Abwasserverordnung (s. dazu auch Tabelle 7.4); lediglich der Phosphorgrenzwert der Abwasserverordnung wird mit 3,3 mg/l geringfügig überschritten. Vorbehaltlich einer Verbesserung der Prozessabläufe im Praxisbetrieb der Anlage ist zu erwarten, dass auch dieser Wert eingehalten werden kann.

Das Reextraktionsabwasser überschreitet deutlich und erwartungsgemäß die zulässigen Grenzwerte für Phosphor, Zink, Kupfer und Cadmium (s. dazu auch Tabelle 7.3), sowohl für

die Einleitung in ein Gewässer als auch für das Benutzen der Kanalisation. Die Überschreitungen bewegen sich im Bereich von mehreren 100 Prozent, so dass insgesamt nicht davon auszugehen ist, dass die Grenzwerte, etwa durch geringer belastete Klärschlammmasche oder die Veränderung von Prozessparametern, eingehalten werden können.

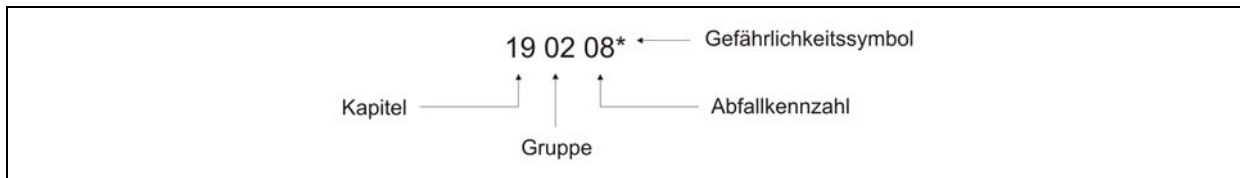
Zusammenfassend ist daher abzuleiten, dass das Prozessabwasser als Abwasser i.S. des Wasserrechts anzusehen ist: Einerseits trifft die hilfsweise herangezogene Begriffsdefinition für Abwasser zu, andererseits sind die stofflichen Anforderungen an das Einleiten in ein Gewässer resp. die Kanalisation vorbehaltlich weiterer Untersuchungen, die nur im Praxisbetrieb möglich sind, erfüllt. Der flüssige Rückstand aus der Reextraktion hingegen ist nicht als Abwasser i.S. des Wasserrechts zu bezeichnen, da er zwar die (Hilfs-) Begriffsdefinition, nicht jedoch die Anforderungen an den chemischen Zustand erfüllt, was eine Entsorgung über den „Wasserweg“ ausschließt. Der Rückstand erfüllt darüber hinaus vollständig die Legaldefinition eines Abfalls gemäß §3 Absatz 1 Kreislaufwirtschafts-/ Abfallgesetz und ist daher als (flüssiger) Abfall i.S. des Abfallrechts einzustufen.

## 7.2.1 Abfälle

Der Umgang mit Abfällen, z.B. das Handling an der Anfallstelle und der Abfalltransport sowie insbesondere die Wahl eines geeigneten Entsorgungsverfahrens, erfordert eine nachvollziehbare, eindeutige Bezeichnung des Abfalls und - falls vorhanden - die Benennung seiner Gefährlichkeitsmerkmale. Sowohl die Bezeichnung als auch die Überprüfung der Gefährlichkeit von Abfällen werden unter Zuhilfenahme der Abfallverzeichnisverordnung (AVV) vorgenommen, durch die u.a. der Europäische Abfallartenkatalog (EAK) in Verbindung mit §41 KrW-/ AbfG als Ermächtigungsgrundlage in deutsches (Abfall-) Recht umgesetzt wurde.

### 7.2.1.1 Bezeichnung und Gefährlichkeit der Abfälle

Zur Abfallbezeichnung gemäß Abfallverzeichnisverordnung „sind die Abfälle den im Abfallverzeichnis mit einem sechsstelligen Abfallschlüssel gekennzeichneten Abfallarten zuzuordnen“ (AVV, 2001). Die sechsstelligen Abfallschlüssel setzen sich zusammen aus einer vierstelligen Kapitel- und Gruppenüberschrift, die die Branche resp. die Abfallherkunft spezifiziert, und einer zweistelligen Abfallkennzahl, mit der die individuelle Abfallbezeichnung kodiert ist. Gefährliche Abfälle werden darüber hinaus mit einem Stern gekennzeichnet (vgl. Bild 7.4); für sie gelten besondere Nachweis- und Registerpflichten gemäß §§42 f. KrW-/ AbfG.



**Bild 7.4 Aufbau einer Abfallschlüsselnummer gemäß AVV - hier: flüssige, brennbare Abfälle, die gefährliche Stoffe enthalten (Abfallkennzahl)**

Nach der im Anhang zur AVV festgelegten Vorgehensweise zur Bezeichnung lassen sich die Abfälle aus dem PASCH-Prozess dem Kapitel 19 „Abfälle aus Abfallbehandlungsanlagen, öffentlichen Abwasserbehandlungsanlagen sowie der Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch und Wasser für industrielle Zwecke“ in Verbindung mit der Gruppe 02 „Abfälle aus der physikalisch-chemischen Behandlung von Abfällen“ zuordnen. Als Abfallkennzahl kommen sowohl 05\* „Schlämme aus der physikalisch-chemischen Behandlung, die gefährliche Stoffe enthalten“ als auch 06 „Schlämme aus der chemisch-physikalischen Behandlung mit Ausnahme derjenigen, die unter 05\* fallen“ für die beiden festen Abfälle in Frage (sog. Spiegeleintrag, s. dazu folgenden Abschnitt). Der flüssige Abfall ist analog mit der Schlüsselnummer 19 02 07\* „Öl und Konzentrate aus Abtrennprozessen“ zu verstehen. Für diesen Abfall sieht die AVV keinen Spiegeleintrag vor; somit entfällt die Notwendigkeit der gesonderten Überprüfung der Gefährlichkeit, da die Regelvermutung gilt, dass bei gefährlichen Abfallarten ohne Spiegeleintrag mindestens eine gefahrenrelevante Eigenschaft erfüllt ist.



Die Klassifizierung von Abfallschlüsseln nach AVV liefert systembedingt nicht immer eindeutige Ergebnisse. Neben der einerseits zutreffenden Zuordnung der Abfälle zum Kapitel 19 der AVV (Abfälle aus Abfallbehandlungsanlagen ...) ist für o.g. Abfälle gleichfalls die Einstufung als „Abfälle aus anorganisch-chemischen Prozessen“, Kapitel 06 AVV, in Verbindung mit der Gruppe 10 „Abfälle aus Herstellung, Zubereitung, Vertrieb und Anwendung (HZVA) von stickstoffhaltigen Chemikalien aus der Stickstoffchemie und der Herstellung von Düngemitteln“ sowie mit Gruppe 09 „Abfälle aus HZVA von phosphorhaltigen Chemikalien aus der Phosphorchemie“ möglich. Allerdings deuten die Bezeichnungen „Stickstoffchemie“ und „Phosphorchemie“ bereits an, dass dieser Gruppe in erster Linie Abfälle aus der Chemie- und Düngemittelindustrie zugeordnet werden und nicht, wie das übergeordnete Kapitel mit der allgemein gefassten Bezeichnung „anorganisch-chemischen Prozessen“ eröffnet, sämtliche Abfälle aus allen solchen Prozessen. Demnach ist das Kapitel 19 in Verbindung mit der o.g. Abfallgruppe besser geeignet, um die Abfallherkunft zu beschreiben. Darüber hinaus ist bei der Abfallschlüsselvergabe u.a. darauf zu achten, dass die „Entstehungsgeschichte“ von Abfällen nach Möglichkeit erkennbar ist. Übertragen auf die vorliegenden Abfälle sind aus Gründen der Nachvollziehbarkeit vornehmlich die 19'er Schlüsselnummern zu verwenden, da der „Ausgangsabfall“, die Klärschlammasche, der Schlüsselnummer 19 01 15\* bzw. 19 01 16 (Spiegeleintrag), also auch dem 19'er Kapitel zuzuordnen ist. Möglich ist auch eine Eingruppierung unter Schlüsselnummer 19 01 13\* bzw. 19 01 14.

Die Abfallverzeichnisverordnung enthält ca. 200 als Spiegeleinträge bezeichnete (doppelt genannte) Abfallarten, deren Unterscheidungsmerkmal die Gefährlichkeit des jeweiligen Abfalls ist, die sich an einer Gefährlichkeit im Sinne gefahrenrelevanter Eigenschaften enthaltener Stoffe / Stoffgemische orientiert. Welche Stoffe / Stoffgemische als gefährlich einzustufende Eigenschaften aufweisen, regelt ebenfalls die Abfallverzeichnisverordnung auf Grundlage der in Anhang III der EU-Richtlinie 91/689/EWG über gefährliche Abfälle aufgeführten 14 Kriterien (sog. H-Kriterien). Weist ein einzustufender Abfall eines oder mehrere dieser Merkmale auf, so gilt er als gefährlich i.S. der Verordnung - seine sechsstellige Abfallschlüsselnummer ist dann mit einem Stern (\*) zu kennzeichnen. Tabelle 7.7 zeigt die H-Kriterien in einer verkürzten Übersicht.

Die AVV präzisiert lediglich Merkmale für die Zuordnung zu den Kriterien H3 bis H8 sowie H10 und H11. Um der Konkretisierungslücke für die Kriterien H1 und H2 sowie H12 bis H14 einerseits und andererseits den aus dem Vollzug bekannten Schwierigkeiten einer nachvollziehbaren, eindeutigen und nötigenfalls gerichtsfesten Abfallschlüsselzuordnung auf Grundlage der AVV im Allgemeinen Rechnung zu tragen, hat das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) Hinweise zur Anwendung der Abfallverzeichnis-Verordnung (i.F. Hinweise zur AVV) herausgegeben, die „Erläuterungen



zur Auslegung des Begriffs gefährliche Abfallart sowie der damit verbundenen Zuordnung der Abfälle mit gefahrenrelevanten Eigenschaften nach der AVV“ (BMU, 2005) enthalten. Die Hinweise umfassen neben der Konkretisierung o.g. H-Kriterien insbesondere Hilfestellungen für die Abfälle mit Spiegeleinträgen.

**Tabelle 7.7 Gefahrenrelevante Eigenschaften von Abfällen - H-Kriterien (EU-RL, 1991)**

Kriterium	Gefahrenrelevante Eigenschaft	Kriterium	Gefahrenrelevante Eigenschaft
H1	explosiv	H8	ätzend
H2	brandfördernd	H9	infektiös
H3 (A, B)	A: leicht entzündbar B: entzündbar	H10	teratogen
H4	reizend	H11	mutagen
H5	gesundheitsschädlich	H12	Stoffe oder Zubereitungen, die bei der Berührung mit Wasser, Luft oder einer Säure ein giftiges oder sehr giftiges Gas abscheiden.
H6	giftig	H13	Stoffe oder Zubereitungen, die nach Beseitigung auf irgendeine Art die Entstehung eines anderen Stoffes bewirken können, z.B. ein Auslaugungsprodukt, das eine der obengenannten Eigenschaften aufweist.
H7	krebserzeugend	H14	ökotoxisch - Stoffe und Zubereitungen, die unmittelbare oder mittelbare Gefahren für einen oder mehrere Umweltbereiche darstellen können.

In der Frage nach der Gefährlichkeit von Stoffen im Abfallbereich ergeben sich zwangsläufig thematische Überschneidungen mit dem Regelwerk des allgemeinen Gefahrstoffrechts, das den Umgang mit potenziell gefährlichen Stoffen im Grundsatz regelt. Das Abfallrecht bedient sich daher einiger Bausteine aus der Systematik und Nomenklatur des Gefahrstoffrechtes. So werden Gefährlichkeitsmerkmale von Stoffen im Gefahrstoffrecht mit sog. R-Sätzen verknüpft, die den Ausgangspunkt für weitere Einstufungen eines gefährlichen Stoffes bilden. Die Stoffrichtlinie (EG-Richtlinie 67/548/EWG - Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe) (EU-RL, 2009) listet insgesamt 68 R-Sätze sowie Kombinationen daraus auf und enthält darüber hinaus im Anhang I eine umfangreiche Stoffliste (sog. Gefahrstoffliste), die u.a. der Verknüpfung von zu bewertenden Stoffen mit R-Sätzen dient. Die AVV und die Hinweise zur AVV kombinieren die R-Sätze mit den H-Kriterien, so dass eine enge Verbindung zwischen gefahrenrelevanten Eigenschaften von Abfällen nach Abfallrecht und Gefährlichkeitsmerkmalen von Einzelstoffen nach Gefahrstoffrecht entsteht (vgl. Tabelle 7.8). Für die H-Kriterien H9 und H13 existieren keine analogen Merkmale im Gefahrstoffrecht.

Für die Vorgehensweise bei der Überprüfung der Gefährlichkeit von Abfällen ist vor diesem Hintergrund festzuhalten, dass, ausgehend von den Stoffen im Abfall, eine Stoff- und R-Satz-Identifikation mittels Gefahrstoffliste vorgenommen wird und im Anschluss daran eine Zuordnung zu den H-Kriterien nach AVV erfolgt. Bei nicht gezielt hergestellten Stoffen, wie Abfällen, gestaltet sich die Zuordnung zu den R-Sätzen und damit den H-Kriterien schwierig, da für die Gefahrstofflistenrecherche eine vorherige eindeutige Stoffidentifikation notwendig ist, die speziell bei Abfällen nur eingeschränkt möglich ist.

**Tabelle 7.8 Verknüpfung von gefahrenrelevanten Eigenschaften von Abfällen (H-Kriterien) und Gefährlichkeitsmerkmalen von Stoffen (R-Sätze) (BMU, 2005; verändert)**

H-Kriterien	R-Sätze
H1	R2, R3
H2	R7, R8, R9
H3-A H3-B	R11, R12, R15, R17 R10
H4	R36, R37, R38, R41
H5	R20, R21, R22, R48/ <sup>+</sup> , R65, R68/ <sup>+</sup>
H6	R23, R24, R25, R26, R27, R28, R39/ <sup>+</sup> , R48/ <sup>+</sup>
H7	R40, R45, R49, R68
H8	R34, R35
H9	-
H10	R60, R61, R62, R63
H11	R40, R46, R68
H12	R29, R31, R32, R33, R64, R66, R67
H13	-
H14	R50, R51, R52, R53, R54, R55, R56, R57, R58, R59

Die Entstehungsgeschichte der hier vorliegenden Abfälle, also die biologisch-chemische Entfernung von Inhaltstoffen aus einem Abwassergemisch verschiedener Kläranlagen resp. Einzugsgebiete, die Klärschlammstabilisierung, Klärschlammverbrennung und abschließend die nasschemische Aufbereitung unter Verwendung verschiedener Chemikalien verdeutlicht, dass hier Stoffgemische vorliegen. Diese können i.d.R. durch ihre Elementgehalte, wie sie üblicherweise bei Abfallanalysen ermittelt werden, nicht jedoch durch die Benennung von Einzelverbindungen charakterisiert werden. Im Folgenden wird beispielhaft die Überprüfung der Gefährlichkeit des Laugungsrückstands auf Grundlage der Analyseergebnisse dieses Abfalls (vgl. Tabelle 7.2) nach den Vorgaben des AVV resp. den Hinweisen zur AVV aufgezeigt.

### 7.2.1.2 Gefahrstofflisteneinträge

Wie oben bereits angedeutet, ermöglicht die Angabe von Elementgehalten in Abfallanalysen weder einen Rückschluss auf Einzelverbindungen, noch kennzeichnet sie den Gehalt chemisch reiner Elemente. Sie lässt lediglich einen allgemeinen Rückschluss auf Verbindungen zu, an denen das Element beteiligt ist. Die Suche nach Einzelverbindungen in der Gefahrstoffliste ist auf dieser Datengrundlage nicht möglich. Für einige Schwer- resp. Halbmetalle umfasst die Gefahrstoffliste Einträge, die diesen Umstand berücksichtigen, beispielsweise für Blei- und Cadmiumverbindungen. Weist ein Stoffgemisch (hier: Abfall) Bleiverbindungen, die im Einzelnen nicht bekannt sind, in einer durch den Elementgehalt angegebenen Größenordnung zwischen 0,25 M.-% und 0,5 M.-%, resp. 2.500 mg/kg und 5.000 mg/kg, auf, so ist das Stoffgemisch mit dem Kombinations-R-Satz R52/53, „Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern langfristig schädliche Wirkungen haben“, zu versehen. Für Cadmiumverbindungen liegt der Konzentrationsbereich<sup>5</sup> bei 1.000 mg/kg bis 2.500 mg/kg – der entsprechende Kombinations-R-Satz ist R20/21/22 – „Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut“. Der Laugungsrückstand weist weder bei Blei noch bei Cadmium Konzentrationen in dieser Größenordnung auf, weitere Einträge, die mit der vorliegenden Abfallanalyse in Verbindung mit der Gefahrstoffliste gebracht werden können, liegen nicht vor, womit die Überprüfung der Gefährlichkeit jedoch nicht abgeschlossen ist. Insbesondere für die Kriterien, für die die Gefahrstoffliste keine R-Sätze vorsieht (H9, H13), sind weitere Sondierungen notwendig. Insgesamt darf nicht vernachlässigt werden, dass die Feststellung des Gefährlichkeitspotenzials unter Zuhilfenahme des Gefahrstoffrechtes u.U. kein Ergebnis liefert, weil die Einzelverbindungen namentlich unbekannt sind. Die Hinweise zur AVV zeigen daher weitere allgemeine und abfallschlüsselnummerspezifische Überprüfungsansätze auf.

### 7.2.1.3 Allgemeine Überprüfungsansätze für H9 und H13

Es ist nicht anzunehmen, dass der Laugungsrückstand potenziell infektiöse Erreger (H9-Kriterium) enthält, da alle organischen Verbindungen durch die thermische Klärschlammbehandlung ( $T > 850^{\circ}\text{C}$ ) und die nachfolgende nasschemische Aufbereitung ( $\text{pH} < 1$ ) mit ausreichend hoher Wahrscheinlichkeit zerstört wurden. Darüber hinaus ist das H9-Kriterium nach Nr. 3.3 der Hinweise zur AVV insbesondere für Abfälle der Kapitelnummer 18 - Abfälle aus der humanmedizinischen oder tierärztlichen Versorgung und Forschung - relevant; diese liegen hier nicht vor. Für das H13-Kriterium leiten die Hinweise zur AVV Bestimmungsgrenzen aus dem europäischen Abfallrecht, hier Entscheidung 2003/33/EG zur

---

<sup>5</sup> Bei höheren Konzentrationen werden i.d.R. zusätzliche R-Sätze vergeben.

Festlegung von Kriterien und Verfahren für die Annahme von Abfällen auf Abfalldeponien (EU, 2002), ab. Demnach gilt das H13-Kriterium als erfüllt und folglich der Abfall als gefährlich i.S. der AVV, wenn mindestens einer der in Tabelle 7.9 aufgeführten Grenzwerte überschritten wird. Zum Abgleich ist demnach eine Eluat-Analyse des Abfalls notwendig. Aufgrund zu geringer repräsentativer Abfallmengen war es im Rahmen der Laboruntersuchungen nicht möglich, Eluatuntersuchungen durchzuführen.

**Tabelle 7.9 Eluat-Konzentrationsgrenzen für die gefahrenrelevante Eigenschaft H13 (BMU, 2005; verändert)**

Parameter	Konzentration im Eluat [mg/l]
Antimon	0,07
Arsen	0,2
Barium	10
Blei	1
Cadmium	0,1
Chrom <sub>ges.</sub>	1
Kupfer	5
Molybdän	1
Nickel	1
Quecksilber	0,02
Selen	0,05
Zink	5
Fluorid	15

#### 7.2.1.4 Abfallschlüsselnummerspezifische Überprüfungsansätze

Für die Abgrenzung des Spiegeleintrags 19 02 05\* / 19 02 06 verweisen die Hinweise zur AVV auf Konzentrationsgrenzen für Metallverbindungen auf Grundlage von Elementgehalten (vgl. Tabelle 7.10). Bei Überschreitung wird so eine Zuordnung zu den H-Kriterien (hier: H6, H7, H14) ohne vorherige Bestimmung eines R-Satzes nach Gefahrstoffliste ermöglicht. Somit fußt die Zuordnung zu den H-Kriterien in diesen Fällen nicht auf dem Gefahrstoffrecht, sondern auf abfallrechtlichen Vorgaben.

**Tabelle 7.10 Konzentrationsgrenzen für Metallverbindungen (BMU, 2005; verkürzt, verändert)**

Stoff	Stoff fließt in den Konzentrationssummenwert ein		
<b>Arsen</b>	x	x	x
<b>Cadmium</b>	x	x	x (nur bestimmte Verbindungen gem. Stoffrichtlinie)
<b>Chrom VI</b>	x	x	x
<b>Kupfer</b>		x (nur bestimmte Verbindungen gem. Stoffrichtlinie)	
<b>Quecksilber</b>	x	x	
<b>Nickel</b>	x (nur Tetracarbonylnickel)	x (nur bestimmte Verbindungen gem. Stoffrichtlinie)	x
<b>Blei</b>	x (nur bestimmte Verbindungen gem. Stoffrichtlinie)	x	x (nur bestimmte Verbindungen gem. Stoffrichtlinie)
<b>Selen</b>		x	
<b>Zinn</b>	x (nur bestimmte Verbindungen gem. Stoffrichtlinie)	x	
<b>Thallium</b>	x		
<b>Zink</b>	x (nur Trizinkdiphosphid)	x	
<b>Konzentrations- grenze [mg/kg]</b>	1.000 (Summenwert)	2.500 (Summenwert)	1.000 (Einzelwert)
<b>H-Kriterium</b>	H6 - giftig	H14 - ökotoxisch	H7 - krebserzeugend

Ein Abgleich mit den Analyseergebnissen des Laugungsrückstands (vgl. Tabelle 7.2) ergibt, dass das H14-Kriterium (ökotoxisch) als erfüllt anzusehen ist, da die Summe der zu berücksichtigenden Metallkonzentrationen mit 4.858 mg/kg (Cadmium: 5 mg/kg; Blei: 163 mg/kg; Zink: 4.690 mg/kg) deutlich über dem angegebenen Grenzwert von 2.500 mg/kg liegt. Somit ist der Laugungsrückstand als gefährlicher Abfall i.S. der AVV anzusehen, als Abfallschlüssel ist der Spiegeleintrag mit dem Stern als Gefährlichkeitssymbol - 19 02 05\* - zu vergeben. Aufgrund der aufsummierten Metallkonzentrationen in Höhe von 11.724 mg/kg (Cadmium: 24 mg/kg; Blei: 4.100 mg/kg; Zink: 7.600 mg/kg; vgl. Tabelle 7.3) ergibt sich für den Reextraktionsrückstand ebenfalls eine Gefährlichkeit i.S. der AVV. Daher ist er, wie der Laugungsrückstand, mit der Abfallschlüsselnummer 19 02 05\* zu versehen.

Die Bundesländer Berlin und Brandenburg greifen bei der Zuordnung von Abfallarten zu Spiegeleinträgen der AVV nicht auf die Hinweise des Bundes zur AVV, sondern mit den „Vollzugshinweisen zur Zuordnung von Abfällen zu den Abfallarten eines Spiegeleintrages“ auf vergleichbare länderspezifische Vorgaben zurück. Ein wesentliches Merkmal dieser Regelungen ist die Umkehr der Zuordnungssystematik bei Spiegeleinträgen. Die Bundesregelung sieht vor, Abfälle erst nach erfolgtem Nachweis der Gefährlichkeit mit dem Gefahrensymbol zu versehen, die vorgenannten Länderregelungen versehen die Abfälle, in Erweiterung der Regelvermutung bei gefährlichen Abfällen ohne Spiegeleintrag, bis zum Nachweis ihrer Ungefährlichkeit mit dem gefahrenanzeigenden Stern. Sowohl der Laugungsrückstand als auch der Reextraktionsrückstand sind nach dieser Vorgehensweise ohne weitere Prüfung mit der Abfallschlüsselnummer 19 02 05\* zu bezeichnen. Wird der Abfallbehörde gegenüber der Nachweis der Ungefährlichkeit eines solchen Abfalls erbracht, kann die Schlüsselnummer 19 02 06 vergeben werden.

Tabelle 7.11 dokumentiert eine zusammenfassende Übersicht über die Bezeichnung und die Gefährlichkeit der beim PASCH-Prozess anfallenden festen und flüssigen Abfälle.

**Tabelle 7.11 Bezeichnung und Gefährlichkeit der im PASCH-Prozess anfallenden Rückstände**

	Laugungs-rückstand	Reextraktions-rückstand	Reextraktions-abwasser	Prozessabwasser
Menge pro Tonne Klärschlammasche	0,6 t	0,02 t	0,25 m <sup>3</sup>	9 - 10 m <sup>3</sup>
Menge pro Tonne P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,4 t	0,11 t	1,4 m <sup>3</sup>	50,6 - 56,2 m <sup>3</sup>
Menge pro Tonne P	7,7 t	0,26 t	3,2 m <sup>3</sup>	115,4 - 128,2 m <sup>3</sup>
Abfall gem. KrW-/ AbfG	ja	ja	ja	nein
Abfallschlüsselnummer (ASN) gem. AVV	19 02 05* Schlämme aus der physikalisch-chemischen Behandlung, die gefährliche Stoffe enthalten	19 02 05* Schlämme aus der physikalisch-chemischen Behandlung, die gefährliche Stoffe enthalten	19 02 07* Öl und Konzentrate aus Abtrennprozessen	Indirekteinleiter-qualität
Gefährlicher Abfall gem. AVV (auslösendes Kriterium)	ja (H14, ökotoxisch)	ja (H14, ökotoxisch)	ja (Regelvermutung)	

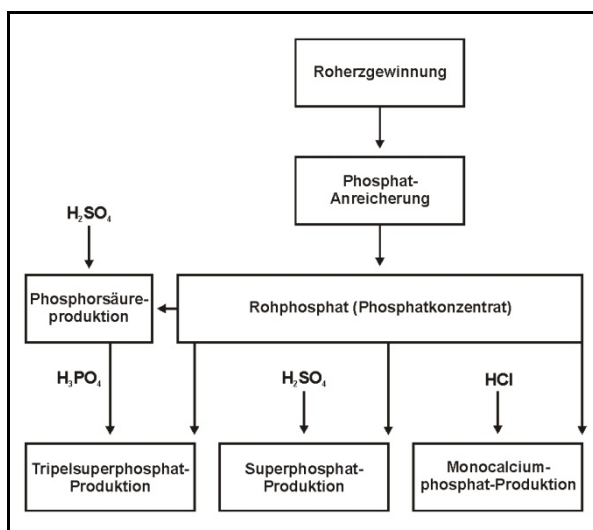
### 7.2.2 Abwässer

Wie bereits in Kapitel 7.2 aufgezeigt, kann das Prozessabwasser, mit seinen aufgrund der vorliegenden Datenlage als unbedenklich einzustufenden Eigenschaften, in eine öffentliche Abwasseranlage eingeleitet werden. Aus Vorsorgegründen wird eine (den Konzentrationen nach zwar mögliche) Einleitung in ein Gewässer vorerst nicht in Betracht gezogen. Zu erwarten sind hohe Gehalte an Calciumchlorid im Bereich von 50 - 100 mg/l. Vor diesem Hintergrund ist die Eignung des Prozessabwassers als Phosphorfällmittel im Kläranlagenbetrieb (kommunale Abwasserreinigung) zu überprüfen.

Der als Reextraktionsabwasser bezeichnete Rückstand ist entgegen der aus dem alltäglichen Sprachgebrauch resultierenden naheliegenden Vermutung nicht den Abwässern, sondern den Abfällen i.S. KrW-/ AbfG zuzuordnen.

## 7.3 Reststoffe aus der Primärerzeugung von Phosphor-Einzel-nährstoffdüngemitteln

Zur Erzeugung von phosphorhaltigen Einzelnährstoffdüngern, insbesondere den sog. Superphosphaten (Singlesuperphosphat - SSP, Doppelsuperphosphat - Concentrated SSP, und Tripelsuperphosphat - TSP), werden Phosphaterze, also magmatische Apatite und sedimentäre Phosphorite, verarbeitet. Die weltweiten Roherzvorräte in Höhe von 75 - 144  $10^9$  t setzen sich zu ca. 10 – 12% aus Apatitlagerstätten, und zu ca. 85% aus Phosphoritlagerstätten zusammen (BMU, 2007). Die industrielle Phosphatdüngerproduktion aus Guano spielt mittlerweile nur noch eine untergeordnete Rolle.

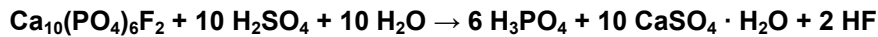
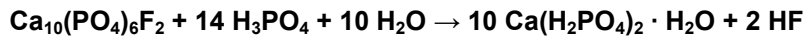
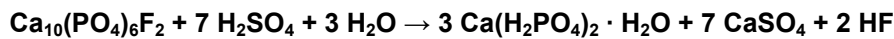
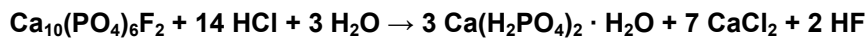


**Bild 7.5 Schematische Darstellung der Düngemittelproduktion aus Phosphaterzen**

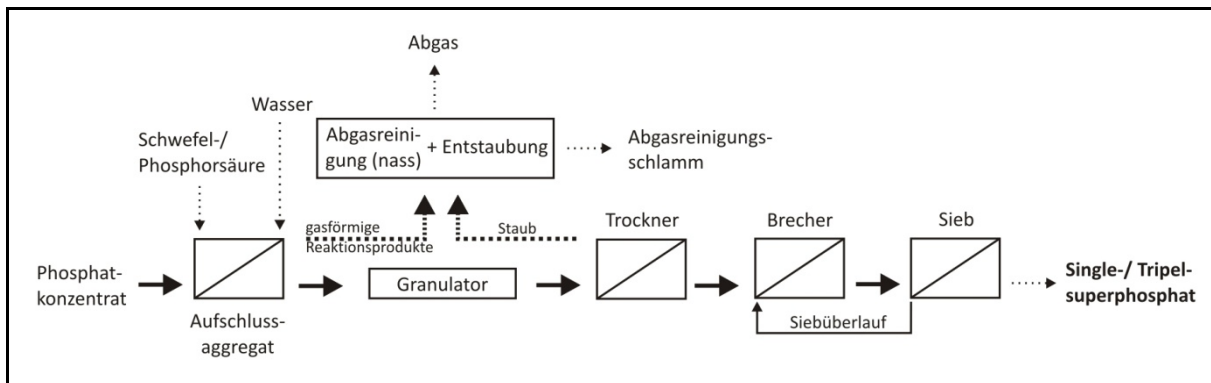
Um die phosphorhaltigen, schlecht wasserlöslichen Roherze in eine kurzfristig pflanzenverfügbare Form für die Landwirtschaft (Mineraldünger) umzuwandeln, sind in einem ersten



Schritt nach der bergmännischen Gewinnung Anreicherungsverfahren mittels Trocken- oder Nassaufbereitung (Produkt: „Rohphosphat“, auch: „Phosphatkonzentrat“) und anschließend Aufschlussprozesse in industriellem Maßstab notwendig. Neben der Möglichkeit des trockenen, thermischen Aufschlusses von Rohphosphaten (Glühphosphate) ist die nasschemische Aufbereitung der international vorherrschende Aufschlussprozess (vgl. Bild 7.5). Hierbei kommen in erster Linie Schwefelsäure -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - (Produkt: Superphosphat, 7 - 10,5% P, entsprechend 16 - 24%  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt) und Phosphorsäure -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - (Produkt: Tripelsuperphosphat, 16,5 - 21% P, entsprechend 38 - 48%  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt) zum Einsatz. Doppelsuperphosphate entstehen durch die Mischung beider Säuren. Bei der Verwendung von Salzsäure als Aufschlusssubstanz bildet sich Calciumdihydrogenphosphat (Monocalciumphosphat mit einem P-Gehalt von ca. 26% P, entsprechend einem  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt von etwa 60%), das insbesondere Verwendung in der Futtermittelindustrie findet, aufgrund seiner Pflanzenverfügbarkeit aber auch zu Dünge Zwecken verwendet werden kann. In der Düngemittelproduktion werden Rohphosphate weltweit überwiegend mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Der beim schwefelsauren Aufschluss (hier: „Superphosphat“) reaktionsbedingt anfallende, sog. Phosphatgips ( $\text{CaSO}_4$ ) wird nicht abgetrennt, sondern verbleibt im Gegensatz zum Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) des salzsauren Aufschlusses als Nebenbestandteil im Dünger (s. dazu unten stehenden Kasten). Eine weitere bedeutsame Verwendung von Phosphaterzen neben der direkten Weiterverarbeitung zu Phosphordüngemitteln ist die Herstellung von (Nass-) Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; auch: Monophosphorsäure, Orthophosphorsäure), die in erster Linie als Einsatzstoff für die Tripelsuperphosphatherstellung und die Mehrnährstoffdüngerproduktion (z.B. Ammoniumphosphate, sog. NP-Dünger) sowie zur Produktion technischer Phosphate (z.B. Magnesiumphosphate, Aluminiumphosphate) genutzt wird. Bei der Nassphosphorsäureproduktion fällt im Mittel pro Tonne Phosphorsäure etwa die dreifache Menge Phosphatgips an, der deponiert, aufgehaldet oder in Oberflächengewässer eingeleitet wird. Der nachfolgende Kasten zeigt die (Haupt-) Bruttoreaktionsgleichungen für die Produktion von Nassphosphorsäure, Tripelsuperphosphat, Superphosphat und Monocalciumphosphat aus Phosphatkonzentrat (hier: Fluorapatit).

**Schwefelsäureaufschluss → Nassphosphorsäure****Phosphorsäureaufschluss → „Tripelsuperphosphat“****Schwefelsäureaufschluss → „Superphosphat“****Salzsäureaufschluss → Monocalciumphosphat**

Das Produktionsprinzip der Superphosphate ist identisch - für die jeweiligen Reaktionen wird Rohphosphat intensiv mit Säure vermischt. Generell können die Produktionsprozesse in Batch-Verfahren und kontinuierliche Verfahren gegliedert werden, wobei bis in die 1970er Jahre die Batchprozesse vorherrschten und modernere Produktionsanlagen heute i.d.R. kontinuierlich betrieben werden. Bild 7.6 zeigt ein Prozessschema zur Herstellung von Superphosphaten. Je nach technischer Ausführung des Aufschlussaggregates verläuft die Produktion kontinuierlich (z.B. Konusmischer) oder diskontinuierlich (z.B. Reaktionskammern).



**Bild 7.6 Produktion von Superphosphaten - Schematische Darstellung**

Der durchschnittliche Gesamtenergiebedarf zur Produktion von Tripelsuperphosphat beträgt etwa 6 bis 8 GJ je Tonne P (ca. 2,6 - 3,5 GJ/t  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Für die Gewinnung und Aufkonzentration wird der Energiebedarf im Mittel mit 6,6 GJ/t P (ca. 2,9 GJ/t  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) angegeben (BVT, 2007), insgesamt demnach etwa 12,6 bis 14,6 GJ/t P (ca. 5,5 - 6,4 GJ/t  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), wobei der Energieverbrauch für die Herstellung der Aufschlussäure (hier: Phosphorsäure) in Höhe von 24,7 GJ je Tonne P (ca. 10,8 GJ/t  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) zusätzlich zu berücksichtigen ist.

**Tabelle 7.12 Rückstände aus der Roherzgewinnung und der Phosphatanreicherung (weltweiter Durchschnitt) (nach BMU, 2007)**

	Roherzgewinnung / Phosphatanreicherung
Rückstände aus der Roherzgewinnung (Abraum)	2,3 t je Tonne Roherz (ca. 520 Mio. t/a)
Rückstände aus der Phosphat-Anreicherung (Berge, Waschberge)	680 kg je Tonne Roherz (ca. 155 Mio. t/a)
Rohphosphat	320 kg mit einem $P_2O_5$ -Gehalt von 30 bis 38 %, entsprechend 13,1 - 16,6 % P, je Tonne Roherz (ca. 73 Mio. t/a)

Klammerangaben: Absolute Mengen für 1994 weltweit

Bei der Roherzgewinnung fällt Abraum in einer Größenordnung von etwa 2,3 t pro Tonne Erz an. Bei der sich anschließenden Aufkonzentration des Roherzes (Produkt: Rohphosphat, Phosphatkonzentrat) fallen Rückstände an, die in Abhängigkeit des jeweiligen Anreicherungsverfahrens (z.B. Flotation) als Berge oder Waschberge (auch: Flotationsabgänge, Schlämme, Trüben) bezeichnet werden, und im weltweiten Mittel ca. 68 M.-% bezogen auf das eingesetzte Roherz betragen (BMU, 2007). Tabelle 7.12 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Rückstände der Roherzgewinnung und der Phosphatanreicherung. Das dargestellte mittlere Verhältnis von Abraum plus Berge zu Rohphosphat beträgt etwa 10:1; je nach Lagerstätte bzw. Mächtigkeit der Deckschichten kann das Verhältnis bis zu 25:1 betragen (BMU, 2007). Unabhängig vom Aufbereitungsverfahren wird das Roherz zerkleinert resp. aufgemahlen, was mit einer erheblichen Staubentwicklung einhergehen kann.

Bei der Herstellung von Düngemittelphosphaten, genauer beim Vermischen von Säure und Phosphatkonzentrat, entstehen gasförmige Reaktionsprodukte, insbesondere Fluorwasserstoff (HF), der in einer nachgeschalteten, meist nass ausgeführten Abgasreinigungsstufe (vgl. Bild 7.6) abgeschieden werden kann. In Abhängigkeit des Wirkungsgrades der Abgasreinigung kann es zu Emissionen fluorwasserstoffhaltiger Gase kommen. Durch den Kontakt mit dem Waschwasser entsteht Fluorwasserstoffsäure (auch: Flusssäure, HF), die mit siliziumhaltigen Erzbestandteilen weiter zu Hexafluorokieselsäure ( $H_2SiF_6$ ) reagieren kann und im Abgasreinigungsschlamm verbleibt. Je nach Ausführung der Abgasreinigungstechnik (Schüttschichtfilter, Elektrofilter, Venturi-Wäscher, usw.) fallen Schlämme, Trüben oder Stäube an, die Gehalte an Einsatzstoffen und Reaktanden aufweisen. Je nach Düngemitteltyp, Produktionsverfahren und eingesetzter Aufschlusssäure fallen zusätzlich zu den Abgasen und Abgasreinigungsschlämmen Prozessabwasser resp. Abwasserreinigungsschlämme an. Die Rückstandsarten aus der Herstellung von Superphosphat, Tripelsuperphosphat (TSP) und Monocalciumphosphat aus Rohphosphat dokumentiert Tabelle 7.13.

**Tabelle 7.13 Rückstände aus der Herstellung von Superphosphat, Tripelsuperphosphat und Monocalciumphosphat (nach BMU, 2007)**

	Singlesuperphosphat (SSP)	Tripelsuperphosphat (TSP)	Monocalciumphosphat
Aufschlussäure	Schwefelsäure	Phosphorsäure	Salzsäure
Rückstände	Hexafluorokieselsäure-, ammoniak- und phosphorsäurehaltige Abgasreinigungsschlämme / Entstaubungsrückstände, fluorwasserstoffhaltiges Abgas		Hexafluorokieselsäure-, calciumfluoridhaltige Abgasreinigungsschlämme / Entstaubungsrückstände calciumchloridhaltige Abwässer / Aufbereitungsschlämme, fluorwasserstoffhaltiges Abgas

Beim salzsauren Aufschluss von Phosphatkonzentrat entstehen, unter Einsatz von 1 t Konzentrat mit durchschnittlichem Phosphorgehalt und 0,95 t Salzsäure (33%) sowie ca. 2,25 m<sup>3</sup> Wasser, ca. 0,7 t Calciumphosphat. Die aus dem Gesamtverfahren resultierenden Abwasserreinigungsschlämme, d.h. Abgas- und Prozessabwasserschlämme, sind in Abhängigkeit vom Wassergehalt (hier ca. 30%) in einer Größenordnung von etwa 1,8 t anzusetzen; die calciumchloridhaltige Abwassermenge lässt sich zu etwa 1,7 m<sup>3</sup> abschätzen (BMU, 2007).

#### 7.3.1.1 Natürliche Radioaktivität

Eine bedeutsame Problematik im Zusammenhang der Phosphorerzgewinnung und Weiterverarbeitung ist die natürliche Aktivität der Radionuklide der Uran-Radium-Zerfallsreihe, die im Wesentlichen auf das in Phosphormineralen genesebedingt enthaltene Uranisotop 238 (<sup>238</sup>U) zurückzuführen ist.

Phosphatvorkommen weisen <sup>238</sup>Uran-Gehalte im Bereich von 8 bis 220 mg/kg auf (BT, 2009), das weltweite Mittel kann zu 125 mg/kg angenommen werden (BAETSLÈ, 1991), wobei hohe Phosphatgehalte mit hohen Urangehalten einhergehen und Phosphorite (Sedimentite) i.d.R. höhere Uran-Konzentrationen aufweisen als Apatite (Magmatite). Weltweit existieren keine „uranfreien“ Phosphorerze. Deutschland importiert überwiegend Phosphate aus marokkanischen, algerischen und israelischen Lagerstätten, deren Urangehalt im Bereich von 100 bis 130 mg/kg liegt. Der durchschnittliche Uran-Gehalt von phosphorhaltigen Düngemitteln in Deutschland wird auf 283 mg/kg bezogen auf den P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt (ca. 648 mg/kg P) abgeschätzt. Der jährliche Uraneintrag auf landwirtschaftlichen Nutzflächen kann bei durchschnittlicher Phosphordüngung mit Mineraldüngern bis zu 15 g/ha betragen (BT, 2009). Phosphordüngemittel weisen Uran-Konzentrationen zwischen 44 mg/kg (Dicalciumphosphat) und 180 mg/kg (Tripelsuperphosphat) auf. Mehrnährstoffdünger (PK, NP, NPK) enthalten wegen des Verdünnungseffektes durch weitere Düngebestandteile in der Regel Urangehalte von weniger als 100 mg/kg (BAETSLÈ, 1991). Neben Uran-238 sowie den zugehörigen Reihenzersetzungsprodukten (z.B. <sup>226</sup>Ra) enthalten Phosphorminerale auch Nuklide

der Thorium-Reihe (z.B. <sup>232</sup>Th) sowie den häufig in gesteinsbildenden Mineralien (z.B. Glimmer, Feldspat) anzutreffenden Betastrahler Kalium-40 (<sup>40</sup>K), allerdings mit nachrangiger Relevanz gegenüber den vorgenannten Uran-Radium-Nukliden. Für Phosphorite kann die Aktivität aus den Nukliden der Uran-Radium-Reihe, insbesondere Uran-238, Radium-226 und Thorium-230, durchschnittlich zu 1.200 Bq/kg angenommen werden (BMU, 2007), die Spitzenwerte großer Phosphorit-Lagerstätten, beispielsweise in den USA oder Marokko, liegen zwischen 3.000 und 4.500 Bq/kg. Die Quantität der Aktivitäten der Reststoffe und Produkte ist in erster Linie abhängig von der Aktivität des jeweiligen Roherzes, wobei die spezifische Aktivität von Uran bei natürlicher Isotopenverteilung (99,27% <sup>238</sup>U; 0,72% <sup>235</sup>U; 0,0055% <sup>234</sup>U) 12,87 · 10<sup>6</sup> Bq/kg beträgt. Die weltweiten Phosphorerzreserven stellen mit potenziellen 15 bis 22 Mio. t Urangehalt ein bedeutsames Uranvorkommen dar. In Abhängigkeit des Weltmarktpreises wird Uran aus Phosphorerzen resp. durch die Reinigung von Phosphorsäure gewonnen.

In Folge der Weiterverarbeitung des Phosphatkonzentrates kommt es zur Aufteilung der Aktivität in verschiedene Stoffströme. Tabelle 7.14 zeigt radionuklidspezifische Aktivitäten von Düngemitteln und produktionsbedingten Rückständen.

**Tabelle 7.14 Radionuklidspezifische Aktivitäten von Stoffströmen der Phosphat-  
erzverarbeitung (nach BAETSLÈ, 1991; BMU, 2008)**

	Uran-Radium-Reihe			Thorium-Reihe
	<sup>238</sup> U	<sup>230</sup> Th	<sup>226</sup> Ra	<sup>232</sup> Th
<b>Schwefelsäureaufschluss</b>				
Phosphorgips [Bq/kg]	228	480	1.100 - 1.600	< 12
Phosphorsäure [Bq/kg]	1.200 - 1.500	k.A.	300	k.A.
Superphosphat [Bq/kg]	840 - 1.080	110 - 910	700 - 960	< 25 - 44
<b>Phosphorsäureaufschluss</b>				
Tripelsuperphosphat [Bq/kg]	1.800 - 2.160	1.735	700 - 800	k.A.
<b>Salzsäureaufschluss</b>				
CaF <sub>2</sub> -Schlamm [Bq/kg]	3.600 - 6.000	-	-	-
CaCl <sub>2</sub> -Schlamm [Bq/kg]	-	-	2.000 - 4.000	-
Dicalciumphosphat [Bq/kg]	k.A.	-	740	< 37

Darüber hinaus verursacht das Aufmahlen und Weiterarbeiten des Roherzgesteins bzw. des Phosphatkonzentrates neben den bereits erwähnten Staubemissionen auch die Freisetzung der gasförmigen Radionuklide der Uran-Radium-Reihe Radon-222 (<sup>222</sup>Rn), Polonium-210 (<sup>210</sup>Po) und Blei-210 (<sup>210</sup>Pb). Die damit verbundene Aktivität kann zu 1.000 Bq/kg Roherz angenommen werden (BAETSLÈ, 1991).

Alle phosphorhaltigen Düngemittel enthalten Uran als Spurenelement, wobei das Tripelsuperphosphat die insgesamt höchste Aktivität aufweist, was auf die Zusammenführung der Einzelaktivitäten aus Phosphorsäure und Phosphatkonzentrat

zurückzuführen ist. Die niedrigste Aktivität ist bei salzsäureaufgeschlossenen Calciumphosphaten zu erwarten (vgl. Tabelle 7.14).

### 7.3.1.2 *Bezeichnung und Gefährlichkeit der Abfälle*

Um die Abfallbezeichnung gemäß der in Kapitel 7.2.1 aufgezeigten Vorgehensweise vorzunehmen, ist es sinnvoll, die Abfälle aus der Phosphorerzgewinnung und -anreicherung und die Abfälle aus der Düngemittelherstellung getrennt zu betrachten. Obwohl beide Abfallgruppen in unmittelbarem prozesstechnischem und i.d.R. auch räumlichem Zusammenhang stehen, systematisiert die Abfallverzeichnisverordnung Abfälle nach ihrer Branchenherkunft, wobei die Erzgewinnung dem Bergbau (Kapitel 01 - Abfälle, die beim ... Gewinnen ... von Bodenschätzen entstehen) und die Düngemittelproduktion der Chemischen Industrie (Kapitel 06 - Abfälle aus ... chemischen Prozessen) zugeordnet wird.

### 7.3.1.3 *Abfälle aus dem Bergbau*

Ungeachtet der Gegebenheit, dass in Deutschland heute keine Phosphatvorkommen mehr abgebaut werden, fallen Rückstände aus der „ ... Förderung und Aufbereitung von Rohstoffen ... (z.B. im Bergbau, bei der Erdölförderung usw.)“ grundsätzlich unter den Geltungsbereich des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes (Anhang I, Abfallgruppe Q11) und sind dementsprechend mit einem Abfallschlüssel gemäß Abfallverzeichnisverordnung zu versehen. Der beim Abbau von Erzkörpern anfallende Abraum lässt sich dem Kapitel 01 - „Abfälle, die beim Aufsuchen, Ausbeuten und Gewinnen sowie bei der physikalischen und chemischen Behandlung von Bodenschätzen entstehen“ in Kombination mit der Gruppe 01 - „Abfälle aus dem Abbau von Bodenschätzen“ zuordnen. In Verbindung mit der Abfallkennzahl 02 ergibt sich der Abfallschlüssel zu 01 01 02 - „Abfälle aus dem Abbau von nichtmetallhaltigen Bodenschätzen“. Ein Spiegeleintrag für gefährliche Abfälle zu diesem Abfallschlüssel existiert nicht, d.h. Abraum (im Geltungsbereich des KrW-/ AbfG) wird vom Gesetzgeber grundsätzlich nicht als gefährlicher Abfall eingestuft.

Rückstände aus Aufbereitungs- bzw. Aufkonzentrierungsprozessen von Bodenschätzen (auch: Berge, Waschberge) werden ebenfalls der Bergbaubranche zugeschrieben. Wie die vorgenannten Abfälle fallen sie sowohl unter die Gruppe Q11 des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes als auch in das Kapitel 01 der Abfallverzeichnisverordnung und sind darüber hinaus der Gruppe 04 - „Abfälle aus der physikalischen und chemischen Weiterverarbeitung von nichtmetallhaltigen Bodenschätzen“ zuzuordnen. Da es bei Aufbereitungsvorgängen grundsätzlich auch zur Anreicherung von gefährlichen Stoffen in Flotationsabgängen, Schlämmen oder Stäuben kommen kann – entweder durch Zugabe von Hilfs- und/oder Betriebsstoffen oder durch die Aufkonzentration von in Bodenschätzen enthaltenen Elementen wie z.B. Schwermetalle – umfasst die AVV für diese Art Abfälle einen



Spiegeleintrag. Mögliche Abfallschlüsselnummern sind demnach 01 04 07\* - „gefährliche Stoffe enthaltende Abfälle aus der physikalischen und chemischen Weiterverarbeitung von metallhaltigen Bodenschätzen“ sowie 01 04 12 - „Aufbereitungsrückstände und andere Abfälle aus der Wäsche und Reinigung von Bodenschätzen mit Ausnahme derjenigen, die unter 01 04 07\* ... fallen“.

Grundsätzlich sind die Schadstoffkonzentrationen in den Aufbereitungsrückständen von der Qualität und Zusammensetzung des Roherzes sowie der Art der Aufbereitungstechnik abhängig. Weil schon die Schwermetallgehalte im Phosphorroherz große Schwankungsbreiten aufweisen (vgl. Tabelle 7.15), ist eine Einstufung der Gefährlichkeit von Aufbereitungsabfällen im Einzelfall vorzunehmen.

Die Kontrolle der allgemeinen und speziellen Überprüfungsansätze für die Gefährlichkeitsmerkmale von Abfällen nach AVV ergibt auf Grundlage der zur Verfügung stehenden Informationen kein abschließendes, eindeutiges Ergebnis. Das Kriterium H13 ist aufgrund unzureichender Informationen zum Eluatgehalt von Rückständen aus Aufkonzentrierungsprozessen nicht überprüfbar. Die Überprüfung der Merkmale H6 (giftig) und H14 (ökotoxisch) ergibt auch bei Summierung der Maximalgehalte eine Unterschreitung der Grenzkonzentrationen – mangels spezifischer Informationen ausgehend von Schwermetallgehalten in Roherzen (vgl. Tabelle 7.15).



**Tabelle 7.15 Schwankungsbreiten für Schwermetallgehalte in Phosphatroherzen (ULLMANN, 2008)**

	Konzentration [mg/kg]	
	Min	Max
Arsen	1	300
Cadmium	0,01	120
Chrom <sub>ges.</sub>	0,3	460
Kobalt	0,5	6
Kupfer	6	80
Blei	3	40
Mangan	6	300
Quecksilber	0,01	0,1
Molybdän	1	10
Nickel	1	85
Zink	3	800
Summe H6 [Max-Werte] (hier: Arsen, Cadmium, Quecksilber)	420,1 (1.000)	
Summe H14 [Max-Werte] (hier: Arsen, Cadmium, Quecksilber, Blei, Zink)	1.260,1 (2.500)	

Angaben in Klammern: Summengrenzkonzentration gemäß AVV

Bei einer möglichen Aufkonzentration von Schadstoffen in den Rückständen ist die Überschreitung der Grenzkonzentrationen zur Erfüllung der in Tabelle 7.15 aufgeführten Gefährlichkeitskriterien (Klammerwerte) jedoch nicht auszuschließen. Insbesondere im Zusammenhang mit dem Urangehalt von Phosphatroherzen ist das Gefährlichkeitsmerkmal H6 (giftig) für Aufbereitungsrückstände gesondert zu überprüfen, da Uran laut Anhang I zur Richtlinie 67/548/EWG (Gefahrstoffliste) als „sehr giftiger“ Stoff (T+) eingestuft ist.

### Abfälle mit natürlicher Radioaktivität

Stoffe mit natürlicher Radioaktivität werden als NORM-Materialien (Naturally Occuring Radioactive Materials) bezeichnet. Dieser Begriff umfasst auch unveränderte, natürlich vorkommende radionuklidhaltige Rohstoffe, wie z.B. Apatit oder Bauxit, in erster Linie werden damit aber Rückstände oder Hinterlassenschaften aus bergbaulichen und damit im Zusammenhang stehenden Tätigkeiten assoziiert, die eine durch natürliche oder technische Prozesse angereicherte resp. gegenüber dem Ausgangsmaterial erhöhte natürliche Radioaktivität aufweisen. Der wesentliche Unterschied zu radioaktiven Stoffen, die im Zusammenhang mit der Nutzung der Kernenergie anfallen, ist, dass sie nicht per se radioaktive Stoffe im Sinne des Atomgesetzes (AtG) sind. Der Umgang und die Entsorgung dieser Rückstände fallen neben den Vorgaben aus dem Abfallrecht unter den Geltungsbereich der Strahlenschutzverordnung (StrlSchV), hier Kapitel 3 - Teil 3 „Schutz der Bevölkerung bei natürlich vorkommenden radioaktiven Stoffen“, und unterliegen ggfs. einer Überwachungsbedürftigkeit, die gemäß Anlage XII der Strahlenschutzverordnung in Verbindung mit §97 u.a. dann erforderlich wird, wenn die Summe der spezifischen Aktivitäten der Radionuklide <sup>238</sup>Uran und <sup>232</sup>Thorium die sog. Überwachungsgrenze von 1 Bq/g (entsprechend 1.000 Bq/kg, Anm. d.Verf.) übersteigt (Anlage XII Teil B, Nr. 1). Anlage XII Teil A zu vorgenannter Verordnung umfasst eine Liste von Rückständen, die auf eine Überwachungsbedürftigkeit hin zu untersuchen sind, darunter „Nicht aufbereitete Phosphorgipse, Schlämme aus deren Aufbereitung sowie Stäube und Schlacken aus der Verarbeitung von Rohphosphat (Phosphorit)“. Erst mit der Feststellung der Überwachungsbedürftigkeit gelten die Rückstände als radioaktive Stoffe im Sinne des Atomgesetzes (AtG) und verlieren ihre Abfalleigenschaft i.S. des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes, dessen Geltungsbereich sich ausdrücklich nicht auf „Kernbrennstoffe und sonstige radioaktive Stoffe im Sinne des Atomgesetzes“ (§2 (2) Nr. 2) erstreckt. Hintergrund der Überwachungsbedürftigkeit ist der Schutz von „Einzelpersonen der Bevölkerung“ vor der „schädlichen Wirkung ionisierender Strahlung“, hier insbesondere für alle Personen, „die bei der Behandlung, beim Transport, evtl. Zwischenlagerungen und dem Einbau auf der Deponie ... exponiert werden können“ (GELLERMANN, 2003). Eine Entlassung aus der Überwachung resp. dem Geltungsbereich des Atomgesetzes kann u.a. dann erfolgen, wenn sichergestellt ist, dass „eine effektive Dosis von 1 Millisievert im Kalenderjahr auch ohne weitere Maßnahmen nicht überschritten wird“ (§98 (2) StrlSchV); erst dann kann eine Entsorgung der Rückstände gemäß den Vorgaben des Abfallrechtes vorgenommen werden.

Die Überschreitung der Gesamtkonzentrationsgrenze von 1.000 mg/kg (0,1%) – als Summe aller als sehr giftig eingestuften Stoffe – führt zur Einstufung als gefährlicher Abfall gemäß Abfallverzeichnisverordnung - unabhängig von der Überprüfung der Schwermetallgesamtgehalte. Darüber hinaus können Schlämme und Flotationsabgänge aus der Phosphat-

anreicherung durchschnittliche Gehalte an Radionukliden aufweisen, die Aktivitäten im Bereich von 150 - 1.400 Bq/kg verursachen (BMU, 2007). Liegen die Schlämme in konzentrierter Form vor, können deutlich höhere Aktivitäten erreicht werden, weshalb das Entsorgungsprozedere dieser Abfälle ebenfalls im Einzelfall zu begutachten ist (s. dazu vorstehenden Kasten).

Zusammen genommen sind die Abfälle aus Aufkonzentrierungsprozessen von Phosphatrohherzen daher potenziell als „gefährlich“ i.S. der Abfallverzeichnisverordnung resp. als „radioaktive Stoffe“ i.S. des Atomgesetzes einzustufen.

#### 7.3.1.4 Abfälle aus der Düngemittelproduktion

Die Rückstände aus der Phosphordüngemittelherstellung, hier insbesondere Schlämme aus der Abluftbehandlung (Abgasreinigungsschlämme, Entstaubungsrückstände) sowie Schlämme aus der Prozessabwasserbehandlung, fallen unter die Gruppe Q9 „Rückstände von Verfahren zur Bekämpfung der Verunreinigung (z.B. Gaswaschschlamm ...)“ des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes und sind dem Kapitel 06 der Abfallverzeichnisverordnung - „Abfälle aus anorganischen Prozessen“ zuzuordnen. Das Waschwasser aus der Abluftbehandlung durchläuft i.d.R. eine Absetzstufe, so dass die dabei anfallenden Schlämme, wie auch die Prozessabwasserschlämme, als „Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung“ (Gruppe 05) eingestuft werden können. Die zutreffenden Abfallkennzahlen weisen einen Spiegeleintrag auf, so dass die vollständige Abfallschlüsselnummer nach Klärung der möglicherweise vorliegenden Gefährlichkeitsmerkmale 06 05 02\* „Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung, die gefährliche Stoffe enthalten“ bzw. 06 05 03 „Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung mit Ausnahme derjenigen, die unter 06 05 02\* fallen“ lautet. Wie bei den Schlämmen aus der Aufkonzentrierung des Roherzes (vgl. dazu vorstehende Abschnitte) ist nicht auszuschließen, dass Schwermetallkonzentrationen im gefahrenrelevanten Bereich auftreten. Wie bereits dargelegt, gilt aus diesem Grund in manchen Bundesländern die Regelvermutung der Gefährlichkeit solcher Abfälle, weshalb sie i.F. als „potenziell gefährlich“ eingestuft werden. In Abhängigkeit der Roherzqualität, der angestrebten Produktart und -qualität sowie des jeweilig eingesetzten Produktionsverfahrens fallen u.U. weitere Prozessabwässer an, über deren Zusammensetzung im Einzelnen unzureichende Angaben vorliegen. Insgesamt ist davon auszugehen, dass die Abwässer Reaktionsprodukte aus Hilfs-, Betriebs- und Einsatzstoffen, Schwermetalle, Radionuklide, Phosphor- und Stickstoff- sowie Fluorverbindungen enthalten können und möglicherweise einer weitergehenden Abwasserbehandlung bedürfen. Sie sind daher im Einzelfall zu bewerten und gelten i.F. als „potenziell behandlungsbedürftig“ bzw. als „nicht per se indirekteinleitergeeignet“.

Tabelle 7.16 dokumentiert zusammenfassend die Rückstände aus der Gewinnung und Weiterverarbeitung von Phosphorroherzen zu Phosphoreinzeldüngemitteln sowie deren Einstufung gemäß Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz und Abfallverzeichnisverordnung.

**Tabelle 7.16 Rückstände aus der Gewinnung und Weiterverarbeitung von Phosphorroherzen zu Phosphor-Einzelnährstoffdüngemitteln (Mengen nach: BVT, 2007; BMU, 2007)**

	Abraum	Waschberge	Stäube / Schlämme	Prozessabwässer
<b>Menge pro Tonne Rohphosphat</b>	2,3 t	0,68 t	1,8 t <sup>++</sup>	1,7 m <sup>3++</sup>
<b>Menge<sup>+</sup> pro Tonne P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	6,1 - 7,7 t	1,8 - 2,3 t	4,7 - 6,0 t <sup>++</sup>	4,5 - 5,7 m <sup>3++</sup>
<b>Menge pro Tonne P</b>	14 - 17,6 t	4,1 - 5,3 t	10,8 - 13,7 t	10,3 - 13,1 m <sup>3</sup>
<b>Abfall gem. KrW-/ AbfG</b>	ja	ja	ja	
<b>Abfallschlüsselnummer (ASN) gem. AVV</b>	01 01 02  Abfälle aus dem Abbau von nicht metallhaltigen Bodenschätzen	01 04 12 / 01 04 07*  Aufbereitungsrückstände und andere Abfälle aus der Wäsche und Reinigung von Bodenschätzen mit Ausnahme derjenigen, die unter 01 04 07* fallen	06 05 03 / 06 05 02*  Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung mit Ausnahme derjenigen, die unter 06 05 02* fallen	Indirekteinleiterqualität ist im Einzelfall zu überprüfen - potentiell behandlungsbedürftig
<b>Gefährlicher Abfall gem. AVV (auslösendes Kriterium)</b>	nein	potentiell gefährlich (H6, H14)	potentiell gefährlich (H6, H14)	
+ - Bei einem P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Gehalt im Rohphosphat von 30 - 38 % ++ - Calciumphosphatproduktion mit Salzsäure als Aufschlussäure				

## 7.4 Ökobilanzielle Betrachtung

### 7.4.1 Allgemeines

Die Systematik der Ökobilanz auf der Grundlage der DIN ISO-Normen 14040 und 14044 erfordert i.d.R. ein hohes Maß an Informationsbreite und -tiefe. Das Vorgehen ist insgesamt sehr aufwändig und somit kosten- und zeitintensiv, was augenscheinlich sowohl auf politischer als auch auf unternehmerischer Ebene nur für wenige Fragestellungen als gerechtfertigt angesehen wird, was zumindest die überschaubare Zahl der öffentlich verfügbaren Ökobilanzen nach DIN vermuten lässt.

Vor diesem Hintergrund haben sich fallspezifische, individuelle Umweltbilanzverfahren entwickelt, die sich auf der einen Seite stark an den Grundzügen der Ökobilanzmethodik, bestehend aus den vier iterativen Phasen „Festlegung des Ziels und des Rahmens einer Ökobilanz“, „Sachbilanz“, „Wirkungsabschätzung“ und „Auswertung“, orientieren, andererseits aber nicht allen Anforderungen der angeführten Normen entsprechen. Mitunter sind es

Fragen der Transparenz, Überprüfbarkeit oder Nachvollziehbarkeit, die aus Gründen bewusster Geheimhaltung, beispielsweise aus Wettbewerbsgründen, eingeschränkt oder ausgeklammert werden. Häufig trägt jedoch eine lückenhafte oder fehlende Datenverfügbarkeit dazu bei, dass die Durchführung einer formal vollständigen Ökobilanz von vornherein fragwürdig resp. schwer durchführbar erscheint. Diese von der Methodik ähnlichen Verfahrensweisen lassen sich unter dem Sammelbegriff der Ökobilanziellen Betrachtung zusammenfassen.

Solche ökobilanziellen Verfahren werden häufig bei Fragestellungen aus der Abfallwirtschaft angewendet, da sie sich mit überschaubarem Aufwand prinzipiell dazu eignen, Näheres zur Umweltverträglichkeit von Entsorgungsalternativen aufzuzeigen. Die im Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz verankerte methodenoffene Forderung nach dem Nachweis der „besser umweltverträglichen Verwertungsart“ (§6, (1), KrW-/ AbfG), resp. der „umweltverträglicheren Lösung“ (§5 (5), KrW-/ AbfG) der Abwägungsproblematik Verwertung vs. Beseitigung von Abfällen, hat zur Spezialisierung solcher Instrumente beigetragen. Gegenüber der rein umweltbezogenen Betrachtungsweise der Ökobilanz können hier auch ökonomische Elemente in die Bewertung einfließen.

Die Abwägung zwischen der Verwertung und der Beseitigung von Abfällen beinhaltet unter dem Aspekt einer vergleichenden ökobilanziellen Betrachtung eine Besonderheit, wie an folgendem Beispiel deutlich wird:

Ergibt die Umweltbilanz für den Fall der Beseitigung eines Abfalls, z.B. auf einer Deponie, einen geringeren Umweltwirkungsgesamtwert als für den Fall einer Verwertung, z.B. eines Recyclingprozesses, kann daraus abgeleitet werden, dass die Beseitigung des Abfalls die für die Umwelt verträglichere Lösung ist. Dabei bleibt u.U. unberücksichtigt, dass der Recyclingprozess ein sog. „Sekundärprodukt“ hervorbringt, das aufgrund seiner Beschaffenheit dazu geeignet ist, ein Primärprodukt mit analogen Eigenschaften zu substituieren. Aus umweltbilanzieller Perspektive ersetzt das Sekundärprodukt die Herstellung und damit die Umweltwirkungen des auf diese Weise „eingesparten“ Primärproduktes, was im Umkehrschluss bedeutet, dass die potenziellen Umweltwirkungen des Primärprozesses dem Recyclingprozess „gutgeschrieben“ werden können und insgesamt zu einer Verringerung der Umweltbelastungssumme des Recyclingprozesses führen. In Abhängigkeit der Höhe der in Abzug gebrachten Umweltbelastungen des Primärprozesses kann sich für das hier angeführte Beispiel eine gegenteilige Lösung ergeben, und zwar die bessere Umweltverträglichkeit der Verwertung des Abfalls gegenüber dessen Beseitigung.

### 7.4.2 Ökobilanzielle Betrachtung der Klärschlammentsorgung

Vor dem Hintergrund der jüngeren Entwicklung der Klärschlammentsorgung in Deutschland wurden innerhalb der letzten Jahre verschiedene Klärschlammstudien auf Länderebene durchgeführt, um die Umweltverträglichkeit bzw. die Zukunftsfähigkeit unterschiedlicher Klärschlammentsorgungswege zu hinterfragen. U.a. greifen die Studien für die Länder Schleswig-Holstein (IFEU, 2002) und Nordrhein-Westfalen (MUNLV, 2006) unter Nutzung der Ökobilanzmethodik explizit die Frage nach der „besseren Umweltverträglichkeit“ von Verwertung versus Beseitigung unter den im Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz genannten Kriterien (vgl. §5, Abs. 5, KrW-/ AbfG) einerseits und länderspezifischen Rahmenbedingungen andererseits, wie z.B. gewachsene Entsorgungsstrukturen, Status-Quo der Abwasserreinigung oder Entsorgungsanlagenkapazitäten, auf.

Die Ergebnisse der vorgenannten Studien weisen insgesamt gesehen in die Richtung des vorherrschenden Trends der Verbrennung von Klärschlämmen. Die anderen mengenrelevanten Entsorgungswege – Verwertung in der Landwirtschaft und im Landschaftsbau – schneiden unter ökobilanzieller Sicht schlechter ab, was insbesondere aus den mit der Klärschlammausbringung verbundenen Schadstoffeinträgen in den Boden abzuleiten ist. Zwar kann die landwirtschaftliche Verwertung in Verbindung mit der Mineraldünger-substitution ein ökologisches Plus verbuchen, jedoch wiegt dieser Vorteil unter dem Strich die umweltwirksamen Nachteile dieses Verwertungsweges nicht auf. Schlussfolgernd ist die landwirtschaftliche Verwertung lediglich für schadstoffarme Klärschlämme empfehlenswert, wobei die Umweltwirkung der im Klärschlamm enthaltenen organischen Schadstoffe derzeit nur mit hoher Ungewissheit beurteilt werden kann. Für die Verwertung im Landschaftsbau gelten die Nachteile der landwirtschaftlichen Verwertung analog. Darüber hinaus weist dieser Verwertungsweg keine Nutzung düngewirksamer Stoffe auf und schneidet folgerichtig am schlechtesten ab.

Offenbar birgt die Verbrennung von Klärschlämmen in Abhängigkeit von Wirkungs- und Gewichtungskategorien insgesamt ökologische Vorteile, allerdings ist sie mit dem Nachteil behaftet, die Düngewirkung der im Klärschlamm enthaltenen Stoffe, insbesondere Phosphor, ungenutzt zu lassen. Dadurch wird der mit der landwirtschaftlichen Verwertung einhergehende Phosphorkreislauf unterbrochen.

Mit der Verbrennung von Klärschlämmen werden mehrere Ziele verfolgt. Einerseits kommt es zur Elimination organischer Schadstoffe, andererseits zur Aufkonzentration (Schadstoffsinke) anorganischer Stoffe in den verbleibenden Rückständen, insbesondere in Kessel- und Rauchgasreinigungsaschen, wodurch das zu entsorgende Stoffvolumen gegenüber anderen Entsorgungsvarianten deutlich minimiert wird.

Zu den in der Asche angereicherten anorganischen Stoffen zählt neben Metallen und Schwermetallen auch Phosphor, der mit der Entsorgung der Asche realiter aus dem



Wirtschaftskreislauf ausgeschleust und einer weiteren Nutzung entzogen wird. Zwar ist - auch aus ökobilanziellen Gesichtspunkten - grundsätzlich zwischen den Verbrennungsoptionen Mono- und Mitverbrennung zu unterscheiden; vor dem Hintergrund des Phosphorgehaltes ist es aber unerheblich, ob der Klärschlamm der Mitverbrennung im Zuge des Zementklinkerprozesses zugeführt wird (Stoffliche Verwertung i.S. KrW-/ AbfG), im Kraftwerk als Energiesubstitut eingesetzt wird (Energetische Verwertung i.S. KrW-/ AbfG), die Asche aus Monoverbrennungsanlagen einer untertägigen Verfüllung von Hohlräumen dient (Stoffliche Verwertung i.S. KrW-/ AbfG) oder zur Endlagerung – meist in Untertagedeponien – verbracht wird (Beseitigung i.S. KrW-/ AbfG). In jedem der genannten Fälle bleibt das Düngepotenzial des Phosphors nicht nur ungenutzt, sondern wird darüber hinaus für nachfolgende Generationen de facto unzugänglich gemacht.

Um folgerichtig die ökobilanziellen Vorteile der landwirtschaftlichen Nutzung in Gestalt der Mineraldüngersubstitution mit den Vorteilen der Verbrennung, die insbesondere mit einem vermiedenen Schadstoffeintrag in den Boden verbunden sind, zu kombinieren, eröffnet sich die Perspektive, die in den Reststoffen der Verbrennung angereicherten düngewirksamen Bestandteile einer Nutzung zuzuführen, wobei die direkte landwirtschaftliche Verwertung der Asche aus den bereits genannten Gründen der Schadstoffimmission in das Schutzgut Boden ausscheidet. Aufgrund von Sintereffekten bei der Verbrennung ist ohnehin nur von einer eingeschränkten Pflanzenverfügbarkeit des in der Asche enthaltenen Phosphors auszugehen.

Um den Phosphor aus Klärschlammaschen tatsächlich nutzbar zu machen, ist ein Aufbereitungsverfahren unumgänglich. Prinzipiell eignen sich sowohl Aschen aus der Mitverbrennung in Kraftwerken als auch Aschen aus der Monoverbrennung von Klärschlämmen für eine Aufbereitung; die Aschen aus der Verwertung im Zementherstellungsprozess werden i.d.R. im Zementklinker eingebunden und stehen somit für eine Verwertung nicht zur Verfügung.

Da Klärschlamm bei der Mitverbrennung in Kohlekraftwerken nur zu einem geringen Prozentsatz beigemischt wird, bestehen Kraftwerksaschen aus einem sehr geringen phosphorreichen Klärschlammascheanteil. Der phosphorarmer Brennstoffascheanteil überwiegt deutlich, so dass eine Phosphorrückgewinnung solcher Kraftwerksaschen, insbesondere vor dem Hintergrund der Verfügbarkeit von Monoverbrennungsaschen mit hohem Phosphorgehalt, von nachrangigem Interesse ist. Die nachfolgenden Betrachtungen beschränken sich daher auf die Phosphorrückgewinnung aus Aschen von Klärschlammmonoverbrennungsanlagen.



## 7.5 Ökobilanzielle Einschätzung der Produktion primärer und sekundärer Phosphordüngemittel unter besonderer Berücksichtigung der Reststoffe

Wie bereits im vorstehenden Kapitel ausgeführt, ist das Erstellen von Ökobilanzen ein zeit- und kostenintensiver Prozess, der im Ergebnis nicht zwangsläufig zur gewünschten Aussagetiefe gereicht, da insbesondere geeignetes Zahlenmaterial für die Aufstellung einer umfassenden Sachbilanz trotz hohen Aufwandes i.d.R. nur eingeschränkt verfügbar ist. In veröffentlichten Ökobilanzen oder ökobilanzähnlichen Studien finden sich regelmäßig Hinweise auf fehlende, lückenhafte oder behelfsmäßig herangezogene Informationen und / oder Datensätze. Diesbezüglich eröffnen sich besonders große Schwierigkeiten, wenn industrielle Prozesse mit hohem Globalisierungsausmaß bewertet werden sollen, die aus unterschiedlichsten Gründen einer eingeschränkten Informationspolitik seitens Ländern, Behörden oder Unternehmen unterliegen. Selbst wenn grundsätzlich die Bereitschaft zu einer offenen Informationspolitik unterstellt wird, reicht die Informationstiefe insbesondere in Ländern mit geringen Umwelt- resp. Umweltstatistikerhebungsstandards oft nicht aus, da bestimmte Kennzahlen nicht erhoben werden oder aufgrund fehlender Strukturen nicht erhoben werden können. Die Phosphorerzförderung mit anschließender Phosphordüngemittelproduktion ist dafür ein Beispiel. In über 30 Ländern weltweit wird das Gros der Phosphaterze gewonnen und weiterverarbeitet, darunter China, Marokko, Russland, Tunesien, Jordanien und Syrien. Angaben zur Geologie von Lagerstätten, zu Ressourcen und Förderkapazitäten sind i.d.R. verfügbar, Informationen zur eingesetzten Luftreinhalte- und Abwasserreinigungstechnik oder gar zu Menge, Zusammensetzung oder Verbleib von Abfällen sind dagegen i.d.R. nicht verfügbar. Je nach angewandter Bewertungsmethode in Ökobilanzen, etwa der Methode der ökologischen Knappheit, werden landesweite Umweltkennzahlen benötigt, die ebenfalls nicht oder nur sehr selten zur Verfügung stehen. Der Datenverfügbarkeitsproblematik unterliegen ebenso technische Prozesse, die sich auf der Ebene von Forschung und Entwicklung befinden, insbesondere dann, wenn in erster Linie die Überprüfung der prinzipiellen Eignung eines Prozesses für die Lösung einer verfahrenstechnischen Problemstellung untersucht wird, und die zur Verfügung stehenden Mittel daher vornehmlich in prozessspezifische denn in umweltspezifische Fragestellungen fließen. Abschließend verbindliche Daten, die ein umfassendes Bild in Verbindung mit teilweise hoch differenzierten Wirkungskategorien zeichnen, werden nicht erhoben oder können auf dieser Ebene gar nicht verlässlich im Sinne einer statistischen Verlässlichkeit erhoben werden. Vor diesem Hintergrund dokumentieren die nachfolgenden Abschnitte eine verbalargumentative Gegenüberstellung von Umweltbelastungsbeiträgen (Indikatoren) innerhalb der berücksichtigten Wirkungskategorien für die „primäre“ Phosphordüngemittelproduktion (hier: Einzelnährstoffdünger) sowie für die Erzeugung von „sekundären“ Düngemitteln (hier: PASCH), die mit den zur Verfügung stehenden Daten - wo möglich und sinnvoll - ergänzt werden und im Ergebnis, wenn auch

keine abschließende aber dennoch Tendenz anzeigende Aussage zur Umweltrelevanz der Prozesse ermöglicht.

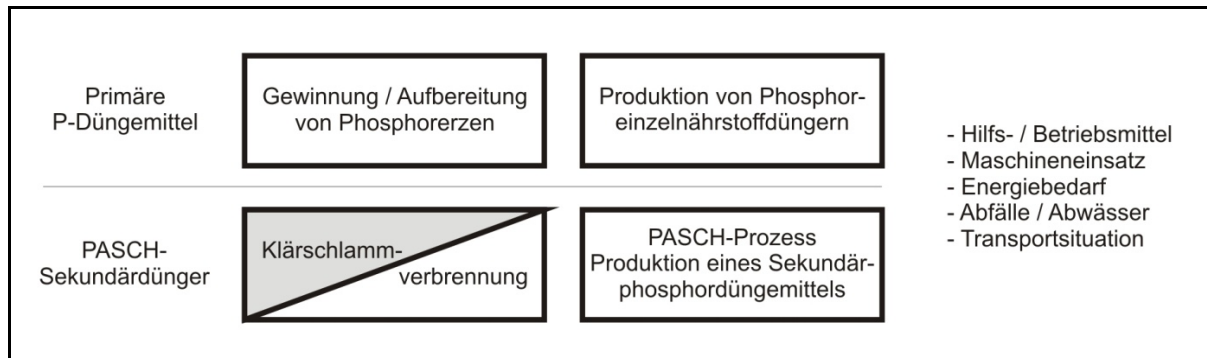
Die in den PASCH-Teilprojekten durchgeführten Arbeiten zur Anreicherung und Aufkonzentrierung der Aschereststoffe (vgl. Kapitel 4) sowie die Verfahrensvariante „Bio-Leaching“ (vgl. Kapitel 6) sind nicht Bestandteil der ökobilanziellen Betrachtung, da eine großtechnische Umsetzung als Bestandteil des PASCH-Verfahrens nicht weiter verfolgt wurde. Als Grundlage für die Bewertung von „primärer“ und „sekundärer“ Düngemittelherstellung wird die funktionelle Einheit zu 1 kg  $P_2O_5$  gewählt.

### 7.5.1 Bilanzrahmen

Die Klärschlammverbrennung zur „Gewinnung“ des Ausgangsrohstoffes Klärschlammmasche für die Sekundärphosphordüngerproduktion mittels des PASCH-Prozesses wird als analoger Prozess zur Förderung und Aufbereitung von Phosphorerzen angesehen (vgl. dazu Bild 7.7). Auf der einen Seite ist die Klärschlammverbrennung ein umweltpolitisch motivierter und in Deutschland stellenweise auch bevorzugter Entsorgungsweg für Klärschlämme, der unabhängig von der späteren Verwertung oder Beseitigung der anfallenden Asche durchgeführt wird, auf der anderen Seite ist die Klärschlammmasche Haupteinsatzstoff für die Sekundärdüngergewinnung, womit die Verbrennung des bei der Abwasserreinigung anfallenden Klärschlammes zur alternativlosen Voraussetzung für die Durchführbarkeit des PASCH-Phosphorrückgewinnungsprozesses wird. Die mit der Klärschlammverbrennung verbundenen Umweltbelastungen sind demnach sowohl der Schadstoffentfrachtung des Klärschlammes als auch der „Gewinnung“ des „Rohstoffs“ Klärschlammmasche zuzuschreiben (Allokation). Die Zuweisung der Umweltbelastungen im Einzelnen ist nicht Gegenstand der hier dargestellten Untersuchungen, hilfsweise kann der Phosphorgehalt ( $P_2O_5$ ) im Klärschlamm (TS) als Maß für die Belastungen, die dem Phosphorrecycling zugeschrieben werden können, herangezogen werden. Die Phosphorgehalte von Klärschlämmen schwanken in Abhängigkeit von der Abwasserqualität, der Abwasserreinigungstechnik und den Kläranlagenspezifischen Einleitbedingungen. Vereinfachend wird der  $P_2O_5$ -Gehalt<sup>6</sup> von Klärschlämmen zu 10% bezogen auf die Trockenmasse angenommen.

---

<sup>6</sup> Im Abwasserbereich werden Phosphor-Gehalte üblicherweise als Elementargehalt (P) angegeben. Im Düngemittelsektor hat sich die Angabe als Phosphorpentoxid durchgesetzt (s. dazu z.B. Düngemittelverordnung und BREF-Papier für Düngemittel). Vor diesem Hintergrund wird im Folgenden die Phosphor-Angabe als  $P_2O_5$  benutzt.



**Bild 7.7 Bilanz- / Bewertungsrahmen der ökobilanziellen Einschätzung der primären und sekundären Produktion von Phosphoreinzelnährstoffdüngern**

Die Klärschlammherzeugung hingegen wird nicht in die Bewertung einbezogen, da sie nicht in erster Linie mit der Sekundärdüngerproduktion aus Klärschlammasche, sondern vielmehr im Zusammenhang mit der Abwasserreinigung steht. Klärschlamm fällt demnach zielgerichtet, und, beim heutigen Stand der Technik bei der Reinigung von kommunalen resp. industriellen Abwässern, vor dem Hintergrund der Gewässer Reinhaltung und nicht der Phosphorrückgewinnung, unabdingbar an. Vom Standpunkt der Abwasserreinigung aus betrachtet ist dabei die Entsorgung der anfallenden Klärschlämme in einer Klärschlammverbrennungsanlage nur einer von mehreren möglichen Entsorgungswegen, unabhängig von einer möglichen Verwertung der dabei anfallenden Reststoffe.

### 7.5.2 Berücksichtigte Wirkungskategorien

Die Auswahl der Wirkungskategorien greift neben dem Schwerpunkt Abfälle und Abwässer (Rückstände) auch den sog. Ampelbericht des Nachhaltigkeitsrates (NACHHALTIGKEITS-RAT, 2008) auf, der auf der Grundlage des Indikatorenberichtes des Statistischen Bundesamtes (DESTATIS, 2007) zentrale Fragen der Nachhaltigkeitsstrategie aufzeigt und diskutiert. Der Bericht stellt dringenden Handlungsbedarf für die ökologischen Nachhaltigkeitsbereiche Ressourcenschonung, Flächeninanspruchnahme, Artenvielfalt und Luftqualität und erhöhte Aufmerksamkeitserfordernis für den Bereich Klimaschutz fest. Die in Tabelle 7.17 aufgeführten Wirkungskategorien repräsentieren diese Handlungsfelder.

**Tabelle 7.17 Wirkungskategorien und Wichtungsfaktoren (WFW)**

Wirkungskategorie	Wichtungsfaktor (WFW)
Ressourcenbeanspruchung / Abbau natürlicher Ressourcen	6
Flächenverbrauch / Naturraumbeanspruchung	6
Treibhauspotenzial	4
Emissionen (Querschnitt aus den Kategorien <i>Direkte Gesundheitsschädigung, Direkte Schädigung von Ökosystemen, Eutrophierung, Versauerung</i> )	4
Rückstände / Kreislaufwirtschaft	2

Die Wichtung der Wirkungskategorien untereinander wird anhand von drei Faktoren hoch (6) - mittel (4) - niedrig (2) vorgenommen (WFW, vgl. Tabelle 7.17). Dabei soll nach UBA (1999) die Hierarchisierung der Wirkungskategorien berücksichtigen, wie schwerwiegend die potenzielle Gefährdung der ökologischen Schutzgüter innerhalb der jeweiligen Wirkungskategorie ist (Ökologische Gefährdung), wie weit der derzeitige Umweltzustand innerhalb der jeweiligen Wirkungskategorie von einem angestrebten Umweltzustand (Distance to Target / Abstand zum Umweltziel) entfernt ist und wie groß die Umweltwirkungen innerhalb einer Wirkungskategorie in Relation zu Referenzwerten, z.B. der Jahresemission, sind (Spezifischer Beitrag). Da die Phosphorgewinnung und -weiterverarbeitung global verbreitete Prozesse sind, lässt sich die Einstufung der Wirkungskategorien nicht durchgängig nach o.g. Kriterien durchführen. Sowohl die Abstände zu (globalen) Umweltzielen als auch die spezifischen Beiträge zu Weltjahresemissionen lassen sich auf Grundlage der vorliegenden Daten nicht ableiten. Vor diesem Hintergrund wird eine studienspezifische Abstufung der Wirkungskategorien untereinander vorgenommen (vgl. Tabelle 7.17), die im Wesentlichen die Ampelsystematik (rot - Politikwende, dringender Handlungsbedarf / gelb - erhöhte Aufmerksamkeit, zusätzliche Maßnahmen / grün - positiver Trend) des Nachhaltigkeitsrates (NACHHALTIGKEITSRAT, 2008) überträgt (hoch / mittel / niedrig) und die klassische Einstufung nach UBA (1999) orientierend berücksichtigt.

**Tabelle 7.18 Wichtungsfaktoren (Wirkungskategorien und Indikatoren), Wirkungsindikator- und Gesamtwirkungsindikatorwerte**

Wichtungsfaktoren der Wirkungskategorien (WFW)	Wichtungsfaktoren der Indikatoren (WFI)	Wirkungsindikatorwert (WI) der Wirkungskategorie	Wirkungsindikatorwertebereich	Gesamtwirkungsindikatorwert (GWI) der Wirkungskategorie
hoch - 6	sehr hoch - 4	$WI = \frac{\sum_1^n WFI}{n_{\text{Indikatoren}}}$	sehr hoch - 3,50 bis 4	$GWI = WFW \cdot WI$
	hoch - 3		hoch - 2,50 bis 3,49	
mittel - 4	mittel - 2		mittel - 1,50 bis 2,49	
niedrig - 2	niedrig - 1		niedrig - 0,5 bis 1,49	
	sehr niedrig / nicht vorhanden - 0		sehr niedrig / nicht vorhanden - 0 bis 0,49	

Innerhalb der Wirkungskategorien werden die für relevant erachteten Beiträge der jeweiligen Prozesse unter Zuhilfenahme von Indikatoren gegliedert. Die Informationen und Daten der Sachbilanzebene werden den Indikatoren zugeordnet und verbal-argumentativ (siehe Anmerkungen zu Tabelle 7.19 bis Tabelle 7.28) zu einem Indikatorwert zwischen 0 und 4 verdichtet (WFI, s. Tabelle 7.18). Die Wichtungsspanne der Indikatoren von „sehr niedrig / nicht vorhanden“ bis „sehr hoch“ ermöglicht eine detaillierte Bewertung spezifischer Umweltwirkungen innerhalb einer Wirkungskategorie. Der Wirkungsindikatorwert (WI) einer Wirkungskategorie, berechnet als durchschnittlicher Summenwert der Indikatoren, repräsentiert die Höhe der Umweltwirkungen, wobei die Bereiche zwischen 0,0 und 0,49 sehr niedrige und zwischen 3,5 und 4,0 sehr hohe Wirkungen ausdrücken (Wirkungsindikatorwertebereich, s. Tabelle 7.18). Der Gesamtwirkungsindikatorwert (GWI) einer Wirkungskategorie verknüpft die relative Wichtigkeit der Wirkungskategorien untereinander (WFW) mit dem jeweiligen Wirkungsindikatorwert (WI). Die maximale Umweltrelevanz eines Gesamtwirkungsindikatorwertes (GWI) ergibt sich aus dem höchsten Wirkungskategorie-Wichtungsfaktor (WFW) in Höhe von 6 (hoch) sowie dem höchsten Wirkungsindikatorwert (WI) von 4 (sehr hoch) zu 24.

**Tabelle 7.19 Wirkungskategorie Ressourcenbeanspruchung / Abbau natürlicher Ressourcen**

<b>Ressourcenbeanspruchung / Abbau natürlicher Ressourcen</b> (Abiotic Depletion Potenzial, ADP) - Entnahme und Nutzung resp. Verknappung von Rohstoffvorkommen (z.B. Aluminium, Lithium, Schwefel, Gas, Kohle) <b>Wichtung: hoch - 6</b>																					
<b>Indikatoren:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Phosphorressource</li> <li>• Nutzung fossiler Energieträger</li> <li>• Nutzung sonstiger abiotischer Ressourcen</li> </ul>																					
Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger																				
<b>Phosphorressource</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Weltweite Ausbeutung von Phosphorerzlagerstätten</li> <li>• Nicht-Destruktive / Dissipative Nutzung der Ressource Phosphor</li> </ul> <b>Nutzung fossiler Energieträger / Energiebedarf</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Elektrischer Energiebedarf</li> <li>• Thermischer Energiebedarf</li> <li>• Brennstoff- / Treibstoffbedarf</li> </ul> <b>Nutzung sonstiger abiotischer Ressourcen</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Herstellung von Aufschlussäuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure)               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Schwefelsäure: Elementarer Schwefel (z.B. Schwefellagerstätten, Entschwefelung von Rohöl und Erdgas) oder Schwefelerze (z.B. Pyrit oder Zinkblende)</li> <li>- Phosphorsäure: Phosphorerz, Schwefelsäure</li> <li>- Salzsäure: Metallchloride (z.B. NaCl), Schwefelsäure; Salzsäure ist i.d.R. Nebenprodukt chemischer Prozesse</li> </ul> </li> <li>• Wasserverbrauch (Kühl- und Prozesswasser)</li> </ul>	<b>Phosphorressource</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sekundärnutzung vormals gewonnener resp. genutzter Phosphorerze; Phosphorkreislaufwirtschaft</li> <li>• Verlangsamung / Hemmung der dissipativen Phosphornutzung</li> </ul> <b>Nutzung fossiler Energieträger / Energiebedarf</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Elektrischer Energiebedarf</li> <li>• Thermischer Energiebedarf</li> <li>• Brennstoff- / Treibstoffbedarf</li> </ul> <b>Nutzung sonstiger abiotischer Ressourcen</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Herstellung der Aufschlussäure               <ul style="list-style-type: none"> <li>Salzsäure: Metallchloride (z.B. NaCl), Schwefelsäure; Salzsäure ist i.d.R. Nebenprodukt chemischer Prozesse</li> </ul> </li> <li>• Herstellung von Ammoniak</li> <li>• Calciumcarbonat (Neutralisationsreagenz)</li> <li>• Betriebsmittel für die Rauchgasreinigung (z.B. Kalkhydrat, Herdofenkoks)</li> <li>• Wasserverbrauch (Prozesswasser)</li> </ul>																				
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Indikator</th> <th>Wichtung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Phosphorressource</td> <td>sehr hoch - 4</td> </tr> <tr> <td>Nutzung fossiler Energieträger</td> <td>mittel - 2</td> </tr> <tr> <td>Nutzung sonstiger abiotischer Ressourcen</td> <td>mittel - 2</td> </tr> <tr> <td>Gesamt</td> <td><math>(4 + 2 + 2) : 3 = 2,67</math></td> </tr> </tbody> </table>	Indikator	Wichtung	Phosphorressource	sehr hoch - 4	Nutzung fossiler Energieträger	mittel - 2	Nutzung sonstiger abiotischer Ressourcen	mittel - 2	Gesamt	$(4 + 2 + 2) : 3 = 2,67$	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Indikator</th> <th>Wichtung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Phosphorressource</td> <td>sehr niedrig / nicht vorhanden - 0</td> </tr> <tr> <td>Nutzung fossiler Energieträger</td> <td>niedrig - 1</td> </tr> <tr> <td>Nutzung sonstiger abiotischer Ressourcen</td> <td>mittel - 2</td> </tr> <tr> <td>Gesamt</td> <td><math>(0 + 1 + 2) : 3 = 1,0</math></td> </tr> </tbody> </table>	Indikator	Wichtung	Phosphorressource	sehr niedrig / nicht vorhanden - 0	Nutzung fossiler Energieträger	niedrig - 1	Nutzung sonstiger abiotischer Ressourcen	mittel - 2	Gesamt	$(0 + 1 + 2) : 3 = 1,0$
Indikator	Wichtung																				
Phosphorressource	sehr hoch - 4																				
Nutzung fossiler Energieträger	mittel - 2																				
Nutzung sonstiger abiotischer Ressourcen	mittel - 2																				
Gesamt	$(4 + 2 + 2) : 3 = 2,67$																				
Indikator	Wichtung																				
Phosphorressource	sehr niedrig / nicht vorhanden - 0																				
Nutzung fossiler Energieträger	niedrig - 1																				
Nutzung sonstiger abiotischer Ressourcen	mittel - 2																				
Gesamt	$(0 + 1 + 2) : 3 = 1,0$																				
<b>Wirkungsindikatorwert: 2,67 - hoch</b>	<b>Wirkungsindikatorwert: 1,0 - niedrig</b>																				



**Erläuterungen / Anmerkungen zu Tabelle 7.19**Wirkungskategorie Ressourcenbeanspruchung / Abbau natürlicher Ressourcen

Die Wirkungskategorie Ressourcenbeanspruchung erfasst nur abiotische Ressourcen, d.h. in menschlichen Zeiträumen nicht erneuerbare Stoffe wie Steine, Erze, Kohle oder Erdöl. Die Nutzung biotischer Ressourcen sowie der Flächenverbrauch werden in der Wirkungskategorie Naturraumbeanspruchung berücksichtigt.

Beurteilungskriterium „Langfristige Verfügbarkeit der Ressourcen für die menschliche Nutzung“

Die Abnahme des Bestandes an Rohstoffen ist eine Umweltbelastung an sich (UBA, 1999).

Destruktive / Nicht-destruktive Nutzung von Ressourcen - Die Phosphorressource wird nicht zerstört, aber umgewandelt und als Folge der Nutzung weiträumig verteilt.

Beurteilungskriterium „Umweltbelastung in Verbindung mit der Gewinnung und Nutzung von Ressourcen in Bezug auf die menschliche Gesundheit sowie die Struktur und Funktion von Ökosystemen“:

Tendenziell ansteigendes Ausmaß von Eingriffen in die Umwelt mit fortschreitender Ausbeutung einer Ressource - Steigender Energie- und Hilfsstoffbedarf, höhere Abraumengen, größere Grundwasserabsenkung, etc.

Die Ressource Phosphorerz ist für die landwirtschaftliche Produktion von herausragender Bedeutung. Zwischen 1961 und 2005 stieg die Weltjahresweizenproduktion von 222,3 auf 629,5 Mio. t/a um das 2,8-fache an (IA, 2007). Im gleichen Zeitraum stieg analog dazu die Weltjahresförderung an Rohphosphaten von 45,5 auf 151 Mio. t/a um mehr als das Dreifache (USGS, 2008a). Das Ausbleiben eines ständigen Nachschubs an Phosphor (und anderen wichtigen Pflanzennährstoffen) hätte katastrophale Auswirkungen auf die weltweite Nahrungsmittelproduktion. Im Gegensatz zu anderen Ressourcen, wie beispielsweise Erdgas, ist die Phosphorressource nicht durch andere Substanzen resp. technische Lösungen substituierbar. Darüber hinaus ist die statische Reichweite der Phosphorressource deutlich geringer als z.B. die von Braunkohle.

Wichtung der Wirkungskategorie <i>Ressourcenbeanspruchung / Abbau natürlicher Ressourcen</i>	hoch - 6
--	----------

Indikator Phosphorressource

Weltweite Ausbeutung von Phosphorerzlagerstätten

In mehr als 30 Ländern der Welt findet Phosphaterzabbau in einer nennenswerten Größenordnung von etwa 1 Mio. t/a und mehr statt. Die größten Phosphaterzabbauländer, mit



jeweils ca. 30 Mio. t Jahresförderung, sind China, USA und Marokko/Westsahara. Die gemessen an heutigen Maßstäben wirtschaftlich (weniger als 40 US-\$) und technisch förderbaren Phosphaterze (sog. Economic Reserves) werden mit etwa 18 Mrd. t beziffert (FAO, 2004). Bei einem derzeitigen jährlichen Verbrauch von etwa 150 Mio. t/a (USGS, 2008b) kann die Reichweite zu 120 Jahren abgeschätzt werden. Anders als andere Rohstoffvorkommen wie Öl oder Gas ist Phosphor für die Biosphäre essentiell und nicht substituierbar.

#### Nicht destruktive / dissipative Nutzung der Ressource Phosphor

Phosphor wird - im Gegensatz zu Erdöl oder Erdgas - nicht destruktiv genutzt. Das Element Phosphor bleibt demnach erhalten und steht grundsätzlich für eine erneute Nutzung zur Verfügung. Durch die Art der Nutzung wird Phosphor dem Kreislauf jedoch de facto entzogen, weil es in den Umweltmedien Wasser und Boden in umgewandelter Form fein verteilt wird. Einer erneuten Exploration steht somit eine sehr geringe Stoffkonzentration entgegen.

Sekundärnutzung vormals gewonnener resp. genutzter Phosphorerze; Phosphorkreislaufwirtschaft

Im Grundsatz können Recyclingprozesse die Primärgewinnung von Rohstoffen nicht ersetzen. Durch die Schaffung von Stoffkreisläufen und Recyclingprozessen kann die statische Reichweite der Ressource jedoch gestreckt werden. Darüber hinaus können die mit der Herstellung verbundenen Umweltbelastungen von Recyclingprodukten deutlich geringer sein als die der Primärprodukte - ein Beispiel hierfür ist das Recycling von Aluminium, bei dem nur etwa 5 bis 10% der Energie aufgewendet werden muss, die für die Produktion von Primär-Aluminium notwendig ist.

#### Verlangsamung / Hemmung der dissipativen Phosphornutzung

Die kommunale Abwasserreinigung eliminiert gezielt Phosphor wegen der eutrophierenden Wirkung in Gewässern und trägt so dazu bei, dass Phosphor nicht stark verdünnt in die Vorfluter gelangt, sondern im Klärschlamm konzentriert wird, somit für eine Folgenutzung prinzipiell zur Verfügung steht.

	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger
Wichtung des Indikators <i>Phosphorressource</i>	sehr hoch - 4	sehr niedrig / nicht vorhanden - 0

#### Indikator Nutzung fossiler Energieträger / Energiebedarf

Der Energieverbrauch (thermisch, elektrisch, Brenn- / Treibstoff) der Phosphorerzgewinnung und -weiterverarbeitung ist von vielen Randbedingungen, wie z.B. der Lagerstättencharak-

teristik (z.B. Lage, Mächtigkeit der erzführenden Schicht), der Gewinnungsmethode (über-tägiger, untertägiger Abbau) oder dem eingesetzten Maschinenpark (Bagger, Raupen, Radlader, Brecher, Transportbänder, etc.) aber auch dem eingesetzten Energiemix im Produktionsland abhängig. Darüber hinaus haben Art und Effizienz der chemischen Prozesse (SSP- / TSP-Herstellung, Säureproduktion) maßgeblichen Einfluss auf den Energiebedarf. Von besonderer Bedeutung für den Treibstoffbedarf sind die Transportketten der Einsatzstoffe (Roherz), Zwischenprodukte (angereichertes Roherz), der Hilfs- und Betriebsstoffe (z.B. Aufschlusssäuren) sowie der Produkte. Hier spielen die Entfernung der Lagerstätte vom Ort der Weiterverarbeitung, die Exportsituation (z.B. Entfernung zu See-häfen, Seetransport) und die Logistik der Unterverteilung im Bestimmungsland eine nicht zu vernachlässigende, hingegen schwer zu spezifizierende Rolle. Allgemein ist festzuhalten, dass der Schiffs- und Zugtransport einen deutlich geringeren spezifischen Treibstoffver-brauch aufweist als der LKW-Transport.

Die Produktion von Primärdüngemitteln verbraucht zwei bis drei Prozent der weltweiten Stromproduktion (UNEP, 1998). Den höchsten Strombedarf verzeichnet zwar die für die Stickstoffdüngerproduktion notwendige Herstellung von Ammoniak, die nicht Gegenstand der hier angeführten Betrachtungen ist; insgesamt ist aber die gesamte Düngemittelbranche als energieintensiv zu bezeichnen. Die weltweite  $P_2O_5$ -Produktion verzeichnet einen Energie-bedarf von etwa  $132 \cdot 10^6$  GJ/a (UNEP, 1998).

Im Mittel<sup>7</sup> kann für die Produktion von Tripelsuperphosphat ein Energiebedarf von ca. 59 kWh/t, für Schwefelsäure von ca. 21 kWh/t und für Phosphorsäure von 138 kWh/t veran-schlagt werden. Die Rohphosphatgewinnung/-anreicherung verbraucht etwa 74 kWh/t (UNEP, 1998).

Insgesamt ist für die Gewinnung, Anreicherung und Produktion von einer Tonne Phosphor-pentoxid aus Phosphatroherzen mit einem Energiebedarf in Höhe von 3,88 GJ/t (ent-sprechend etwa 1.078 kWh/t) zu rechnen (UNEP, 1998).

Die Klärschlammverbrennung benötigt in Abhängigkeit des Wasser- und Kohlenstoffgehaltes des Klärschlammes die Zufuhr von Brennstoff zur Stützfeuerung. Wird die Verbrennung an die Abwasserreinigung angegliedert, kann Faulgas aus der Klärschlammbehandlung genutzt werden. Der Stromverbrauch der Klärschlammverbrennung ist abhängig von der einge-setzten Verbrennungs- und Rauchgasreinigungstechnik. Der elektrische Energiebedarf der PASCH-Referenzanlage beträgt etwa 475 kWh je Tonne Klärschlamm, bezogen auf den  $P_2O_5$ -Anteil von 10% (s.o.) ergibt sich ein Strombedarf in einer Größenordnung von 50 kWh je Tonne  $P_2O_5$  resp. 0,18 GJ/t  $P_2O_5$ .

<sup>7</sup> Mittelwerte der US-Industrie für 1995

Der Stromverbrauch für das PASCH-Verfahren wird nach derzeitigem Kenntnisstand zu 40 kWh pro Tonne eingesetzter Klärschlammasche abgeschätzt. Damit ergibt sich bei einem  $P_2O_5$ -Gehalt der Asche von ca. 18% ein Energiebedarf von etwa 230 kWh resp. 0,82 GJ je Tonne  $P_2O_5$ .

	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger
Wichtung des Indikators <i>Nutzung fossiler Energieträger / Energiebedarf</i>	mittel - 2	niedrig - 1

#### Indikator Nutzung sonstiger abiotischer Ressourcen

Etwa 60% der weltweiten Schwefelsäureproduktion in Höhe von rund 150 Mio. t (ULLMANN, 2008) werden für die Herstellung von Düngemitteln verbraucht, über 65 Mio. t (45% der Gesamtproduktion) für die Produktion von Phosphorsäure (UNEP, 1998). Ausgangssubstanz für die Herstellung von Schwefelsäure ist Schwefeldioxid, das durch die Oxidation elementaren Schwefels, insbesondere aber durch das Rösten von Metallsulfiden gewonnen wird. Für die Herstellung von einer Tonne Schwefelsäure werden ca. 330 kg elementaren Schwefels benötigt. Der Schwefelverbrauch für die Phosphorsäureproduktion als Ausgangsstoff für die Tripelsuperphosphatherstellung beträgt somit etwa 21,5 Mio. t.

Phosphorsäure wird fast ausschließlich durch nasschemische Verfahren (wet process), d.h. das Beaufschlagen von Phosphatrohreze mit Schwefelsäure, gewonnen. Der Hauptanteil der Weltjahresphosphorsäureproduktion wird in der Düngemittelindustrie verbraucht. Für die Herstellung handelsüblicher Phosphorsäure ( $P_2O_5$ -Gehalt: 52 - 54%) werden etwa 1,65 t Rohphosphat ( $P_2O_5$ -Gehalt: ca. 32%) und 1,4 t Schwefelsäure benötigt. Der exotherme Reaktionsverlauf führt zu einem Verbrauch von etwa 50 - 75 m<sup>3</sup> Kühlwasser je Tonne Phosphorsäure; der Prozesswasserbedarf wird mit 2 - 3,5 m<sup>3</sup> veranschlagt (UNEP, 1998). Nach BVT (2007) verbraucht die Phosphorsäureherstellung 2,4 - 2,9 t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3,6 - 53 m<sup>3</sup> Prozesswasser, 40 - 150 m<sup>3</sup> Kühlwasser und 120 bis 180 kWh elektrische Energie je Tonne  $P_2O_5$ .

Der überwiegende Anteil der weltweit verwendeten Salzsäure entsteht als Nebenprodukt von Chlorierungsreaktionen in der Chemieindustrie, beispielsweise bei der Produktion von Vinylchlorid, der Grundsubstanz für die Herstellung von Polyvinylchlorid (PVC). Darüber hinaus entsteht Salzsäure beim Umsetzen von Metallchloriden mit Schwefelsäure (hier auch: Kochsalz, NaCl), dem Beizen oder Ätzen von Metalloberflächen (Metallverarbeitung) sowie bei der Verbrennung chlorhaltiger Abfälle.

Die Entnahme von großen Mengen an Kühl- und Prozesswasser für die Phosphorerzgewinnung resp. -weiterverarbeitung ist regionalspezifisch zu hinterfragen. Insbesondere in Gewinnungsregionen mit Wasserknappheit ist der Wasserverbrauch kritisch zu werten.

In Abhängigkeit der Rauchgasreinigungstechnik der Klärschlammverbrennung werden zusätzliche Betriebsmittel wie z.B. Kalkhydrat oder Herdofenkoks eingesetzt resp. verbraucht.

Der Wasserverbrauch für den PASCH-Prozess beträgt ca. 9 m<sup>3</sup> je Tonne eingesetzter Asche bzw. ca. 55 m<sup>3</sup> je Tonne P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Der Bedarf an Calciumcarbonat zur Produktfällung resp. Neutralisation der Prozesslauge wird mit 450 kg je Tonne eingesetzter Asche resp. 2,5 t je Tonne P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> angesetzt.

	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger
<b>Wichtung des Indikators <i>Nutzung sonstiger abiotischer Ressourcen</i></b>	mittel - 2	mittel - 2

Durch die Wichtung der Indikatoren Phosphorressource, Nutzung fossiler Energieträger / Energiebedarf und Nutzung sonstiger abiotischer Ressourcen für die jeweiligen Prozesse ergeben sich die Wirkungsindikatorwerte für die Wirkungskategorie Ressourcenbeanspruchung / Abbau natürlicher Ressourcen wie in Tabelle 7.20 dargestellt.

**Tabelle 7.20 Wichtung der Indikatoren und Wirkungsindikatorwert für die Wirkungskategorie Ressourcenbeanspruchung / Abbau natürlicher Ressourcen**

Indikatoren	Wichtung der Indikatoren		Wirkungsindikatorwert	
	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger
<b>Phosphorressource</b>	sehr hoch - 4	sehr niedrig / nicht vorhanden - 0	<b>2,67 - hoch</b> $(4 + 2 + 2) : 3 = 2,67$	<b>1,0 - niedrig</b> $(0 + 1 + 2) : 3 = 1,0$
<b>Nutzung fossiler Energieträger / Energiebedarf</b>	mittel - 2	niedrig - 1		
<b>Nutzung sonstiger abiotischer Ressourcen</b>	mittel - 2	mittel - 2		

**Tabelle 7.21 Wirkungskategorie Flächenverbrauch / Naturraumbeanspruchung**

<b>Flächenverbrauch / Naturraumbeanspruchung</b> (Land use) - Umwandlung von naturbelassenen bzw. landwirtschaftlich genutzten Flächen in Siedlungs- und Verkehrsflächen - Flächeninanspruchnahme <b>Wichtung: mittel - 4</b>																					
<b>Indikatoren:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Gewinnung</li> <li>• Produktion</li> <li>• Deponieraum</li> </ul>																					
<b>Primäre P-Düngemittel</b>		<b>PASCH-Sekundärdünger</b>																			
<b>Gewinnung</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Abbau von Phosphorerz</li> </ul> <b>Produktion</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Anreicherungsanlagen für Phosphorerze, Produktionsanlagen für Phosphordüngemittel</li> </ul> <b>Deponieraum</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Deponie- / Ablagerungsflächen für Abraum und feste Abfälle</li> </ul>		<b>Gewinnung</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Klärschlammverbrennungsanlage</li> </ul> <b>Produktion</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Produktionsanlagen für PASCH-Sekundärdünger</li> </ul> <b>Deponieraum</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Deponieraum für feste Abfälle</li> </ul>																			
<table border="1" style="width: 100%;"> <thead> <tr> <th>Indikator</th> <th>Wichtung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Gewinnung</td> <td>mittel - 2</td> </tr> <tr> <td>Produktion</td> <td>niedrig - 1</td> </tr> <tr> <td>Deponieraum</td> <td>mittel - 2</td> </tr> <tr> <td><b>Gesamt</b></td> <td><math>(2 + 1 + 2) : 3 = 1,67</math></td> </tr> </tbody> </table>	Indikator	Wichtung	Gewinnung	mittel - 2	Produktion	niedrig - 1	Deponieraum	mittel - 2	<b>Gesamt</b>	$(2 + 1 + 2) : 3 = 1,67$	<table border="1" style="width: 100%;"> <thead> <tr> <th>Indikator</th> <th>Wichtung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Gewinnung</td> <td>niedrig - 1</td> </tr> <tr> <td>Produktion</td> <td>niedrig - 1</td> </tr> <tr> <td>Deponieraum</td> <td>niedrig - 1</td> </tr> <tr> <td><b>Gesamt</b></td> <td><math>(1 + 1 + 1) : 3 = 1,0</math></td> </tr> </tbody> </table>	Indikator	Wichtung	Gewinnung	niedrig - 1	Produktion	niedrig - 1	Deponieraum	niedrig - 1	<b>Gesamt</b>	$(1 + 1 + 1) : 3 = 1,0$
Indikator	Wichtung																				
Gewinnung	mittel - 2																				
Produktion	niedrig - 1																				
Deponieraum	mittel - 2																				
<b>Gesamt</b>	$(2 + 1 + 2) : 3 = 1,67$																				
Indikator	Wichtung																				
Gewinnung	niedrig - 1																				
Produktion	niedrig - 1																				
Deponieraum	niedrig - 1																				
<b>Gesamt</b>	$(1 + 1 + 1) : 3 = 1,0$																				
<b>Wirkungsindikatorwert: 1,67 - mittel</b>		<b>Wirkungsindikatorwert: 1,0 - niedrig</b>																			

**Erläuterungen / Anmerkungen zu Tabelle 7.21**

Wirkungskategorie Flächenverbrauch / Naturraumbeanspruchung

Je nach Art der Naturraumbeanspruchung können lokale, regionale und sogar globale Auswirkungen auftreten, beispielsweise kann die Veränderung des bestehenden Landschaftsreliefs lokale Klimaänderungen bewirken (Mikroklima).

Durch Flächenumwidmungen entstehen keine direkten gesundheitlichen Gefährdungen für Menschen, allerdings können indirekte Wirkungen wie die Verfügbarkeit von Trinkwasser oder das Vorhandensein geeigneter Flächen für die Nahrungsmittelproduktion entstehen.

Die linienhafte Flächenumwidmung führt zur Zerschneidung von Lebensräumen und kann - bei starker Ausprägung - somit auch Auswirkungen auf Flächen auslösen, die ursprünglich nicht in Anspruch genommen wurden (Verinselung) (UBA, 1999).

Die Umnutzung von Flächen, z.B. die Umwandlung von Grasland in Ackerfläche oder die Errichtung eines Tagebaus in wüstenähnlichem Gebiet erscheint vordergründig wenig problematisch - die damit verbundenen Wirkungen auf Arten und Ökosysteme sind jedoch

tiefgreifend und u.U. irreversibel. Der Flächenverbrauch, verursacht durch die Neuerschließung von Siedlungs- und Verkehrsflächen, beträgt in Deutschland derzeit etwa 100 ha pro Tag. Weltweit beträgt der Verlust an primären, nicht bewirtschafteten Waldflächen ca. 50.000 km<sup>2</sup> pro Jahr (UNEP, 2007), insbesondere durch die Umnutzung zu Acker- und Weideflächen. Damit einher gehen z.B. der Entzug geeigneten Lebensraumes, der Verlust genetischer Vielfalt, die Änderung der Artenzusammensetzung bis hin zum Artensterben sowie insbesondere Bodenerosion und die damit verbundene Änderung des Wasserhaushaltes (Grundwasserneubildung, Wasserrückhaltevermögen), u.U. der Grund- bzw. Trinkwasserqualität. Tendenziell senken Eingriffe in den Naturraum die Selbstregulierungsfähigkeit der Ökosysteme. Im Prinzip besteht zwar die Möglichkeit der Renaturierung ausgebeuteter Lagerstätten und der Minimierung der Umweltwirkungen während der Abbauphase mit geeigneten technischen und organisatorischen Mitteln; eine vollständige Wiederherstellung des status quo ante lässt sich jedoch in den seltensten Fällen realisieren. Dies gilt in gleichem Maße für die Errichtung bzw. den Rückbau von Industrieanlagen.

Wichtung der Wirkungskategorie <i>Flächenverbrauch / Naturraumbeanspruchung</i>	mittel - 4
---	------------

### Indikator Gewinnung

Der Abbau von Phosphorerz erfolgt überwiegend im Tagebau; die erzführenden Schichten liegen in der Regel oberflächennah in bis zu 100 m Teufe, so dass Erdumlagerungen notwendig sind. Das Verhältnis von Abraum zu Phosphorerz liegt im Mittel bei etwa 10:1 - in der Spitze bis zu 25:1.

Über den weltweiten Flächenbedarf der Phosphorerzgewinnung stehen keine Informationen zur Verfügung. Unter Annahme einer Weltjahresförderung von 150 Mio. t, einer Mächtigkeit der erzführenden Schicht von weltweit durchschnittlich fünf Metern (NOTHOLT et al., 1989) und dem spezifischen Gewicht von Fluorapatit in Höhe von 3,2 t/m<sup>3</sup> kann der Flächenverbrauch größenordnungsmäßig zu

$$\frac{150 \cdot 10^6 \frac{\text{t}}{\text{a}}}{3,2 \frac{\text{t}}{\text{m}^3} \cdot 5 \text{ m}} \cdot \frac{1 \text{ ha}}{10^4 \text{ m}^2} = 937,5 \frac{\text{ha}}{\text{a}}$$

entsprechend etwa 10 km<sup>2</sup> pro Jahr abgeschätzt werden. Bei einem durchschnittlichen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt im Erz von 30% ergibt sich ein Flächenverbrauch von etwa 0,21 m<sup>2</sup> je Tonne P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Der Flächenverbrauch für die Erschließung der Lagerstätte (Straßen- / Wege- und Infrastrukturbau) ist hierbei ebenso wenig berücksichtigt wie die in Abhängigkeit der Teufe der erzführenden Schicht notwendigen Terrassierung / Böschung von Tagebauen.



Für die Gewinnung von Phosphorerzen im Tagebau muss anstehendes Grundwasser großflächig und über längere Zeiträume abgesenkt werden.

Für die PASCH-Referenzklärschlammverbrennungsanlage ergibt sich unter Ansatz einer bebauten Fläche von 5.000 m<sup>2</sup>, 7.000 t TS Jahresklärschlamminput bei 10% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Anteil im Klärschlamm ein phosphoranteilspezifischer Flächenbedarf von etwa 0,07 m<sup>2</sup> je Tonne P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Hier ist zu berücksichtigen, dass dieser Wert den einmaligen Flächenbedarf für die Errichtung der Anlage repräsentiert. Unter Ansatz einer Nutzungsdauer von 30 Jahren bis zum Abriss und Neubau der Verbrennungsanlage an anderer Stelle ergibt sich ein reduzierter Flächenbedarf von 0,0024 m<sup>2</sup> je Tonne P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger
<b>Wichtung des Indikators <i>Gewinnung</i></b>	mittel - 2	niedrig - 1

#### Indikator Produktion

Für den Flächenbedarf von Phosphoranreicherungs- und Düngemittelproduktionsanlagen liegen keine Angaben vor. Bezogen auf die verarbeitete Phosphormenge und eine Nutzungsdauer der technischen Anlagen von 30 Jahren ist ein sehr geringer Flächenbedarf zu erwarten.

Der Flächenbedarf für die PASCH-Produktionsanlage ist unter Ansatz von 3.000 m<sup>2</sup> bebauter Fläche, einer Jahresmenge von 30.000 t Asche mit einem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt von 18% und 30 Jahren Nutzungsdauer zu weniger als 0,001 m<sup>2</sup> je Tonne P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> abzuschätzen.

	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger
<b>Wichtung des Indikators <i>Produktion</i></b>	niedrig - 1	niedrig - 1

#### Indikator Deponieraum

In der Regel wird der Abraum der Phosphorerzgewinnung in die bereits ausgebeuteten Bereiche des Tagebaus zurückgeführt. Je nach Lagerstättenmorphologie und Abbautechnik kann es notwendig sein, den Abraum an anderer Stelle aufzuhalden. Beim vereinzelt praktizierten untertägigen Abbau ist die Aufhaldung des Abraums dagegen alternativlos. Zum Flächenverbrauch durch Aufhaldung von Abraum aus dem Phosphorerzbergbau liegen keine Informationen vor.

Die festen resp. schlammartigen (pumpfähigen) Rückstände aus der Aufkonzentrierung von Phosphorerzen werden weitgehend in den Tagebau zurückgeführt. In Abhängigkeit der Umweltgesetzgebung im Abbauland kommt auch eine gesonderte Entsorgung in Form einer



gesicherten Aufhaldung in Betracht. Hierzu können auch Phosphorgipsdeponien genutzt werden.

Die bei der Produktion von Phosphordüngemitteln anfallenden Stäube (Abgasreinigungsschlamm) können aufgrund ihres Phosphorgehaltes dem Produkt zugeschlagen werden oder aber auf geeigneten Deponien (z.B. Phosphorgipsdeponien) entsorgt werden. Ein signifikanter zusätzlicher Flächenbedarf für die Deponierung ist aufgrund der im Vergleich zum Abraum geringen Mengen nicht zu erwarten.

Bei der Phosphorsäureherstellung fallen große Mengen Phosphorgips an. In Abhängigkeit des  $P_2O_5$ -Gehaltes im Erz entstehen etwa fünf Tonnen Phosphorgips<sup>8</sup> je Tonne  $P_2O_5$ . Die in den USA praktizierte Ablagerung in Form von drainierten, eingedeichten Absetzteichen (gypsum stack) hat unter Ansatz einer durchschnittlichen Ablagerungshöhe von 14 m (LEYSHON, 1996), einer Dichte von Gips in Höhe von  $2,2 \text{ t/m}^3$  und dem o.g. Verhältnis von Gips zu  $P_2O_5$  von 5:1 einen Flächenbedarf von:

$$\frac{5 \text{ t}_{\text{Gips}}}{1 \text{ t}_{P_2O_5}} \cdot \frac{1}{2,2 \frac{\text{t}_{\text{Gips}}}{\text{m}^3} \cdot 14 \text{ m}} = 0,16 \frac{\text{m}^2}{\text{t}_{P_2O_5}}$$

In Abhängigkeit der jeweiligen Schadstoffbelastung besteht in den USA die Möglichkeit der Verwertung von Phosphorgipsen in Zementwerken oder als Zuschlagstoff im Straßenunterbau. Die Verwertungsmöglichkeiten in der Landwirtschaft wurden wegen der Gehalte an Radionukliden eingeschränkt.

Die ordnungsgemäße Ablagerung von Phosphorgips verteuerte die Produktion von  $P_2O_5$  in Florida um etwa 10 US\$ je Tonne. In Ländern mit weniger stringenten Umweltauflagen werden Phosphorgipse weiterhin ins Meer geleitet. „It becomes readily apparent that Florida producers are facing increased disposal and environmental costs compared to competitors in Morocco and Tunisia, where most gypsum is disposed of in the sea...“ (LEYSHON, 1996).

Ungeachtet der Verwertungsmöglichkeiten für die festen Rückstände aus dem PASCH-Prozess in der Zementindustrie, hier insbesondere dem Laugungsrückstand (600 kg je Tonne Asche), kann unter oben dargestelltem Ansatz für die Berechnung des Ablagerungsflächenbedarfs (Ablagerungshöhe: 14 m, Dichte von Siliziumdioxid (Hauptbestandteil):  $2,2 \text{ t/m}^3$ , Verhältnis Rückstand zu  $P_2O_5$ : 0,6:0,18) eine analoge Größe in Höhe von  $0,11 \text{ m}^2$  je Tonne  $P_2O_5$  ermittelt werden.

<sup>8</sup> Wert für PCS Phosphate Mine in New Wales, Florida; aus LEYSHON (1996)

	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger
Wichtung des Indikators <i>Deponieraum</i>	mittel - 2	niedrig - 1

Durch die Wichtung der Indikatoren Gewinnung, Produktion und Deponieraum für die jeweiligen Prozesse ergeben sich die Wirkungsindikatorwerte für die Wirkungskategorie Flächenverbrauch / Naturraumbeanspruchung, wie in Tabelle 7.22 dargestellt.

**Tabelle 7.22 Wichtung der Indikatoren und Wirkungsindikatorwert für die Wirkungskategorie Flächenverbrauch / Naturraumbeanspruchung**

Indikatoren	Wichtung der Indikatoren		Wirkungsindikatorwert	
	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger
Gewinnung	mittel - 2	niedrig - 1	<b>1,67 - mittel</b> $(2 + 1 + 2) : 3 = 1,67$	<b>1,0 - niedrig</b> $(1 + 1 + 1) : 3 = 1,0$
Produktion	niedrig - 1	niedrig - 1		
Deponieraum	mittel - 2	niedrig - 1		

**Tabelle 7.23 Wirkungskategorie Treibhauspotenzial**

<b>Treibhauspotenzial</b> (Climate Change) - Einfluss von Stoffen auf den Wärmehaushalt der Erdatmosphäre (z.B. CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O) <b>Wichtung: hoch - 6</b>																					
<b>Indikatoren:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Gewinnung</li> <li>• Produktion</li> <li>• Transporte</li> </ul>																					
<b>Primäre P-Düngemittel</b>	<b>PASCH-Sekundärdünger</b>																				
<b>Gewinnung</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Bergmännische Gewinnung</li> <li>• Aufkonzentrierung</li> </ul> <b>Produktion</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Prozessbedingte Emissionen</li> <li>• Energieverbrauch</li> </ul> <b>Transporte</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Hilfs-/ Betriebs- und Einsatzstoffe</li> </ul>	<b>Gewinnung</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Klärschlamm Trocknung</li> <li>• Klärschlammverbrennung</li> </ul> <b>Produktion</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Prozessbedingte Emissionen</li> <li>• Energieverbrauch</li> </ul> <b>Transporte</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Hilfs-/ Betriebs- und Einsatzstoffe</li> </ul>																				
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Indikator</th> <th>Wichtung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Gewinnung</td> <td>mittel - 2</td> </tr> <tr> <td>Produktion</td> <td>niedrig - 1</td> </tr> <tr> <td>Transporte</td> <td>mittel - 2</td> </tr> <tr> <td><b>Gesamt</b></td> <td><math>(2 + 1 + 2) : 3 = 1,67</math></td> </tr> </tbody> </table>	Indikator	Wichtung	Gewinnung	mittel - 2	Produktion	niedrig - 1	Transporte	mittel - 2	<b>Gesamt</b>	$(2 + 1 + 2) : 3 = 1,67$	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Indikator</th> <th>Wichtung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Gewinnung</td> <td>niedrig - 1</td> </tr> <tr> <td>Produktion</td> <td>mittel - 2</td> </tr> <tr> <td>Transporte</td> <td>mittel - 2</td> </tr> <tr> <td><b>Gesamt:</b></td> <td><math>(1 + 2 + 2) : 3 = 1,67</math></td> </tr> </tbody> </table>	Indikator	Wichtung	Gewinnung	niedrig - 1	Produktion	mittel - 2	Transporte	mittel - 2	<b>Gesamt:</b>	$(1 + 2 + 2) : 3 = 1,67$
Indikator	Wichtung																				
Gewinnung	mittel - 2																				
Produktion	niedrig - 1																				
Transporte	mittel - 2																				
<b>Gesamt</b>	$(2 + 1 + 2) : 3 = 1,67$																				
Indikator	Wichtung																				
Gewinnung	niedrig - 1																				
Produktion	mittel - 2																				
Transporte	mittel - 2																				
<b>Gesamt:</b>	$(1 + 2 + 2) : 3 = 1,67$																				
<b>Wirkungsindikatorwert: 1,67 - mittel</b>	<b>Wirkungsindikatorwert: 1,67 - mittel</b>																				

**Erläuterungen / Anmerkungen zu Tabelle 7.23**

Wirkungskategorie Treibhauspotenzial

Der natürliche Treibhauseffekt sorgt dafür, dass auf der Erde eine bodennahe Mitteltemperatur von 15°C herrscht; ohne diesen Effekt läge die Temperatur bei ca. -18°C. Durch zusätzliche, durch den Menschen verursachte Treibhausgasemissionen wird dieser Effekt verstärkt. Durch diese Veränderung der Zusammensetzung der Atmosphäre kommt es zu vielseitigen Wechselwirkungen im Wärmehaushalt der Erde und kann im Ergebnis zur Veränderung des weltweiten Klimasystems führen.

Zu welchen Auswirkungen die Änderung der Treibhausgaskonzentration im Einzelnen führt, lässt sich nur schwer abschätzen und wird vor diesem Hintergrund mit komplexen Klimamodellen prognostiziert. Erwartet wird insbesondere ein Anstieg der Mitteltemperatur zwischen 1,8 und 4°C - je nach Szenario (IPCC, 2007), mit weitreichenden Folgen für die Nahrungsmittelproduktion, Ökosysteme, den Küstenschutz und insbesondere für den Wasserhaushalt.

Der Leitparameter für den Treibhauseffekt ist Kohlenstoffdioxid. Je höher die CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre ist, desto stärker sind die zu erwartenden Klima-veränderungsauswirkungen. CO<sub>2</sub> ist das gewünschte Endprodukt von Verbrennungsprozessen; in der exothermen Oxidation von Kohlenstoff zu CO<sub>2</sub> liegt das nutzbare Energiepotenzial. Moderne Verbrennungsmaschinen und -anlagen nutzen die freiwerdende Energie zwar effizienter als ältere, die Entstehung von CO<sub>2</sub> kann jedoch nicht verhindert werden. Die Verbrennung fossiler Energieträger kann daher als Maß für das Treibhauspotenzial eines Prozesses genutzt werden.

<b>Wichtung der Wirkungskategorie <i>Treibhauspotenzial</i></b>	<b>hoch - 6</b>
---	-----------------

### Indikator Gewinnung

Sowohl die bergmännische Gewinnung als auch das Konzentrieren von Phosphorerzen sind mit dem Einsatz großer Maschinen wie z.B. Schaufelradbaggern, Eimerkettenbaggern, Radladern, Raupen und Schwerkraftwagen (Dumper) verbunden, der zwar bezogen auf die gewonnene resp. verarbeitete Phosphorerzmenge effizient ausgestaltet wird, absolut gesehen werden aber große Mengen an Treibstoff verbrannt. Der Emissionsfaktor für Diesel beträgt 74 t CO<sub>2</sub> je Terrajoule. Hinzu kommt ein Bedarf an elektrischer Energie für das Betreiben von Transportbändern, Brechern, Sieben und Pumpen. Hier ist der landes-spezifische Strommix als Grundlage für die CO<sub>2</sub>-Emissionen zu ermitteln.

Für die Klärschlamm-trocknung kommen in der Regel keine treibstoffbetrie-benen, sondern elektrisch betriebene Maschinen wie Kammerfilterpressen zum Einsatz. Trocknungssysteme mittels Solar- bzw. Verbrennungsabwärme sind noch nicht weit verbreitet. Hier ist der jeweilige Landesstrommix zur Grundlage von Berechnungen zu ermitteln. Für Deutschland berechnet sich der Emissionsfaktor für Strom aus 541 g CO<sub>2</sub>/kWh (BDEW, 2007) zu 150 t CO<sub>2</sub>/TJ.

Klärschlamm ist ein regenerativer Energieträger, d.h. die CO<sub>2</sub>-Emissionen, die bei der Verbrennung entstehen, sind als (weitgehend) klimaneutral zu bewerten. Bezogen auf den Kohlenstoffgehalt von (ausgefaultem) Klärschlamm in einer Größenordnung von 30% beträgt die CO<sub>2</sub>-Emission etwa 95 t CO<sub>2</sub>/TJ und liegt damit im Bereich von Steinkohle. Da jedoch lediglich ein fossiler Brennstoffanteil im Klärschlamm von 2,25% angesetzt wird, ergibt sich der Emissionsfaktor zu etwa 3 t CO<sub>2</sub>/TJ (EPER, 2009). Wird der Brennstoffbedarf für die Stützfeuerung durch Faulgasnutzung gedeckt, ist ein gleichlautender Wert für den Gasverbrauch anzusetzen. Erdgas weist einen Emissionsfaktor von 56 t CO<sub>2</sub>/TJ auf.

Für die Bewertung wird die Faulgasnutzung zur Stützfeuerung unterstellt (wie PASCH-Referenzverbrennungsanlage).

	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger
Wichtung des Indikators <i>Gewinnung</i>	mittel - 2	niedrig - 1

Indikator Produktion

Mit der Produktion von Phosphordüngemitteln sind keine direkten CO<sub>2</sub>-Emissionen aus chemischen Prozessen resp. Reaktionen verbunden. Die relevanten CO<sub>2</sub>-Emissionen entstehen bei der Bereitstellung thermischer und elektrischer Energie für die Produktion. Hier ist der jeweilige Landesstrommix zur Grundlage von Berechnungen zu ermitteln (Deutschland: 150 t CO<sub>2</sub>/TJ). Der Energiebedarf für die Produktion von Phosphordüngemitteln kann zu etwa 3,88 GJ/t P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> angesetzt werden (siehe Wirkungskategorie Ressourcenverbrauch), entsprechend unter Ansatz des deutschen Strommixes etwa 0,58 t CO<sub>2</sub> je Tonne P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Emissionsfaktoren (EPER, 2009) für fossile Brennstoffe (Auswahl) sind:

- Braunkohle - ca. 110 t CO<sub>2</sub>/TJ
- Steinkohle - ca. 90 t CO<sub>2</sub>/TJ
- Erdgas - ca. 56 t CO<sub>2</sub>/TJ

Für die Produktfällungs- und Neutralisationsreaktion des PASCH-Prozessabwassers wird wahlweise Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) oder Calciumoxid (CaO) eingesetzt. Die dabei freigesetzte CO<sub>2</sub>-Menge kann aus der Reaktionsgleichung für die Herstellung von Calciumoxid aus Calciumcarbonat abgeleitet werden (CaCO<sub>3</sub> → CaO + CO<sub>2</sub>). Demnach entstehen je Tonne Calciumcarbonat 0,44 t CO<sub>2</sub>. Bezogen auf einen Phosphorgehalt in der Klärschlammmasche von 18% und einen Verbrauch von ca. 450 kg Calciumcarbonat je Tonne Asche ergibt sich eine prozessbedingte CO<sub>2</sub>-Emission in Höhe von etwa 1,1 t je Tonne P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Der elektrische Energiebedarf des PASCH-Prozesses liegt bei etwa 0,82 GJ je Tonne P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, hinzu kommt ein Verbrauch von etwa 0,18 GJ<sub>el</sub>/t für die Klärschlammverbrennung. Unter Ansatz des o.g. Emissionsfaktors für die Strombereitstellung in Deutschland in Höhe von 150 t CO<sub>2</sub> je Terrajoule ergibt sich für die Phosphorrückgewinnung eine CO<sub>2</sub>-Emission von 0,15 t je Tonne P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger
Wichtung des Indikators <i>Produktion</i>	niedrig - 1	mittel - 2

Indikator Transporte

Erfahrungsgemäß spielen die Transporte im Zusammenhang mit der Herstellung eines Produktes eine wesentliche Rolle in der CO<sub>2</sub>-Bilanz, hier insbesondere die Transporte per LKW. Der LKW-Transport (0,92 MJ/(t · km)) verbraucht im Mittel etwa doppelt so viel

Primärenergie je Tonnenkilometer wie der Transport per Bahn (0,43 MJ/(t · km)) und viermal so viel wie der Binnenschifftransport (0,23 MJ/(t · km)) (WSV, 2007).

Die Art der Produktion (primär oder sekundär) des Massenguts Phosphor besitzt keinen Einfluss auf die Transportleistung (weltweite Unterverteilung) resp. die durch Produkttransporte verursachte CO<sub>2</sub>-Emission. Unterschiede ergeben sich lediglich durch den Anliefertransport von Hilf- / Betriebs- und Einsatzstoffen zum Produktionsort. Die dazu notwendigen Daten liegen nicht vor. Grundsätzlich sind beide Prozesse auf Transporte angewiesen, z.B. die Anlieferung der Aufschlusssäuren. Vor diesem Hintergrund werden die durch Transport verursachten CO<sub>2</sub>-Emissionen für beide Prozesse in gleicher Höhe angenommen.

	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger
<b>Wichtung des Indikators <i>Transporte</i></b>	mittel - 2	mittel -2

Durch die Wichtung der Indikatoren Gewinnung, Produktion und Transporte für die jeweiligen Prozesse ergeben sich die Wirkungsindikatorwerte für die Wirkungskategorie Treibhauspotenzial, wie in Tabelle 7.24 dargestellt.

**Tabelle 7.24 Wichtung der Indikatoren und Wirkungsindikatorwert für die Wirkungskategorie Treibhauspotenzial**

Indikatoren	Wichtung der Indikatoren		Wirkungsindikatorwert	
	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger
<b>Gewinnung</b>	mittel - 2	niedrig - 1	<b>1,67 - mittel</b> (2 + 1 + 2) : 3 = 1,67	<b>1,67 - mittel</b> (1 + 2 + 2) : 3 = 1,67
<b>Produktion</b>	niedrig - 1	mittel - 2		
<b>Transporte</b>	mittel - 2	mittel - 2		

**Tabelle 7.25 Wirkungskategorie Emissionen**

<b>Emissionen</b> (Querschnitt aus den Kategorien <i>Direkte Gesundheitsschädigung, Direkte Schädigung von Ökosystemen, Eutrophierung, Versauerung</i> ) <b>Wichtung: mittel - 4</b>																	
<b>Indikatoren:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Gewinnung und Produktion</li> <li>• Hilfs- und Betriebsstoffe</li> </ul>																	
<b>Primäre P-Düngemittel</b>	<b>PASCH-Sekundärdünger</b>																
<b>Gewinnung und Produktion</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Bergmännische Gewinnung</li> <li>• Produktion</li> </ul> <b>Hilfs- und Betriebsstoffe</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aufschlussäuren</li> </ul>	<b>Gewinnung und Produktion</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Klärschlammverbrennung</li> <li>• Produktion</li> </ul> <b>Hilfs- und Betriebsstoffe</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aufschlussäure</li> </ul>																
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Indikator</th> <th>Wichtung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Gewinnung und Produktion</td> <td>mittel - 2</td> </tr> <tr> <td>Hilfs- und Betriebsstoffe</td> <td>mittel - 2</td> </tr> <tr> <td><b>Gesamt</b></td> <td><math>(2 + 2) : 2 = 2,0</math></td> </tr> </tbody> </table>	Indikator	Wichtung	Gewinnung und Produktion	mittel - 2	Hilfs- und Betriebsstoffe	mittel - 2	<b>Gesamt</b>	$(2 + 2) : 2 = 2,0$	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Indikator</th> <th>Wichtung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Gewinnung und Produktion</td> <td>niedrig - 1</td> </tr> <tr> <td>Hilfs- und Betriebsstoffe</td> <td>niedrig - 1</td> </tr> <tr> <td><b>Gesamt</b></td> <td><math>(1 + 1) : 2 = 1,0</math></td> </tr> </tbody> </table>	Indikator	Wichtung	Gewinnung und Produktion	niedrig - 1	Hilfs- und Betriebsstoffe	niedrig - 1	<b>Gesamt</b>	$(1 + 1) : 2 = 1,0$
Indikator	Wichtung																
Gewinnung und Produktion	mittel - 2																
Hilfs- und Betriebsstoffe	mittel - 2																
<b>Gesamt</b>	$(2 + 2) : 2 = 2,0$																
Indikator	Wichtung																
Gewinnung und Produktion	niedrig - 1																
Hilfs- und Betriebsstoffe	niedrig - 1																
<b>Gesamt</b>	$(1 + 1) : 2 = 1,0$																
<b>Wirkungsindikatorwert: 2,0 - mittel</b>	<b>Wirkungsindikatorwert: 1,0 - niedrig</b>																

**Erläuterungen / Anmerkungen zu Tabelle 7.25**

Wirkungskategorie Emissionen

Die Querschnitts-Wirkungskategorie Emissionen repräsentiert eine Reihe von Kategorien, die in direktem Zusammenhang mit End-of-Pipe-Techniken bzw. der Umweltgesetzgebung im Bereich zulässiger Emissionen stehen. Grundsätzlich ist anzunehmen, dass mit ansteigendem länderspezifischen Technologiestandard restriktivere Vorgaben für die Emission von Schadstoffen in Wasser, Luft und Boden einhergehen und somit weltweit große Emissionsunterschiede bestehen. Vor diesem Hintergrund ist die Emissionssituation für die global verbreitete Phosphordüngemittelproduktion nicht ganzheitlich zu fassen. Mit der Veröffentlichung von branchenspezifischen Industriestandards (beste verfügbare Technik, best available Technique) sowohl auf europäischer (IVU Richtlinie, BREF-Dokumente) als auch auf internationaler Ebene (UNEP, Technical Reports) wird in Zusammenarbeit mit der Industrie versucht, die Umweltverschmutzung im Zusammenhang mit industriellen Tätigkeiten auf breiter Ebene zu vermindern. Um dafür Sorge zu tragen, dass Industriestandards im Hinblick auf den Umweltschutz eingehalten werden, machen große öffentliche Kreditgeber wie Weltbank (World Bank Group) oder KfW (hier: KfW Entwicklungsbank) die Erfüllung dieser oder ähnlicher Standards (z.B. EHS - Environmental, Health and Safety Guidelines for Phosphate Fertilizer Manufacturing) zu einer



grundlegenden Voraussetzung für die Kreditvergabe. Insgesamt ist aber nicht davon auszugehen, dass die Standards weltweit eingehalten werden.

<b>Wichtung der Wirkungskategorie <i>Emissionen</i></b>	<b>mittel - 4</b>
---	-------------------

### Indikator Gewinnung und Produktion

In Europa wird nur ein geringer Teil der weltweiten Superphosphatmenge produziert. Die SSP/TSP-Kapazität in Europa beträgt etwa 1,2 Mio. t/a (BVT, 2007). Die weltweite  $P_2O_5$ -Produktion beträgt etwa 44 Mio. t/a.

Sowohl die Gewinnung als auch die Anreicherung und die Produktion von Phosphordüngemitteln sind mit der Emission von Staub verbunden. Zur Minderung der Staubemissionen gemäß BVT-Dokument (BVT, 2007) ist der Rohphosphat-Transport mit geschlossenen Förderbändern zu bewerkstelligen, sind vollständig eingehauste Lagerflächen vorzusehen und Kaianlagen sowie Anlagenflächen regelmäßig zu reinigen. Darüber hinaus ist beim Mahlen von Rohphosphat mittels Gewebefiltern oder keramischen Filtern dafür zu sorgen, dass ein Staubemissionswert von maximal  $10 \text{ mg/Nm}^3$  eingehalten wird. Die europäischen Produktionsanlagen erfüllen diesen Wert weitgehend (BVT, 2007).

Phosphorhaltige Staubemissionen bergen ein Eutrophierungspotenzial für die Umgebung.

Zur Minderung von Fluorid-Emissionen ist der Einsatz von Abluftwäschern vorzusehen, die die Einhaltung eines Fluorid-Emissionswertes (als HF) von maximal  $5 \text{ mg/Nm}^3$ , entsprechend etwa 40 g je Tonne  $P_2O_5$ , garantieren. Die Abwassermenge ist durch die Kreislaufführung des Waschwassers zu reduzieren (BVT, 2007). Das BVT-Dokument nennt keine spezifischen Vorgaben für die anzustrebende Qualität der Abwässer aus Abgaswäschern.

Die Klärschlammverbrennung unterliegt dem Bundesimmissionsschutzgesetz resp. der 17. Bundesimmissionsschutzverordnung (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen), die Emissionsgrenzwerte für Staub in Höhe von  $10 \text{ mg/Nm}^3$  und für anorganische Fluorverbindungen (als HF) in Höhe von  $1 \text{ mg/Nm}^3$  verbindlich vorschreibt.

Die gasförmigen Emissionen aus dem PASCH-Prozess waren nicht Gegenstand der durchgeführten Untersuchungen. Da in der Prozesslauge sowohl Wasserstoff- als auch Fluorionen vorliegen, ist die Entstehung von Fluorwasserstoff zu einem späteren Zeitpunkt zu untersuchen. Gemäß TA Luft ist ein Immissionswert für Fluorwasserstoff zum Schutz vor erheblichen Nachteilen in Höhe von  $0,4 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  (als Fluor) als Grundlage für die Anlagen-genehmigung heranzuziehen (TA LUFT, 2002).

Das Prozessabwasser aus dem PASCH-Prozess besitzt Indirekteinleiterqualität.

Für die Bewertung der Lärmemissionen liegen für beide Prozesse keine Informationen vor. Aufgrund des intensiven Maschineneinsatzes, insbesondere großer Gewinnungsgeräte und Brecher- resp. Mahlaggregate, ist davon auszugehen dass die Lärmentstehung bei der Gewinnung und Produktion primärer P-Düngemittel erheblich höher ist, als bei nasschemischen Phosphorrecyclingprozessen.

	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger
Wichtung des Indikators <i>Gewinnung und Produktion</i>	2	1

Indikator Hilfs- und Betriebsstoffe

Moderne Anlagen zur Schwefelsäureherstellung (Einfach- und Doppelkontaktverfahren) nutzen Prozessenergie, z.B. aus der Verbrennung von Schwefel, und produzieren nahezu autotherm. Der Einsatz elektrischer Energie beträgt 35 - 50 kWh je Tonne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In Europa werden jährlich etwa 20 Mio. t Schwefelsäure hergestellt, die Weltproduktion beträgt ca. 150 Mio. t (BVT, 2007).

Durch den Einsatz von Feinfiltern zur Schwefelfiltration sowie Abgaswäschern beträgt die SO<sub>2</sub>-Emission aus der Schwefelsäureproduktion 100 - 450 mg/Nm<sup>3</sup> (Einfachkontaktverfahren) resp. 30 - 680 mg/Nm<sup>3</sup> (Doppelkontaktverfahren). Die Emission von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann durch Einhaltung der BVT auf 10 - 35 mg/Nm<sup>3</sup> begrenzt werden (BVT, 2007).

Die weltweit produzierte Menge Phosphorsäure beträgt etwa 41, 6 Mio. t/a, davon werden weniger als 10% (3,08 Mio. t/a) in Europa hergestellt (BVT, 2007).

Die Prozesswasseremissionen der Phosphorsäureherstellung betragen etwa 0,7 bis 1,3 kg Phosphor (P) und 2 bis 31 kg Fluoride (F) je Tonne P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, die Luftemissionen belaufen sich auf 5 mg/Nm<sup>3</sup> Fluoride und 50 mg/Nm<sup>3</sup> Staub (Neuanlagen) bis 30 mg/Nm<sup>3</sup> Fluoride und 150 mg/Nm<sup>3</sup> Staub für Altanlagen (BVT, 2007).

Salzsäure ist ein Koppelprodukt (→ Allokation) bei der Chlorierung organischer Verbindungen. Technisch reine Salzsäure entsteht beispielsweise bei der Herstellung von Vinylchlorid (VC), dem Grundstoff für die PVC-Herstellung. Die Produktionskapazität für VC beträgt in Europa etwa 6 Mio. t/a, weltweit ca. 30 Mio. t/a. Der Energiebedarf liegt bei etwa 1,2 MWh je Tonne VC. Die VC-Produktion verursacht mittlere NMVOC-Emissionen in Größenordnungen von 0,02 bis 5 kg je Tonne Produkt (BVT, 2007).

	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger
<b>Wichtung des Indikators Hilfs- und Betriebsstoffe</b>	2	1

Durch die Wichtung der Indikatoren Gewinnung und Produktion sowie Hilfs- und Betriebsstoffe für die jeweiligen Prozesse ergeben sich die Wirkungsindikatorwerte für die Wirkungskategorie Emissionen wie in Tabelle 7.26 dargestellt.

**Tabelle 7.26 Wichtung der Indikatoren und Wirkungsindikatorwert für die Wirkungskategorie Emissionen**

Indikatoren	Wichtung der Indikatoren		Wirkungsindikatorwert	
	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger
<b>Gewinnung und Produktion</b>	mittel - 2	niedrig - 1	<b>2,0 - mittel</b>	<b>1,0 - niedrig</b>
<b>Hilfs- und Betriebsstoffe</b>	mittel - 2	niedrig - 1	(2 + 2) : 2 = 2,0	(1 + 1) : 2 = 1,0

**Tabelle 7.27 Wirkungskategorie Rückstände / Kreislaufwirtschaft**

Wichtung: niedrig - 2			
<b>Indikatoren:</b>			
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gewinnung</li> <li>• Produktion</li> </ul>			
Primäre P-Düngemittel		PASCH-Sekundärdünger	
<b>Gewinnung</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Bergmännische Gewinnung</li> </ul> <b>Produktion</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aufkonzentrierung</li> <li>• Produktionsrückstände</li> <li>• Schadstoffanreicherung</li> </ul>		<b>Gewinnung</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Klärschlammverbrennung</li> </ul> <b>Produktion</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Produktionsrückstände</li> <li>• Schadstoffanreicherung</li> </ul>	
<b>Indikator</b>	<b>Wichtung</b>	<b>Indikator</b>	<b>Wichtung</b>
Gewinnung	niedrig - 1	Gewinnung	niedrig 1
Produktion	hoch - 3	Produktion	niedrig - 1
<b>Gesamt</b>	(1 + 3) : 2 = 2,0	<b>Gesamt</b>	(1 + 1) : 2 = 1,0
<b>Wirkungsindikatorwert: 2,0 - mittel</b>		<b>Wirkungsindikatorwert: 1,0 - niedrig</b>	

**Erläuterungen / Anmerkungen zu Tabelle 7.27**

Wirkungskategorie Rückstände / Kreislaufwirtschaft

Die mit der Entsorgung von Abfällen verbundenen Umweltwirkungen fließen in die jeweiligen Wirkungskategorien ein; z.B. findet die Größe der benötigten Deponiefläche in der Wirkungskategorie Flächenverbrauch / Naturraumbeanspruchung Berücksichtigung und ist daher nicht Beurteilungsgegenstand dieser Wirkungskategorie. Vielmehr soll hier der Hierarchie des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes „Abfallvermeidung vor Abfallverwertung vor Abfallbeseitigung“ Rechnung getragen werden, indem neben Menge und Art auch die Verwertungseignung der (nicht vermeidbaren) Abfälle hinterfragt und bewertet wird. Darüber hinaus findet die Schadstoffsenkenfunktion von Abfällen Berücksichtigung, die bei einer reinen Mengen- / Gefährlichkeitsbetrachtung außen vor bleibt.

<b>Wichtung der Wirkungskategorie Rückstände / Kreislaufwirtschaft</b>	<b>mittel - 4</b>
--	-------------------

Indikator Gewinnung (s. dazu auch Kap. 7.2 und 7.3)

Weltweit fallen etwa 520 Mio. t Abraum im Zusammenhang mit der Phosphorerzförderung (ASN 01 01 02, Abfälle aus dem Abbau von nicht metallhaltigen Bodenschätzen) an, durchschnittlich etwa 6,1 bis 7,7 t je Tonne P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Abhängigkeit der Erzqualität. Diese Bergbauabfälle sind als nicht gefährliche Abfälle im Sinne KrW-/ AbfG bzw. AVV einzustufen. Sie sind im Grundsatz für eine Verwertung im Straßenbau geeignet, in der Regel werden sie zur Verfüllung von Tagebaurestlöchern resp. zur Tagebaurekultivierung genutzt.

Die Klärschlammasche (PASCH-Referenzanlage: Kesselstaub + Flugasche) ist mit etwa 0,4 t je Tonne Klärschlamm der größte Abfallmassenstrom aus der Klärschlammverbrennung. Klärschlammaschen eignen sich in Abhängigkeit ihres Schadstoffgehaltes zur Verwertung im Straßenbau (HGT - Hydraulisch gebundene Tragschichten) und als Versatzmaterial im Bergbau. Durch das PASCH-Phosphorrückgewinnungsverfahren werden diese Aschen einer höherwertigeren Verwertung zugeführt.

Je nach Abgasreinigungstechnik können weitere feste Rückstände aus der Klärschlammverbrennung hervorgehen (PASCH-Referenzanlage: 0,08 t Rauchgasreinigungsabfall je Tonne Klärschlamm). Diese Abfälle sind potenziell als gefährliche Abfälle i.S. KrW-/ AbfG resp. AVV einzustufen.

	<b>Primäre P-Düngemittel</b>	<b>PASCH-Sekundärdünger</b>
<b>Wichtung des Indikators Gewinnung</b>	niedrig - 1	niedrig - 1

### Indikator Produktion

Neben den Abraummassen aus der Gewinnung fallen bei der Phosphatanreicherung Waschberge (ASN 01 04 12 resp. 01 04 07\*, Aufbereitungsrückstände und andere Abfälle aus der Wäsche und Reinigung von Bodenschätzen) in einer Größenordnung von etwa 0,68 t je Tonne Rohphosphat an, in Abhängigkeit der Roherzqualität zwischen 1,8 bis 2,3 t je Tonne  $P_2O_5$ . Hinzu können in Abhängigkeit der Aufschlusssäure, des Produkttyps, der Prozesstechnik und insbesondere der Abwasserreinigungstechnik, weitere schlammartige Rückstände (ASN 06 05 03 resp. 06 05 02\*, Abfälle aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung) anfallen. Diese Abfälle sind aufgrund ihres Schadstoffgehaltes in Abhängigkeit der Schadstoffbelastung des Ausgangsmaterials potenziell als gefährliche Abfälle i.S. KrW-/ AbfG bzw. AVV einzustufen. Die Verwertungseignung kann in Abhängigkeit der Gefährlichkeit eingeschränkt sein. Hier sind insbesondere die Schwermetallgehalte und die Radioaktivität zu hinterfragen.

Über die Qualität der Prozessabwässer sowohl aus der Anreicherung von Phosphorerzen als auch der Phosphordüngemittelherstellung liegen keine Informationen vor, daher ist diese im Einzelfall zu überprüfen. Insgesamt ist davon auszugehen, dass die Prozesswässer Reaktionsprodukte aus Hilfs-, Betriebs- und Einsatzstoffen, Schwermetalle, Radionuklide, Phosphor- und Stickstoffverbindungen enthalten können. Vor diesem Hintergrund werden die Prozessabwässer als potenziell behandlungsbedürftig eingestuft. Grundsätzlich ist eine Kreislaufführung der anfallenden Abwässer nach Aufbereitung möglich.

Wie die Waschberge und Schlämme aus der Phosphorerzaufbereitung ist auch der Phosphorgips aus der Phosphorsäureherstellung potenziell mit Radionukliden in nennenswerter Größenordnung belastet. Nach deutscher Umweltgesetzgebung fallen Phosphorgipse (sog. NORM-Materialien) je nach Höhe der Radionuklidbelastung unter den Geltungsbereich des Atomgesetzes. Nicht gesicherte Phosphorgipshalden stellen eine Gefahr für das Grundwasser dar. Die Verwertungseignung ist aufgrund der Schwermetall- und Radionuklidgehalte stark eingeschränkt.

Der beim PASCH-Prozess anfallende Laugungsrückstand (ASN 10 02 05\*, Schlämme aus der physikalisch-chemischen Behandlung, die gefährliche Stoffe enthalten) ist als gefährlicher Abfall i.S. KrW-/ AbfG eingestuft und stellt mit 0,6 t je Tonne Klärschlammasche resp. 2,7 t je Tonne  $P_2O_5$  den größten Abfallmassenstrom dar. Grundsätzlich ist er für den Einsatz im Zementklinkerprozess geeignet - im Einzelfall müssen Stoffgehalte und Klinkerrezeptur aufeinander abgestimmt sein.

Der Reextraktionsrückstand (19 02 05\*, Schlämme aus der physikalisch-chemischen Behandlung, die gefährliche Stoffe enthalten) ist wie der Laugungsrückstand als gefährlicher Abfall einzustufen. Je Tonne Klärschlammasche fallen etwa 0,02 t, entsprechend etwa 0,12 t je t  $P_2O_5$ , dieser Abfallart an. Aufgrund der hohen Eisen- und Zinkgehalte ist die

Verwertungseignung für Metallrecyclingprozesse gegeben (z.B. Wälzoxidverfahren für zinkhaltige Rückstände).

Nach derzeitigem Kenntnis- bzw. Forschungsstand fällt in der Reextraktionsstufe des PASCH-Prozesses ein stark ammoniakhaltiges Abwasser (ASN 19 02 07\*, Öl und Konzentrate aus Abtrennprozessen, gefährlich i.S. KrW-/ AbfG bzw. AVV) in einer Größenordnung von 1,5 m<sup>3</sup> je Tonne P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> an. Der derzeitige Planungsstand für die großtechnische Umsetzung des PASCH-Verfahrens sieht eine Ammoniak-Rückgewinnung vor. Im Zuge der Rückgewinnung ist neben der Ammoniakentfernung auch die Ausfällung von Schwermetallen zu erwarten. Da die Ammoniakrückgewinnungsstufe nicht Untersuchungsgegenstand des F+E-Vorhabens war, sind sowohl der schwermetallhaltige Niederschlag als auch das in seiner Zusammensetzung veränderte Abwasser im Betrieb erneut zu begutachten.

Das Prozessabwasser des PASCH-Verfahrens besitzt nach derzeitigem Wissensstand Indirekteinleiterqualität. Durch die Verwendung von Salzsäure als Laugungslösung einerseits und den Gebrauch von Calcium als Fäll- bzw. Neutralisationsreagenz andererseits sind im Prozessabwasser hohe Calciumchloridgehalte (CaCl<sub>2</sub>) in einer Größenordnung von 50 bis 100 Gramm pro Liter zu erwarten. Grundsätzlich eignen sich Calciumchlorid-Lösungen als Phosphatfällmittel in der Abwasserreinigung, wodurch der Einsatz von Eisen- bzw. Aluminiumsalzen zur Phosphatfällung substituiert werden könnte. Dies hätte sowohl eine kostenreduzierende Wirkung als auch positive Rückkopplungseffekte auf den Phosphorrückgewinnungsprozess, da die Eisen- bzw. Aluminiumgehalte im Klärschlamm reduziert werden würden.

Die isolierte Betrachtung von Abfallmengen bzw. der Gefährlichkeit von Abfällen führt im Ergebnis dazu, dass die Schadstoffsenkenfunktion von Abfällen resp. die gezielte Schadstoffentfrachtung des Produktes nicht in ausreichendem Maße berücksichtigt werden. Ein Produktionsprozess ist demnach nicht als grundsätzlich umweltfreundlicher gegenüber einem anderen Prozess zu bewerten, wenn in Summe weniger bzw. weniger gefährliche Abfälle zurückbleiben, sondern ist vielmehr dann vor dem Hintergrund einer ökobilanziellen Betrachtung besser einzustufen, wenn unter Berücksichtigung der Schadstoffbelastung der Einsatzstoffe eine Anreicherung von Schadstoffen in den Abfällen bei gleichzeitiger Schadstoffentfrachtung des Produktes festzustellen ist. Voraussetzung für diese als positiv zu wertende Abfalleigenschaft ist die ordnungsgemäße und schadlose Entsorgung der Abfälle. Der in Kapitel 7.5.4 dargestellte Ansatz zur vergleichenden ökobilanziellen Einschätzung von Produktionsprozessen unter Berücksichtigung der Schadstoffentfrachtung dokumentiert basierend auf einer aus PNEC-Werten abgeleiteten Systematik (s. dazu auch Kap. 7.5.3) einen etwa 20-fach höheren Schadstoffentfrachtungsgrad (PNEC-Indikator) des PASCH-Prozesses gegenüber der TSP-Produktion.



	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger
Wichtung des Indikators <i>Produktion</i>	hoch - 3	niedrig - 1

Durch die Wichtung der Indikatoren Gewinnung und Produktion für die jeweiligen Prozesse ergeben sich die Wirkungsindikatorwerte für die Wirkungskategorie Rückstände / Kreislaufwirtschaft wie in Tabelle 7.28 dargestellt.

**Tabelle 7.28 Wichtung der Indikatoren und Wirkungsindikatorwert für die Wirkungskategorie Rückstände / Kreislaufwirtschaft**

Indikatoren	Wichtung der Indikatoren		Wirkungsindikatorwert	
	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger
Gewinnung	niedrig - 1	niedrig - 1	<b>2,0 - mittel</b>	<b>1,0 - niedrig</b>
Produktion	hoch - 3	niedrig - 1	(1 + 3) : 2 = 2,0	(1 + 1) : 2 = 1,0

Tabelle 7.29 dokumentiert die Wirkungsindikator- und Gesamtwirkungsindikatorwerte für die berücksichtigten Wirkungskategorien (Tabelle 7.19 bis Tabelle 7.28). Die Summe der Wirkungsindikatorwerte für die primäre P-Düngemittelproduktion weist mit 44,67 eine etwa 1,8-fach höhere Umweltrelevanz gegenüber der PASCH Sekundärdüngerproduktion (24,67 Punkte) auf (vgl. Tabelle 7.29), die insbesondere auf die Ressourcenbeanspruchung, den Flächenverbrauch sowie Emissionen (insbesondere Staub und HF) zurückzuführen ist.

**Tabelle 7.29 Wirkungsindikator- und Gesamtwirkungsindikatorwerte für die primäre und sekundäre Düngemittelproduktion - Zusammenfassende Darstellung**

Wirkungskategorie	Wichtung	Wirkungsindikatorwert		Gesamtwirkungsindikatorwert	
		Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger	Primäre P-Düngemittel	PASCH-Sekundärdünger
Ressourcenbeanspruchung / Abbau natürlicher Ressourcen	6	2,67	1,0	16,0	6,0
Flächenverbrauch / Naturraumbeanspruchung	6	1,67	1,0	10,0	6,0
Treibhauspotenzial	4	1,67	1,67	6,7	6,7
Emissionen	4	2,0	1,0	8,0	4,0
Rückstände / Kreislaufwirtschaft	2	2,0	1,0	4,0	2,0
<b>Summe</b>				<b>44,67</b>	<b>24,67</b>



### 7.5.3 Ökobilanzielle Einschätzung der Auswirkungen primärer und sekundärer Phosphordüngemittel auf das Schutzgut Boden

Zusätzlich zu der ökobilanziellen Einschätzung der Umweltwirkungen, die im Zusammenhang mit der Produktion primärer und sekundärer P-Düngemittel stehen, ist die direkte Wirkung der Düngemittel bei ihrer Anwendung zu beurteilen, weil sie dabei unmittelbar auf das Schutzgut Boden Einfluss nehmen. Die Düngemittelverordnung (DüMV, 2008) formuliert u.a. Zulassungskriterien für das Inverkehrbringen von Düngemitteln, darunter Schadstoffgrenzwerte für Düngemittel (vgl. Tabelle 7.30).

**Tabelle 7.30 Schadstoffgrenzwerte für Düngemittel gemäß Düngemittelverordnung (DüMV, 2008), Schadstoffgehalte von Tripelsuperphosphat (TSP) und PASCH-Sekundärdünger**

Schadstoff	Grenzwert gem. DüMV in [mg/kg <sub>TS</sub> ]	TSP [mg/kg <sub>TS</sub> ]		<sup>1)</sup> PASCH- Sekundärdünger [mg/kg <sub>TS</sub> ]
		<sup>1)</sup> PhoBe	nach [UBA, 2001]	
Arsen	40 (Kennzeichnungspflicht ab 20 mg/kg <sub>TS</sub> )	12,65	n.u.	6,64
Blei	150 (Kennzeichnungspflicht ab 100 mg/kg <sub>TS</sub> )	1,57	12,0	29,31
Cadmium • Für Düngemittel mit einem Gehalt < 5 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> • Für Düngemittel mit einem Gehalt ab 5 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,5 (Kennzeichnungspflicht ab 1 mg/kg <sub>TS</sub> )  50 mg/kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Kennzeichnungspflicht ab 20 mg/kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	20,19  <b>47,17<sup>2)</sup></b> (bei 42,8 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	26,8  <b>59,55<sup>3)</sup></b> (bei 45 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	< BG
Chrom <sub>ges.</sub>	kein Grenzwert (Kennzeichnungspflicht ab 300 mg/kg <sub>TS</sub> )	116,8	288	14,78
Chrom VI	2 (Kennzeichnungspflicht ab 1,2 mg/kg <sub>TS</sub> )	n.u.	n.u.	n.u.
Nickel	80 (Kennzeichnungspflicht ab 40 mg/kg <sub>TS</sub> )	<b>47,22</b>	36,8	17,17
Quecksilber	1,0 (Kennzeichnungspflicht ab 0,5 mg/kg <sub>TS</sub> )	n.u.	0,04	n.u.
Thallium	1,0 (Kennzeichnungspflicht ab 0,5 mg/kg <sub>TS</sub> )	0,47	n.u.	0,07
Perfluorierte Tenside (PFT)	0,1 (Kennzeichnungspflicht ab 0,05 mg/kg <sub>TS</sub> )	n.u.	n.u.	n.u.
Kupfer	kein Grenzwert (keine Kennzeichnungspflicht)	28,69	27,3	39,38
Zink	kein Grenzwert (keine Kennzeichnungspflicht)	510,80	489	< BG
BG Bestimmungsgrenze n.u. nicht untersucht <sup>1)</sup> Untersuchungsergebnisse des PhoBe-Projektes - Einzelproben-Messungen vom 2. / 5. Mai 2008 <sup>2)</sup> Berechneter Wert; P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Gehalt nach Untersuchungsergebnis PhoBe <sup>3)</sup> Berechneter Wert; durchschnittlicher P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Gehalt von Tripelsuperphosphat nach [UBA, 2001]				

Tabelle 7.30 dokumentiert, dass sowohl das Tripelsuperphosphat (als Repräsentant handelsüblicher Phosphoreinzelnährstoffdünger) als auch der PASCH-Sekundärdünger die von der Düngemittelverordnung vorgegebenen, maximal zulässigen Schadstoffgrenzwerte unterschreiten<sup>9</sup>. Lediglich die in UBA (2001) publizierten mittleren Cadmium-Gehalte von Tripelsuperphosphat überschreiten den aktuellen Grenzwert in Höhe von 50 mg/kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Der Grenzwert für Cadmium wurde allerdings erst 2004 per Änderungsverordnung in die zum damaligen Zeitpunkt gültige Fassung der Düngemittelverordnung (DÜMV, 2003) eingefügt. Die Vorgaben für die Kennzeichnungspflicht von Schadstoffgehalten sind beim Tripelsuperphosphat für Cadmium (PhoBe und (UBA, 2001)) und Nickel (PhoBe) erfüllt. Die unter UBA (2001) aufgeführten Nickelgehalte bestätigen die PhoBe-Ergebnisse der Größenordnung nach. Der Thallium-Gehalt der TSP-PhoBe-Probe in Höhe von 0,47 mg/kg unterschreitet die Schwelle zur Kennzeichnungspflicht nur geringfügig. Trotz der grundsätzlichen Zulässigkeit der Ausbringung beider Düngemittel zu Dünge Zwecken wird das Schutzgut Boden aufgrund der verschiedenen Schadstoffkonzentrationen unterschiedlich stark beeinflusst. Beispielsweise weist der PASCH-Sekundärdünger einen signifikant höheren Bleigehalt in Höhe von etwa 30 mg/kg, Tripelsuperphosphat dagegen einen 2,1 bis 2,8-fach höheren Nickelgehalt auf. Die Zinkgehalte, die nicht Bestandteil der Vorgaben der Düngemittelverordnung sind, unterscheiden sich grundlegend - der PASCH-Sekundärdünger ist als zinkfrei anzusehen, Tripelsuperphosphate weisen hingegen Zinkgehalte im Bereich von etwa 500 mg/kg auf (UBA, 2001). Ein Ansatz zur Beurteilung der düngemittelspezifischen Gesamtbelastung des Bodens ist die Bewertung der Schadstoffgehalte auf der Grundlage sog. PNEC-Werte. Die Predicted No Effect Concentration ist eine (schad-) stoffspezifische Größe und gibt an, bis zu welcher Stoffkonzentration keine negativen Effekte auf das jeweilige Umweltmedium zu erwarten sind. Grundlage für die PNEC-Werte sind die in der Toxikologie verwendeten Kennwerte LC50 - Lethal Concentration, mit Bezug auf 50% der beobachteten Spezies - und NOEC - No Observed Effect Concentration (auch: NOEL - No Observed Effect Level) - als Maße für die Toxizität eines Stoffes gegenüber einer bestimmten Spezies (vgl. Tabelle 7.31). Zur Berechnung der PNEC-Werte aus im Labor gewonnenen toxikologischen Daten, können neben anderen möglichen Ansätzen Abschätzungsfaktoren, sog. Assessment Factors, benutzt werden (s. dazu TGD, 2003). Dabei fungieren die Assessment Factors in erster Linie als Sicherheitsfaktoren, inhärent spiegeln sie aber auch den Grad der Unsicherheit für die Übertragung der Labor- auf die Realsituation wider („Unsicherheitsfaktoren“). Darüber hinaus

<sup>9</sup> Von dieser Aussage auf Basis der dargestellten Analyseergebnisse ausgenommen sind sowohl die Chrom VI- als auch die PFT-Gehalte - diese Parameter wurden in den aufgeführten Analysen nicht gemessen, wobei grundsätzlich davon auszugehen ist, dass weder TSP noch der PASCH-Sekundärdünger PFT enthalten. Der Gehalt an Chrom VI wird indirekt über den Chrom<sub>ges.</sub>-Wert erfasst. Chrom VI-Analysen im Rahmen der Untersuchungen des Instituts für Hygiene und Umweltmedizin haben ergeben, dass kein Chrom VI auftritt.

richtet sich die Größe der Faktoren nach dem Abstand der Bedeutung der toxikologischen Laborkennwerte zur Aussagekraft der PNEC-Werte (vgl. Tabelle 7.31).

**Tabelle 7.31 Zusammenhang zwischen LC50, NOEC und PNEC**

Kennwert	LC <sub>50</sub>	>	NOEC	>	PNEC
<b>Bedeutung</b>	Stoffkonzentration ist letal für 50 % der Spezies		Kein beobachteter Effekt der Stoffkonzentration auf die Spezies		Stoffkonzentration, bei der keinerlei Effekt auf die Spezies im Umweltmedium zu erwarten ist
<b>Assessment Factor</b>	1.000		10 - 100		-

Toxikologische Untersuchungen und deren Dokumentation sind demnach notwendige Voraussetzung für die Berechnung von PNEC-Werten. Wegen der großen Bedeutung von Toxizitätstests für die Wirkung von Abwässern bzw. Abwassereinleitungen auf Gewässerpopulationen ist der toxikologische Datenbestand für aquatische Spezies, im Wesentlichen Fische, Daphnien und Algen, und somit die Grundlage für die Berechnung „Aquatischer PNEC-Werte“ (PNEC<sub>quat.</sub>) groß. Im Gegensatz dazu steht für die Berechnung „Terrestrischer PNEC-Werte“ (PNEC<sub>terrestr.</sub>) ein vergleichsweise geringerer Umfang an Daten zur Verfügung. Tabelle 7.32 dokumentiert PNEC<sub>terrestr.</sub> für einige ausgewählte Schwermetalle.

**Tabelle 7.32 Terrestrische PNEC-Werte für Schwermetalle (HUIJBREGTS, 1999)**

Stoff	PNEC <sub>terrestr.</sub> [mg/kg]
Arsen	0,36
Cadmium	0,46
Chrom (III)	0,33
Kupfer	7,7
Blei	44
Quecksilber	0,0015
Nickel	0,74
Thallium	0,22
Zink	6,7

Der Boden ist ein Drei-Stoff-System und besteht aus den Kompartimenten Mineralische Substanz, Bodenwasser (auch: Bodenlösung) und Bodenluft; das Boden-Ökosystem umfasst Organismen, die auf dem Boden (above ground community), im Boden (soil community) und im Grundwasser (groundwater community) leben (HUIJBREGTS, 1999). Das Schutzgut Boden umfasst vor diesem Hintergrund sehr vielfältige natürliche Funktionen als „Lebensgrundlage und Lebensraum für Menschen, Tiere, Pflanzen und Bodenorganismen, als Bestandteil des Naturhaushalts, insbesondere mit seinen Wasser- und Nährstoffkreisläufen sowie als Abbau-, Ausgleichs- und Aufbaumedium für stoffliche Einwirkungen aufgrund der Filter-, Puffer- und Stoffumwandlungseigenschaften, insbesondere auch zum Schutz des Grundwassers“ (BBODSCHG, 1998). Wie bereits

ausgeführt, erlauben die PNEC-Werte grundsätzlich nur eine Aussage zur Auswirkung von Stoffen auf Organismen, nicht aber zu einer möglichen Beeinträchtigung der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Bodens selbst. Ungeachtet dessen sind die dem Poren- und Sickerwasser ausgesetzten Organismen in der ungesättigten Bodenzone, auf die sich die  $PNEC_{\text{terrestr.}}$  beziehen, als Leitparameter für den Zustand des (Schad-) Stoffhaushaltes des Bodens, bzw. als Toxizitätsrisikoindikator für Substanzen, die auf den Boden aufgebracht werden, geeignet, was näherungsweise zu einer Gesamtaussage zum Zustand des Schutzgutes Boden als Lebensgrundlage und Lebensraum sowie als Bestandteil des Naturhaushalts, somit für wesentliche Bestandteile der natürlichen Bodenfunktionen, gereicht.

Im Folgenden werden die Terrestrischen PNEC-Werte für die Abschätzung von Toxizitätsäquivalenzwerten, ausgedrückt in PNEC-Äquivalenten bezogen auf die düngewirksame Substanz ( $P_2O_5$ ), für Tripelsuperphosphat und den mit dem PASCH-Verfahren erzeugten Sekundärdünger herangezogen. Dazu werden die  $PNEC_{\text{terrestr.}}$  (s. Tabelle 7.32) in einem ersten Schritt mit den jeweiligen Schadstoffgehalten der Düngemittel zu PNEC-Äquivalenten verrechnet, wie das Beispiel im nachstehenden Kasten verdeutlicht.

$$\frac{\text{Schadstoffgehalt}}{PNEC_{\text{terrestr.}}} \left[ \frac{\frac{\text{mgSchadstoff}}{\text{kgDünger}}}{\frac{\text{mgSchadstoff}}{\text{kgBoden}}} \right] = PNEC - \text{Äquivalente} \left[ \frac{\text{kgBoden}}{\text{kgDünger}} \right]$$

**Beispiel Arsen / Tripelsuperphosphat**

$$\frac{12,65}{0,36} \left[ \frac{\frac{\text{mgArsen}}{\text{kgTSP}}}{\frac{\text{mgArsen}}{\text{kgBoden}}} \right] = 35,14 PNEC - \text{Äquivalente} \left[ \frac{\text{kgBoden}}{\text{kgTSP}} \right]$$

Aus dem Ergebnis des obigen Beispiels lässt sich ablesen, dass je Kilogramm ausgebrachtem Tripelsuperphosphat fiktiv 35,14 kg Boden bis zum PNEC-Wert mit Arsen beaufschlagt werden. Tabelle 7.33 dokumentiert die Berechnungsergebnisse für alle Schadstoffe, die zu einem düngemittelspezifischen PNEC-Äquivalente-Summenwert aufaddiert werden. Bezieht man den PNEC-Summenwert auf den Gehalt an düngewirksamer Substanz, ergibt sich ein Toxizitätsäquivalenzwert mit der Dimension „Kilogramm PNEC-wertig fiktiv belasteter Boden je Gramm düngewirksamer Substanz“.

Im Ergebnis wird deutlich, dass das Tripelsuperphosphat gegenüber dem PASCH-Sekundärdünger mit 1,44 zu 0,37 ein etwa 3,9-fach erhöhtes Toxizitäts- resp. Umweltrisikopotenzial aufweist, was insbesondere auf vergleichsweise hohe Cadmium-, Chrom-, Nickel- und Zinkgehalte des TSP zurückzuführen ist. Grundsätzlich ist es möglich

den Schadstoffgehalt primärer Phosphat-Düngemittel zu senken, was allerdings mit erheblichen Kosten für zusätzliche Verfahrensschritte bei deren Herstellung verbunden ist.

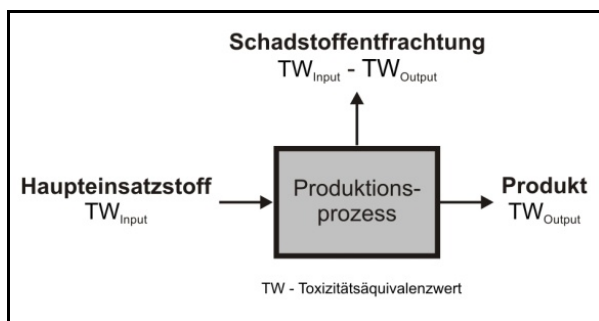
Wird die Klärschlammasche als Haupteinsatzstoff für das PASCH-Verfahren nach dem gleichen PNEC-Ansatz bewertet wie die o.a. Düngemittel, so ergibt sich für die Asche (Werte: s. Tabelle 7.1, Spalte „Prob.-Nr. 21099“; Arsen-Wert aus Spalte „Mittlere Gehalte“) ein Toxizitätsäquivalenzwert von 5,27 kg<sub>Boden</sub>/g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, der sowohl auf erhöhte Chrom-, Kupfer- und Zinkgehalte, als auch auf den vergleichsweise geringen Phosphorgehalt in Höhe von 178,6 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zurückzuführen ist. Er unterstreicht zudem, dass mit dem PASCH-Verfahren neben einer Phosphatanreicherung um den Faktor 1,4 (249,3 / 179,8 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/kg) auch eine deutliche Schadstoffentfrachtung in einer Größenordnung von  $(1 - 0,37 / 5,27) \cdot 100 \approx 93\%$  verbunden ist.

**Tabelle 7.33 Toxizitätsäquivalenzwerte für TSP und PASCH-Sekundärdünger auf Grundlage von Terrestrischen PNEC-Werten**

Stoff	TSP		PASCH-Sekundärdünger	
	Schadstoffgehalt / PNEC <sub>terrestr.</sub>	PNEC-Äquivalente [kg <sub>Boden</sub> /kg <sub>TSP</sub> ]	Schadstoffgehalt / PNEC <sub>terrestr.</sub>	PNEC-Äquivalente [kg <sub>Boden</sub> /kg <sub>PASCH</sub> ]
Arsen	12,65 / 0,36	35,14	6,64 / 0,36	18,44
Cadmium	20,19 / 0,46	43,89	< BG	-
Chrom III <sup>1)</sup>	116,8 / 0,33	353,94	14,78 / 0,33	44,79
Kupfer	28,69 / 7,7	3,73	39,38 / 7,7	5,11
Blei	1,57 / 44	0,04	29,31 / 44	0,67
Quecksilber <sup>2)</sup>	0,04 / 0,0015	26,67	n.n.	-
Nickel	47,22 / 0,74	63,81	17,17 / 0,74	23,20
Thallium	0,47 / 0,22	2,14	0,07 / 0,22	0,32
Zink	510,8 / 6,7	76,24	< BG	-
<b>Σ PNEC-Äquivalente</b>	<b>605,58 [kg<sub>Boden</sub>/kg<sub>TSP</sub>]</b>		<b>92,53 [kg<sub>Boden</sub>/kg<sub>PASCH</sub>]</b>	
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt</b>	<b>420,8 [g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/kg<sub>TSP</sub>]</b>		<b>249,3 [g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/kg<sub>PASCH</sub>]</b>	
<b>Toxizitätsäquivalenzwert - TW<sub>Produkt</sub></b>	$\frac{605,58}{420,8} = 1,44$ [kg <sub>Boden</sub> /g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]		$\frac{92,53}{249,3} = 0,37$ [kg <sub>Boden</sub> /g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]	
BG Bestimmungsgrenze n.n. nicht nachweisbar <sup>1)</sup> Für den Chrom <sub>ges.</sub> -Gehalt der Düngemittel wird der PNEC-Wert für Chrom III angesetzt. Chrom III ist die stabilste Oxidationsstufe des Chroms, Chrom II ist sehr instabil, Chrom VI wird im Boden zu Chrom III reduziert [Huijbregts, 1999]. <sup>2)</sup> Da der Quecksilbergehalt nicht Gegenstand der in PhoBe durchgeführten Untersuchungen war, wird der mittlere Gehalt aus [UBA, 2001] in Höhe von 0,04 mg/kg angesetzt. Für den PASCH-Sekundärdünger wird der Quecksilbergehalt zu null angenommen, da bereits der Einsatzstoff Klärschlammasche quecksilberfrei ist und im PASCH-Verfahren keine quecksilberhaltigen Hilfs- / oder Betriebsstoffe eingesetzt werden.				

### 7.5.4 Ansatz zur vergleichenden ökobilanziellen Einschätzung von Produktionsprozessen unter Berücksichtigung der Schadstoffentfrachtung

Wie bereits in Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** aufgezeigt, besteht die grundsätzliche Problematik bei der ökobilanziellen Beurteilung von Prozessen resp. Produktionsverfahren in der Verfügbarkeit umweltrelevanter Daten entlang des gesamten Prozessweges, so dass bereits die Erstellung einer detaillierten und lückenlosen Stoffstrombilanz aller verfahrenstechnischen Einzelschritte oft nur eingeschränkt darstellbar ist. Weil jedoch in der Regel Daten zu den eingesetzten Stoffen und erzeugten Produkten verfügbar sind, bietet sich die, wenn auch im Ergebnis lediglich tendenzanzeigende, Erstellung von Input / Output-Bilanzen des Gesamtprozesses an. Der nachfolgend dargestellte Ansatz zur vergleichenden ökobilanziellen Betrachtung von Produktionsverfahren verbindet die vereinfachende Black Box- resp. Input / Output-Bilanz mit dem bereits in Kapitel 7.5.3 dargestellten Instrument der PNEC-Äquivalente zu einem PNEC-Indikator, an dem sich die Umwelteffizienz eines Prozesses unter besonderer Berücksichtigung der Schadstoffentfrachtung (hier: Schwermetallabreicherung), ausgehend vom Schadstoffgehalt der Haupteinsatzstoffe (hier: Rohphosphat bzw. Klärschlammasche) und der verbleibenden Schadstoffbelastung des Produkts, näherungsweise ablesen lässt. Im Ergebnis zeigt der niedrigere PNEC-Indikator den vorteilhafteren Produktionsprozess an.



**Bild 7.8** Kenngrößen der Input / Output-Bilanz

Bild 7.8 verdeutlicht die Kenngrößen, die in die Berechnung des PNEC-Indikators (PI) einfließen, wobei die Toxizitätsäquivalenzwerte (TW) analog zur Vorgehensweise wie in Tabelle 7.33 dargestellt, gebildet werden. Wie im unten stehenden Kasten dokumentiert, wird der PNEC-Indikator (PI) um so kleiner, je höher die Effizienz der Schadstoffabtrennung ist (ausgedrückt durch den Wirkungsgrad  $\eta_{SE}$ ) und je geringer die Schadstoffbelastung des Produkts ist (ausgedrückt durch den Toxizitätsäquivalenzwert  $TW_{Output}$ ).

Der PI-minimierende Berechnungsansatz der Effizienz der Schadstoffentfrachtung unterliegt der Rahmenbedingung, dass die Schadstoffe unter Anwendung des Standes der Technik sowie der Beachtung des geltenden Umweltrechts abgetrennt, und die dann in Form von



Abfall, Abwasser und / oder Abluft vorliegenden Schadstoffe einer ordnungsgemäßen Entsorgung resp. Behandlung zugeführt werden. Grundsätzlich ist das Entstehen von Abfällen und Abwässern in einem Produktionsprozess in einer ökobilanziellen Betrachtung eher negativ zu werten, da in erster Linie die Vermeidung des Entstehens von Abfällen, somit ein rückstandsarmer Produktionsprozess anzustreben ist; unter dem Aspekt der Produktion von Gütern aus schadstoffbehafteten Einsatzstoffen gewinnt die Schadstoffsenkfunktion von Abfällen, also die gezielte Minimierung des Schadstoffgehaltes eines Produktes resp. die gezielte Steigerung des Schadstoffgehaltes der Rückstände unter o.a. Randbedingung positive Bedeutung.

$$PI(\eta_{SE}) = TW_{Output} \cdot \frac{TW_{Input}}{TW_{Input} - TW_{Output}} \cdot \frac{1}{kg_{Boden} / g_{P_2O_5}} \quad \text{mit } \eta_{SE} = \frac{TW_{Input} - TW_{Output}}{TW_{Input}}$$

$$PI(\eta_{SE}) = TW_{Output} \cdot \eta_{SE}^{-1} \cdot \frac{1}{kg_{Boden} / g_{P_2O_5}}$$

TW<sub>Output</sub> - Toxizitätsäquivalenzfaktor Output (Produkt)      PI - PNEC-Indikator  
 TW<sub>Input</sub> - Toxizitätsäquivalenzfaktor Input (Einsatzstoff)      η<sub>SE</sub> - Wirkungsgrad der Schadstoffabtrennung

Die Toxizitätsäquivalenzwerte TW<sub>Output</sub> dokumentiert Tabelle 7.33, die TW<sub>Input</sub> sind in Tabelle 7.34 aufgeführt.

**Tabelle 7.34 Toxizitätsäquivalenzwerte (TW<sub>Input</sub>) für Phosphorerz und Klärschlamm- asche auf Grundlage von Terrestrischen PNEC-Werten**

Stoff	Phosphorerz		Klärschlamm- asche	
	Schadstoffgehalt / PNEC <sub>terrestr.</sub>	PNEC-Äquivalente [kg <sub>Boden</sub> /kg <sub>Erz</sub> ]	Schadstoffgehalt / PNEC <sub>terrestr.</sub>	PNEC-Äquivalente [kg <sub>Boden</sub> /kg <sub>Asche</sub> ]
Arsen	6,75 / 0,36	18,75	8,3 / 0,36	23,06
Cadmium	25,5 / 0,46	55,43	3,4 / 0,46	7,39
Chrom III <sup>1)</sup>	150,0 / 0,33	454,55	104 / 0,33	315,15
Kupfer	30,0 / 7,7	3,90	574 / 7,7	74,55
Blei	6,0 / 44	0,14	183 / 44	4,16
Quecksilber <sup>2)</sup>	k.A.	-	n.n.	-
Nickel	34,5 / 0,74	46,62	47 / 0,74	63,51
Thallium	k.A.	-	k.A.	-
Zink	99,0 / 6,7	14,78	3040 / 6,7	453,73
<b>Σ PNEC-Äquivalente</b>	<b>594,16 [kg<sub>Boden</sub>/kg<sub>Erz</sub>]</b>		<b>941,55 [kg<sub>Boden</sub>/kg<sub>Asche</sub>]</b>	
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt</b>	<b>343,5 [g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/kg<sub>Erz</sub>]</b>		<b>178,6 [g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/kg<sub>Asche</sub>]</b>	
<b>Toxizitätsäquivalenzwert - TW<sub>Input</sub></b>	$\frac{594,17}{343,5} = 1,73$ [kg <sub>Boden</sub> /g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]		$\frac{941,55}{178,6} = 5,27$ [kg <sub>Boden</sub> /g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]	

Der Toxizitätsäquivalenzwert für Phosphorerz in Höhe von 1,73 kg Boden / g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist insbesondere durch den Chrom-, Cadmium- und Nickelgehalt sowie den hohen Phosphorgehalt bestimmt und nur geringfügig höher als der entsprechende Wert für



Tripelsuperphosphat (1,44 kg Boden / g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, vgl. Tabelle 7.33). Der Toxizitätsäquivalenzwert für Klärschlammasche ist demgegenüber mit 5,27 kg Boden / g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> um den Faktor 14 höher als der Wert für den PASCH-Sekundärdünger (0,37 kg Boden / g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, vgl. Tabelle 7.33), was insbesondere auf die Chrom-, Zink-, Kupfer und Nickelgehalte sowie auf einen vergleichsweise geringen Phosphorgehalt zurückzuführen ist. Mit den ermittelten Toxizitätsäquivalenzwerten  $TW_{Input}$  und  $TW_{Output}$  lassen sich die PNEC-Indikatoren, wie in Tabelle 7.35 dargestellt, berechnen.

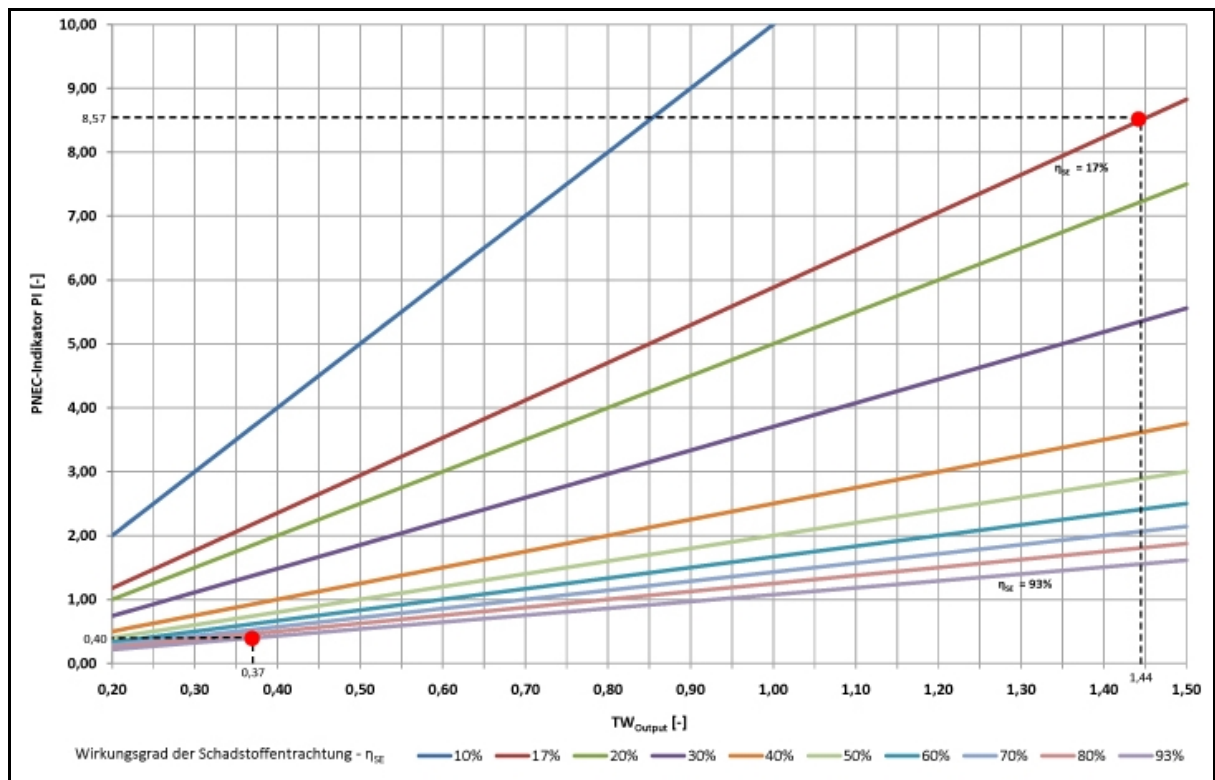
**Tabelle 7.35 Toxizitätsäquivalenzwerte, Wirkungsgrade der Schadstoffentfrachtung und PNEC-Indikatoren für die Produktion von Tripelsuperphosphat und PASCH-Sekundärdünger**

Parameter	Tripelsuperphosphat-Produktion	Produktion PASCH-Sekundärdünger
$TW_{Input}$	1,73	5,27
$TW_{Output}$	1,44	0,37
$\eta_{SE} = (TW_{Input} - TW_{Output}) / TW_{Input}$	$(1,73 - 1,44) / 1,73 = 0,168$	$(5,27 - 0,37) / 5,27 = 0,930$
$PI(\eta_{SE}) = TW_{Output} \cdot \eta_{SE}^{-1} \cdot (\text{kg}_{\text{Boden}} / \text{g P}_2\text{O}_5)^{-1}$	$1,44 \cdot 0,168^{-1} = 8,57$	$0,37 \cdot 0,930^{-1} = 0,40$

Der PNEC-Indikator für die Tripelsuperphosphat-Produktion in Höhe von 8,57 ist in entscheidendem Maße auf den mit ca. 17% ( $\eta_{SE} = 0,168$ ) als sehr gering zu bezeichnenden Schadstoffentfrachtungswirkungsgrad des Prozesses zurückzuführen. Mit 0,40 beträgt der PNEC-Indikator für den PASCH-Prozess demgegenüber weniger als 5% des TSP-Wertes. Trotz der wesentlich höheren Ausgangsbelastung durch den Einsatzstoff Klärschlammasche ( $TW_{Input} = 5,27$ ) wird durch den hohen Wirkungsgrad der Schadstoffabtrennung das weniger belastete Produkt ( $TW_{Output} = 0,37$ ) erzeugt, was sich im Ergebnis durch einen sehr geringen PNEC-Indikator widerspiegelt.

Bild 7.9 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen PNEC-Indikator und  $TW_{Output}$  in Abhängigkeit unterschiedlicher Schadstoffentfrachtungswirkungsgrade. Die Werte für o.g. Prozesse sind exemplarisch eingetragen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass der PNEC-Indikator-Ansatz unter Nutzung von terrestrischen PNEC-Werten als Toxizitätsäquivalenzmaßstab für Schadstoffgehalte ein geeignetes Instrument darstellt, um die Umweltrelevanz von Produktionsprozessen auf Grundlage einer als gering zu bezeichnenden Informationstiefe (lediglich Vorhandensein von Schadstoffbelastung des Eingangsstoffs und Schadstoffbelastung des Produktes) zu hinterfragen und zu beurteilen. Er berücksichtigt darüber hinaus die als positiv zu bewertende Schadstoffanreicherung in Abfällen (Schadstoffsenkenfunktion von Abfällen) unter der Voraussetzung, dass die Abfälle einer ordnungsgemäßen und schadlosen Entsorgung zugeführt werden.



**Bild 7.9 PNEC-Indikatoren für die Produktion von Tripelsuperphosphat und PASCH-Sekundärdünger**

### 7.6 Zusammenfassung

Das PASCH-Verfahren ist ein nasschemischer Phosphorrecyclingprozess für Aschen aus der Klärschlammmonoverbrennung und verbindet vorteilhafte ökobilanzielle Gesichtspunkte der Klärschlammverbrennung (Beseitigung des organischen Schadstoffpotenzials, Nutzung des energetischen Potenzials) sowie der Ausbringung von Klärschlämmen auf landwirtschaftlich genutzten Flächen (Nutzung der düngewirksamen Substanz). Unter abfallrechtlichen Gesichtspunkten ist das Phosphorrecycling gegenüber der bisher gängigen Entsorgung von Klärschlammaschen, insbesondere im Bergversatz, eine als hochwertig zu bezeichnende Verwertung, die in hohem Maße den Grundgedanken des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes entspricht und darüber hinaus unter dem Aspekt nachhaltiger Entwicklung dazu beitragen kann, die Ressourceneffizienz des nicht nachwachsenden, nicht substituierbaren Rohstoffes "Phosphorerz" zu verbessern.

Im Zuge des Recyclingprozesses fallen zwei restfeuchte feste (Laugungs- und Reextraktionsrückstand) sowie zwei flüssige Reststoffe (Reextraktions- und Prozessabwasser) an. Das Prozessabwasser ist als Abwasser i.S. des Wasserrechts, die festen Reststoffe und das Reextraktionsabwasser sind als Abfälle i.S. des Abfallrechts zu klassifizieren. Pro Tonne eingesetzter Klärschlammasche fallen

- etwa 600 kg Laugungsrückstand mit der Abfallschlüsselnummer (ASN) 19 02 05\*,
- 2 kg Reextraktionsrückstand (ASN: 19 02 05\*),
- 250 l Reextraktionsabwasser (ASN: 19 02 07\*) sowie
- 10 m<sup>3</sup> Prozessabwasser an,

wobei die Abfälle als sog. gefährliche Abfälle gemäß Abfallverzeichnisverordnung (AVV) einzustufen sind. Das Prozessabwasser besitzt Indirekteinleiterqualität und eignet sich darüber hinaus aufgrund des Calciumchlorid-Gehaltes prinzipiell für die Phosphatfällung im kommunalen Abwasserreinigungsprozess. Der silikatische Laugungsrückstand kann in der Zementklinkerherstellung eingesetzt werden, der zinkhaltige Reextraktionsrückstand kann dem Zinkrecycling zugeführt werden (z.B. Wälzoxid-Verfahren, IS-Verfahren). Das ammoniakalische Reextraktionsabwasser ist einer Ammoniakrückgewinnung zuzuführen; diese wurde im Laufe der Forschungsarbeiten in den ingenieurtechnischen Vorentwurf integriert.

In Abhängigkeit der Lagerstättencharakteristik und der Erzqualität fallen bei der Phosphorroherzgewinnung bis zu 2 t Abraum, bei der Erzanreicherung 680 kg Bergematerial und bei der Weiterverarbeitung zu primären P-Düngemitteln prozess-, produkt- und umwelttechnikabhängig Stäube und Abwässer an. Phosphorhaltige Mineraldünger weisen in Abhängigkeit der Roherzqualität Cadmium- und Urangehalte in nennenswerten Größenordnungen auf. Während die Düngemittelverordnung den Cadmiumgehalt auf 50 mg je kg Phosphorpentoxid begrenzt, ist der Urangehalt von phosphorhaltigen Düngemitteln bisher unreglementiert. Durchschnittlich enthalten Phosphordüngemittel 283 mg je kg Phosphorpentoxid und in Folge der P-Düngung werden landwirtschaftlich genutzte Flächen im Mittel mit 7,5 g Uran je Hektar und Jahr beaufschlagt.

Unter ökobilanziellen Gesichtspunkten weist die Produktion primärer P-Einzelnährstoffdüngemittel (sog. Superphosphate) gegenüber der Herstellung eines sekundären Phosphordüngemittels mittels PASCH-Prozess vor dem Hintergrund des Flächenverbrauchs, des Treibhauspotenzials, der Nutzung abiotischer Ressourcen, der Schadstoffemissionen sowie der Produktionsrückstände und ungeachtet der Uran-Problematik insgesamt eine etwa um den Faktor 2 ungünstigere Umweltbilanz auf.

Im Zusammenhang mit der primären P-Düngerproduktion wirken insbesondere die Ressourcenbeanspruchung und der Flächenverbrauch negativ auf die Umweltbilanz. Das Phosphorrecycling wirkt der dissipativen Nutzung der Ressource Phosphor entgegen, was gegenüber der Phosphorerzgewinnung und Weiterverarbeitung zu P-Düngern in einem niedrigen Wirkungsindikatorwert Berücksichtigung findet. Insgesamt weist die primäre Düngemittelproduktion in der Wirkungskategorie Ressourcenbeanspruchung / Abbau natürlicher Ressourcen einen um den Faktor 2,67 höheren Wert auf, als die sekundäre Düngerproduktion mit dem PASCH-Prozess. Der Flächenverbrauch, der mit der primären P-

Düngemittelproduktion einhergeht, ist mehr als 80 mal größer als beim Phosphorrecycling mittels PASCH, was in der Kategorie Flächenverbrauch / Naturraumbeanspruchung zu einer 1,67 fach höheren Umweltrelevanz der primären P-Dünger beiträgt.

Darüber hinaus zeigt sich, dass das Sekundärprodukt gegenüber dem Primärprodukt ein deutlich reduziertes Umweltrisikopotenzial im Bezug auf das Schutzgut Boden besitzt, was insbesondere im Zusammenhang mit der gezielten Schadstoffabtrennung des PASCH-Verfahrens zu sehen ist, und im Übrigen darauf zurückzuführen ist, dass an die Herstellung von Produkten aus Abfällen grundsätzlich hohe Umweltauforderungen gestellt werden. Die schadstoffbezogene Gegenüberstellung der Ausgangssubstanzen und ihrer Produkte, also Phosphorerz und Phosphordünger (hier TSP) gegenüber Klärschlammasche und PASCH-Sekundärdünger, zeigt, dass der PNEC-Indikator, ausgedrückt durch den Toxizitätsäquivalenzwert des Produktes bezogen auf den Schadstoffentfrachtungswirkungsgrad des Produktionsprozesses beim Recyclingphosphor etwa um das 20-fache niedriger ist, was ein gering belastetes Produkt bei gleichzeitig hohem Schadstoffentfrachtungsgrad anzeigt. Eine vergleichbare Schadstoffabreicherung in Verbindung mit niedriger belasteten Produkten ist im Grundsatz auch für die Primärerzeugnisse erreichbar, wird aber derzeit aus ökonomischen Gründen aufgeschoben. Insbesondere die Gehalte an Cadmium, Chrom, Nickel und Zink führen zu einem etwa vierfach höheren Toxizitätsäquivalenzwert der Primärdünger gegenüber dem PASCH-Sekundärdünger, wobei der Urangehalt für die Bewertung des Bodentoxizitätspotenzials mittels terrestrischen PNEC-Werten unberücksichtigt bleibt.

Das Phosphorrecycling aus Klärschlammasche stellt einerseits vor dem Hintergrund der Einwirkungen auf die Umwelt eine sinnvolle und andererseits aus Gründen der Ressourceneffizienz eine notwendige Erweiterung des Phosphorkreislaufs dar. Der höhere Preis des Sekundärproduktes lässt sich – zumindest teilweise – auf die Internalisierung externer Kosten in Folge hoher Umweltauflagen zurückführen.

## 7.7 Literatur

- AVV (2001): Abfallverzeichnis-Verordnung - Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis; Bundesgesetzblatt I Nr. 65 vom 12.12.2001 S. 3379; Stand: Februar 2007
- BAETSLÈ, L.H. (1991): Study of the radionuclides contained in wastes produced by the phosphate industry and their impact on the environment - Final report; ISBN 92-826-0525-6
- BAM (2003): G. Kley, P. Köcher, R. Brenneis, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung; Möglichkeiten zur Gewinnung von Phosphor-Düngemitteln aus Klärschlamm-, Tiermehl- und ähnlichen Aschen durch thermochemische Behandlung
- BBODSCHG (1998): Bundes-Bodenschutzgesetz - Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten; vom 17. März 1998
- BDEW (2007): Energieträgermix Deutschland nach Nettoerzeugung der allgemeinen Stromversorgung zuzüglich der Einspeisungen privater Betreiber - Daten 2007; Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V.
- BMU (2005): Hinweise zur Anwendung der Abfallverzeichnis-Verordnung vom 9. August 2005, Bundesanzeiger Nr. 148a vom 9.8.2005
- BMU (2007): Erfassung und radiologische Bewertung von Hinterlassenschaften mit NORM – Materialien aus früheren Tätigkeiten und Arbeiten einschließlich der modellhaften Untersuchung branchentypischer Rückstände (Teil 3b); TÜV Süddeutschland Bau und Betrieb GmbH; Forschungsvorhaben StSch 4386
- BMU (2008): Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung - Jahresbericht 2007; Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bundesamt für Strahlenschutz
- BR (2009): Stellungnahme des Bundesrates – Entwurf eines Gesetzes zur Neuregelung des Wasserrechtes; Deutscher Bundesrat; Bundesratsdrucksache 280/09 (Beschluss) vom 15.5.09
- BT (2009): Kleine Anfrage und Antwort der Bundesregierung zum Urangehalt in Phosphatdüngemitteln; Deutscher Bundestag; Bundestags-Drucksache 16/11539
- BVT (2007): Merkblatt über die besten verfügbaren Techniken für die Herstellung anorganischer Grundchemikalien: Ammoniak, Säuren, Düngemittel; Umweltbundesamt, Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU)
- DESTATIS (2007): Nachhaltige Entwicklung in Deutschland - Indikatorenbericht 2006; Statistisches Bundesamt
- DIN (2006): DIN EN ISO 14040 - Umweltmanagement - Ökobilanz - Grundsätze und Rahmenbedingungen; Normenausschuss des Umweltschutzes (NAGUS) im DIN
- DÜMV (2003): Düngemittelverordnung - Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln; vom 26. November 2003
- DÜMV (2008): Düngemittelverordnung - Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln; vom 16. Dezember 2008
- DWA (2005): Merkblatt DWA-M 115-2, Indirekteinleitung nicht häuslichen Abwassers, Teil 2: Anforderungen; Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.; ISBN 3-937758-82-8
- EPER (2009): Europäisches Schadstoffemissionsregister - EPER - Daten für Deutschland; Internetangebot des EPER vom Oktober 2009 - Emissionsfaktoren für fossile und biogene Brennstoffe; <http://home.eper.de/index.php?pos=/startseite/faq/emissionsfaktoren/>
- EU, 2002: Entscheidung 2003/33/EG des Rates vom 19. Dezember 2002 zur Festlegung von Kriterien und Verfahren für die Annahme von Abfällen auf Abfalldeponien gemäß Artikel 16 und Anhang II der Richtlinie 199/31/EG; Rat der Europäischen Union; Stand: Januar 2003
- EU-RL (1991): Richtlinie 91/689/EWG des Rates vom 12. Dezember 1991 über gefährliche Abfälle; Europäische Kommission; Stand: Dezember 2008
- EU-RL (2009): Richtlinie 67/548/EWG des Rates vom 27. Juni 1967 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe; Europäische Kommission; Stand: Januar 2009



- FAO (2004): Use of phosphate rocks for sustainable agriculture; Food and Agriculture Organisation of the United Nations
- GELLERMANN, R. (2003): Abfälle mit natürlicher Radioaktivität, Teil 1 + 2; in: Müll und Abfall 3/03 (Teil 1) und 05/03 (Teil 2)
- HUIJBREGTS, M.A.J. (1999): Ecotoxicological effect factors for the terrestrial environment in the frame of LCA
- IA (2007): Wodsak et al.; Industrieverband Agrar e.V. – Wichtige Zahlen - Düngemittel, Produktion, Markt, Landwirtschaft 2006 / 2007
- IFEU (2002): Ökobilanzielle Betrachtung von Entsorgungsoptionen für Klärschlamm im Land Schleswig-Holstein; H. Fehrenbach, F. Knappe; Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH
- IPCC (2007): Vierter Sachstandsbericht des IPCC - Klimaänderung 2007 - Zusammenfassungen für politische Entscheidungsträger; Intergovernmental Panel on Climate Change
- KrW-/ AfbG (1994): Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz – Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen
- LEYSHON, D. (1996): The gypsum dilemma - Gypsum disposal and uses. In: Phosphorus & Potassium No. 202, March-April 1996
- LUNDIE, S. (1999): Ökobilanzierung und Entscheidungstheorie - Praxisorientierte Produktbewertung auf der Basis gesellschaftlicher Werthaltungen; ISBN 3-540-65042-3
- MEAB (2008): MEAB-Bericht FH-825 zum F&E-Projekt PASCH - Chemischer Aufschluss der Aschen, Aufbereitung der Aufschlusslösung und Produktfällung
- MUNLV (2006): Klärschlamm Entsorgung: Eine Bestandsaufnahme; J. Pinnekamp, H. Friedrich; Siedlungswasser- und Siedlungsabfallwirtschaft Nordrhein-Westfalen; Band 3; ISBN 3-939377-02-3
- NACHHALTIGKEITSRAT (2008): Welche Ampeln stehen auf Rot? Stand der 21 Indikatoren der nationalen Nachhaltigkeitsstrategie; Rat für nachhaltige Entwicklung; Texte Nr. 22, April 2008
- NOTHOLT et al. (1989): Phosphate deposits of the world - Volume 2 - Phosphate rock resources; Notholt, Sheldon, Davidson; ISBN 13-978-0-521-30509-9
- STAHL, E. (2006): Qualität und Verwertungsmöglichkeiten von Holzaschen in NRW; Diplomarbeit im Studiengang Entsorgungswissenschaften der RWTH Aachen
- TA LUFT (2002): Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz; vom 24. Juli 2002
- TGD (2003): Technical Guidance Document on Risk Assessment - Part II; Institute for Health and Consumer Protection - European Chemicals Bureau
- UBA (1999): Bewertung in Ökobilanzen - Methode des Umweltbundesamtes zur Normierung von Wirkungsindikatoren, Ordnung (Rangbildung) von Wirkungskategorien und zur Auswertung nach ISO 14042 und 14043 (Version '99); Umweltbundesamt
- UBA (2000a): Ökobilanz für Graphische Papiere; UBA-Texte 22/2000
- UBA (2000b): Hintergrundpapier „Handreichung Bewertung in Ökobilanzen“; Umweltbundesamt
- UBA (2001): Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzten Böden; Bannick et al.; UBA-Texte 59/01; ISSN 0722-186X
- UBA (2002): Ökobilanz für Getränkeverpackungen II / Phase 2; UBA-Texte 51/2002
- ULLMANN'S (2008): Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / Ullmann's online (CD-Online-Version der Universitätsbibliothek der RWTH Aachen); Wiley-VCH-Verlag
- UNEP (1998): Mineral Fertilizer Production and the Environment - Part 1 / The Fertilizer Industry's Manufacturing Process and Environmental Issues; United Nations Environment Programme Industry and the Environment - Technical Report No 26 - Part 1

UNEP (2007): Global Environment Outlook - GEO4 - environment for development; United Nations Environment Programme; ISBN 978-92-807-2836-1

USGS (2008a): T.D. Kelly, G.R. Matos; U.S Geological Survey - Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States

USGS (2008b): M. Jasinski; U.S Geological Survey – Mineral Commodity Summaries 2008

WSV (2007): Verkehrswirtschaftlicher und ökologischer Vergleich der Verkehrsträger Straße, Bahn und Wasserstraße - Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse; Wasser- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes



## 8 Vorentwurf und Wirtschaftlichkeit

### 8.1 Grundlagen

#### 8.1.1 Allgemeines

Die Vorbemessung erfolgte in erster Linie aufgrund der Versuchsergebnisse der am Projekt beteiligten Institute. Diese Daten wurden wo notwendig durch Erfahrungswerte aus dem industriellen Bereich, z.B. aus der Mineralerzaufbereitung, ergänzt.

Der Lageplan und das Verfahrensfließbild der projektierten Anlage sind im Anhang beigefügt.

Die Basis der Kostendaten für die Ermittlung der Investitionen stammt aus den Ergebnissen von in den letzten zwei Jahren durchgeführten Ausschreibungen, ergänzt durch Preis-anfragen. Die Angaben umfassen jeweils Lieferung und Montage.

Die Preise der Verbrauchskemikalien sowie sonstige Eingangsgrößen für die finanzmathe-matische Aufbereitung wurden entsprechend den Vorgaben aus dem Begleitprojekt PhoBe „Phosphorrecycling - Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzeptes für Deutschland“ (FKZ 02WA0805) festgelegt.

#### 8.1.2 Betriebszeit der Anlage

Entsprechend den Vorgaben aus dem Begleitprojekt PhoBe wird von einer Betriebszeit von 8.000 Stunden pro Jahr ausgegangen.

Dies entspricht einer Betriebszeit der Anlage von 50 Wochen im Jahr, d.h. mit 2 Wochen je Jahr Reserve für größere Wartungsarbeiten der Gesamtanlage, sowie einem durchgehenden Betrieb an 7 Tagen in der Woche im durchgehenden Drei-Schicht-Betrieb mit 8 Stunden Reserve pro Woche für kleinere Wartungsarbeiten ( $7 \times 24 \times 50 - 8 \times 50 = 8.000$ ).

#### 8.1.3 Anlagenkapazität

Die Kapazität der Anlage wurde in Abstimmung mit den Projektpartnern auf 30.000 t Asche pro Jahr festgelegt. Dies entspricht einer mittleren Befrachtung der Anlage von 3,75 t Asche je Betriebsstunde. Die Reaktoren wurden in der Regel zur Sicherheit auf einen Spitzendurchsatz von 5 t Asche je Betriebsstunde ausgelegt.

#### 8.1.4 Personalbedarf

Es wird davon ausgegangen, dass die Anlage in einem größeren Verbund, z.B. Klärschlammverbrennungsanlage oder einem anderen Entsorgungsbetrieb betrieben wird. Somit fällt kein zusätzlicher Personal-Overhead für Führungspersonal etc. an. Bei

Schichtarbeit der Beschäftigten und einem Personalbedarf von drei Facharbeitern bzw. Facharbeiterinnen je Schicht sowie einer jährlichen Arbeitszeit von 1.550 Stunden werden insgesamt 16 Stellen zu besetzen sein.

## 8.2 Vorbemessung der Haupt-Anlagenkomponenten

In der folgenden Tabelle sind die Ansätze für die Ermittlung der Betriebsmittel- und Chemikalienverbräuche zusammengefasst:

**Tabelle 8.1 Verbrauchsansätze**

Stoff bzw. Kostenposition	Erläuterungen
Salzsäure 33 Gew.%	Aus den Angaben zu den Laugungsversuchen in Kapitel 5.3.1.2 ( <i>Versuchsdurchführung</i> ) wurde ein Bedarf von 1,176 m <sup>3</sup> /Mg Asche errechnet.
Elektrische Energie für Rührwerke	Es wurde ein spezifischer Energieeinsatz von 0,2 kW/m <sup>3</sup> Reaktorvolumen angesetzt.
Elektrische Energie für Pumpen	Es wurde eine mittlere Gesamtförderhöhe (geo. Höhe + Verlusthöhe) von 6 m angesetzt.
Lösungsmittlersatz	Die Mixer/Settler-Einheiten haben bei einem Gesamtvolumen von 108 m <sup>3</sup> und einem Anteil der organischen Phase o/w = 2:1 eine Startfüllung von 72 m <sup>3</sup> Extraktionsmittel. Es wird angenommen, dass diese Menge einmal jährlich ersetzt werden muss.
Calciumoxid zur Fällung	Der Bedarf an Calciumoxid wurde stöchiometrisch aus dem Verhältnis Ca:P = 1,5:1,0 ermittelt, um in jedem Fall ausreichend CaO als Fällmittel kalkuliert zu haben. Weiterhin ist in die Berechnung der Phosphorgehalt von 6,1% P je Mg Asche sowie ein Wirkungsgrad von 90% eingegangen.
Calciumoxid zur Neutralisation	Der Bedarf an zusätzlichem CaO für eine weitgehende Neutralisation der Abwässer hängt von dem stoffspezifischen Neutralisationsverhalten ab. Für die Berechnungen wurde angenommen, dass 40% der eingesetzten Salzsäure bei den Laugungs- und Fällreaktionen gebunden wird, so dass noch 60% durch zusätzliches CaO neutralisiert werden müssen.

Ammoniumlösung und Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung zur Extraktionsmittelaufbereitung	Aus den Angaben in Kapitel 5.3.2.3 ( <i>Versuchsdurchführung Extraktion</i> ) wurde ein Aufbereitungsmittelbedarf von 0,25 m <sup>3</sup> /Mg Asche errechnet. Es wird zudem auf Basis von Erfahrungswerten angesetzt, dass sich 80% der Chemikalien zur Extraktionsmittelaufbereitung rückgewinnen lassen.
Eisen(III)chloridlösung (30%)	Nach Kapitel 7.1.3 ( <i>Feste und flüssige Verfahrensrückstände</i> ) ist mit einem Schlammanfall im Abwasser von 20 kg/Mg Asche zu rechnen. Unter Annahme eines Verhältnisses von Schlamm:Eisendosierung von 2,5:1,0 kann man so einen Fällmittelbedarf von 240 kg Fe/a abschätzen.

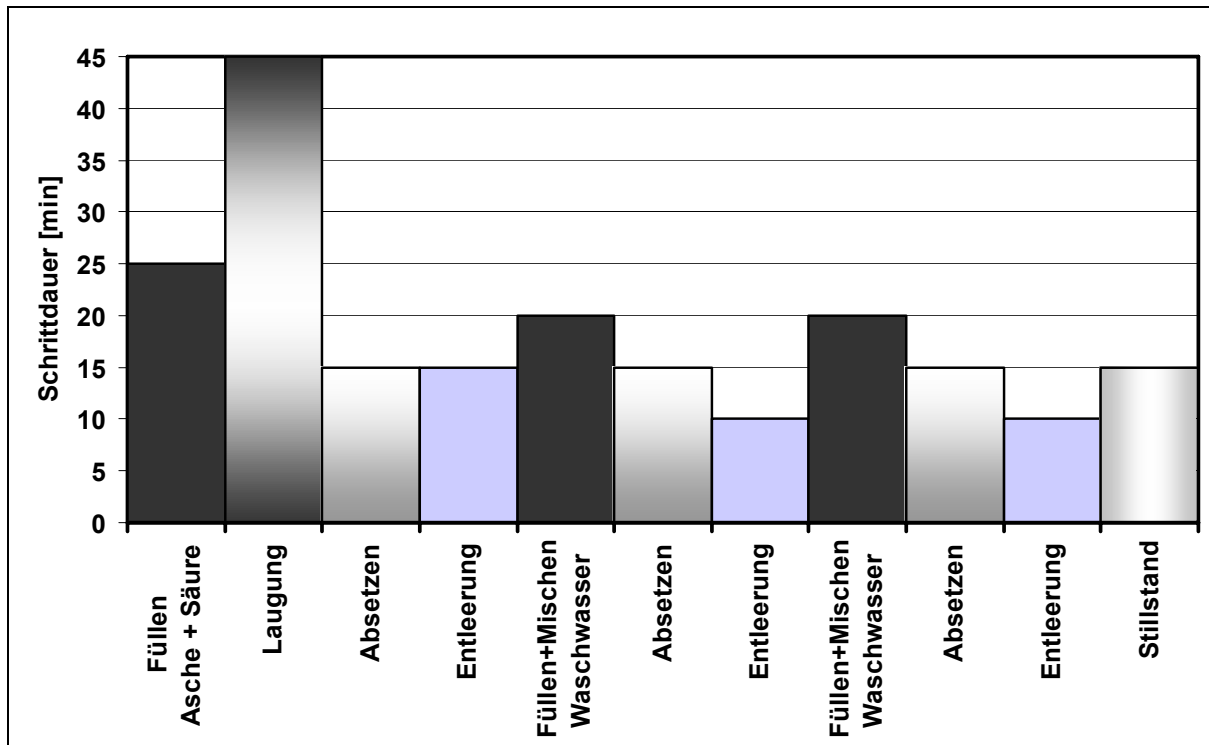
### 8.2.1 Vorbemerkungen zu den Materialqualitäten

Die flüssigkeitsberührenden Teile der Anlage zur chemischen Extraktion von Phosphor aus Klärschlammaschen sollten aufgrund der extremen pH-Werte der Reagenzien (stark sauer / stark alkalisch) in erster Linie aus korrosionsbeständigen Werkstoffen gefertigt sein. Allerdings können durch die Verwendung von Kunststoffen wie HDPE gegenüber einer Verwendung hochwertiger Chemiestähle die Investitionen deutlich gesenkt werden. Für die Förderung von Flüssigkeiten müssen Chemie-Normpumpen nach ISO 2858 / DIN EN 22858 / ATEX 100 a eingesetzt werden.

Da z.B. die Entwässerungsaggregate nicht ausreichend korrosionsbeständig gefertigt werden können, wurde der Kalkbedarf mit ausreichenden Reserven berechnet, um die gesamte im Prozess verwendete Salzsäurefracht neutralisieren zu können und so nur neutrale Produkte, Reststoffe und Abwässer abgeben zu können.

### 8.2.2 Laugungs- und Waschreaktoren

Die Laugungs- und Waschreaktoren wurden in Anlehnung an die Laborversuche als **Sequencing Batch Reactors (SBR)** ausgebildet. In ihnen wird mit Hilfe von verdünnter Salzsäure (8%) die Klärschlammasche gelaugt. Im Anschluss an die Laugung finden zwei Waschgänge mit Reinwasser statt, durch die der Phosphorausstrag aus der Asche maximiert werden soll. Dieses Waschwasser dient danach zur Verdünnung der konzentrierten Salzsäure aus der Vorratshaltung und kann so den ausgewaschenen Phosphor im System halten. Die SBR werden als geschlossene doppelwandige HDPE-Behälter mit Luftabsaugung ausgeführt. Der Ablauf und die Zeiteinteilung des Laugungs- und Waschprozesses sind in Bild 8.1 dargestellt. Ein Zyklus dauert insgesamt 205 Minuten.



**Bild 8.1 SBR-Zyklus der Laugungs- und Waschreaktoren**

Den Versuchen zufolge sind je 16,5 kg Asche 80 Liter HCl (8%) hinzu zu geben. Bei einer Anlagenkapazität von 5 t/h in der Spitze bedeutet dies einen Säurebedarf von  $80 \cdot 5000 / 16,5 = 24,24 \text{ m}^3$  HCl (8%) pro Stunde in der Spitze oder  $145.455 \text{ m}^3$  HCl (8%) pro Jahr bzw. von  $5,88 \text{ m}^3$  HCl (33%) pro Stunde in der Spitze oder  $35.262 \text{ m}^3$  HCl (33%) pro Jahr. Die Differenz zwischen der 8%-igen und der 33%-igen Säure muss durch Verdünnungswasser ausgeglichen werden. Unter der Annahme, dass der Ascheschlamm vor der Entsorgung auf 50% TS eingedickt wird und somit zusätzlich  $15.000 \text{ m}^3$  Wasser ausgetragen werden, beträgt der Verdünnungswasserbedarf  $145.455 + 15.000 - 35.262 = 125.193 \text{ m}^3/\text{a}$ .

### 8.2.3 Zentrifugen

Zur Entwässerung des Produktes und der Restaschen wird die Verwendung von Zentrifugen angenommen. Sofern die Anlage in einem größeren Verbund mit anderen Anlagen der Siedlungswasserwirtschaft betrieben wird, hat dies den Vorteil, dass das Personal bereits mit dem Betrieb von Zentrifugen vertraut ist. Ein solches Vorgehen hat sich z.B. bei der MAP-Fällung auf der Kläranlage Gifhorn bewährt. Allerdings muss insbesondere auf der Produktseite während der Ausführungsphase eine genaue Abstimmung auf die vom Abnehmer gewünschte Produktqualität erfolgen. Dies kann dann den Wechsel zu anderen Entwässerungsverfahren wie Kammerfilterpressen oder Vakuum-Tuchfilter notwendig machen.

Bei Feststoffdurchsätzen von 2,5 bis 5 t/h können Flottweg Zentrifugen Z5E4 oder glw. zum Einsatz kommen. Zentrifugen dieses Typs werden z.B. in Stahlwerken zur Entwässerung von Zunderschlamm eingesetzt und dürften auch mit potenziell abrasiver Klärschlammasche problemlos beschickt werden können.

#### 8.2.4 Mixer-Settler-Einheiten

Die Mixer-Settler-(M/S)-Einheiten dienen zur Abtrennung von Eisen und Schwermetallen aus der sauren Phosphatlösung mittels kerosinbasierter Extraktionsmittel. Den Versuchen nach sollen sie mit einem Verhältnis o/w von 2:1 betrieben werden. Dies bedeutet, dass die M/S-Einheiten insgesamt mit einem Durchsatz von  $3 \cdot 24,24 \text{ m}^3/\text{h} = 72,7 \text{ m}^3/\text{h}$  in der Spitze betrieben werden.

Die universell einsetzbare M/S-Einheit Typ MSU-2,5, mit der die Laborversuche durchgeführt wurden, eignet sich nur begrenzt als Basis für ein großtechnisches Scale-Up. Sie verfügt (siehe Kapitel 5.1.2) über eine Durchsatzleitung von 50 l/s bei 1 l Volumen entsprechend  $50 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$  für die Mixereinheit sowie  $20 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$  für die Settlerereinheit. Aufgrund von Erfahrungswerten aus der Erzaufbereitung werden Durchsätze von  $30 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$  für die Mixer-Sektion und  $5 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$  für die Settler-Sektion als Anhaltswerte für eine erste grobe Dimensionierung angesetzt. Bei Ansatz einer Reservekapazität von 100% (jede Straße kann die volle Last durchsetzen) werden M/S-Einheiten mit einer Größe von  $3 \text{ m}^3 + 15 \text{ m}^3$  benötigt. Entsprechend werden aber keine weiteren Reserveaggregate benötigt.

#### 8.2.5 Reaktoren zur Produktaufbereitung

In den Reaktoren zur Produktaufbereitung muss die saure Phosphatlösung ca. 30 Minuten lang zusammen mit Kalkmilch bei einem pH-Wert von 5,5 gerührt werden, um ein schwermetallarmes Produkt abzuscheiden. Bei einer gesamten Zykluszeit von ca. 1 Stunde und einem Durchfluss von  $24 \text{ m}^3/\text{h}$  sind somit zwei  $15 \text{ m}^3$  große Behälter ausreichend groß dimensioniert. Die SBR für die Produktaufbereitung werden wie die Laugungsreaktoren als geschlossene doppelwandige HDPE-Behälter mit Luftabsaugung ausgeführt.

Bei den Fällungsversuchen wurde meist wegen der besseren Handhabbarkeit im Labormaßstab eine Kombination von Kalilauge und Calciumchlorid eingesetzt. Zum Abschluss der Versuche wurde zudem die wirtschaftlich günstigere, ausschließliche Verwendung von Kalkhydrat getestet und für geeignet befunden (siehe Kapitel 5.3.3). Es wird daher von einer Verwendung von aus Branntkalk auf der Anlage gewonnenem Kalkhydrat ausgegangen. Der Kalkbedarf setzt sich aus dem Kalkbedarf der Phosphatfällung und aus dem Kalkbedarf der Neutralisation zusammen. Für die Berechnung des Kalkbedarfs wird davon ausgegangen, dass der Großteil der eingesetzten Salzsäure neutralisiert werden

muss. In der Praxis wird in Abhängigkeit der Alkalinität der Klärschlammasche der Kalkbedarf zur Neutralisation ggf. deutlich niedriger liegen; d.h. dieser Wert müsste im Rahmen einer Ausführungsplanung passend zu der angelieferten Klärschlammasche nach entsprechenden Messungen neu berechnet werden.

Der maximale Kalkbedarf beträgt bei einer vollständigen Umwandlung zu  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (ungünstigstes Ca:P-Verhältnis von 1,5:1) und einer Produktausbeute von 5,5% P bezogen auf die Asche (bzw. 0,275 Mg Calciumphosphat je Mg Asche) 4.481 Mg/a für die Düngerproduktion (Fällung) und 5.370 Mg/a für die Neutralisation.

### 8.2.6 Extraktionsmittelaufbereitung

Beladenes Extraktionsmittel wird mittels einer verdünnten wässrigen Lösung von Ammoniak und Ammoniumhydrogencarbonat (Stammlösung je 25% Konzentration) aufbereitet. Das entstehende Abwasser ist in hohem Maße mit  $\text{NH}_4\text{-N}$  belastet ( $>>10.000 \text{ mg/l}$ ). Da sich bei derart hoch konzentrierten Prozesswässern eine Ammoniumstrippung bewährt hat, wird bei den folgenden Berechnungen in Ergänzung der getesteten Verfahren davon ausgegangen, dass durch eine Strippung in Kombination mit einer Recarbonatisierung des Waschwassers 80% der eingesetzten Chemikalien zurückgewinnen lassen. Bei einem Aufbereitungsmittelbedarf von  $0,25 \text{ m}^3/\text{Mg Asche}$  und einem Ammoniakgehalt von  $225 \text{ kg/m}^3$  sowie einem Ammoniumhydrogencarbonatgehalt von  $85 \text{ kg/m}^3$  bei einer Recyclingrate von 80% folgt ein Jahresbedarf von  $338 \text{ m}^3$  Ammoniumlösung/a und  $510 \text{ m}^3$  Ammoniumhydrogencarbonatlösung.

## 8.3 Kostenrechnung nach LAWA

Die Investitionskosten basieren vorwiegend auf Ausschreibungsergebnissen für gleiche (z.B. für Halle, Silos und Behälter) oder gleichartige (Reaktoren und Zentrifugen) Kostenpositionen, die auf die entsprechende Ausbaugröße umgerechnet wurden. Sonderbauteile wie z.B. Chemienormpumpen wurden gesondert angefragt.

### 8.3.1 Investitionen

#### 8.3.1.1 Aschebunker

Es werden 2 Aschebunker mit einem Volumen von 80 m<sup>3</sup> gebaut. Der Stückpreis beträgt 90.000 €, der Gesamtpreis beträgt 180.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	144.000 €
Maschinenteknik:	27.000 €
Elektrotechnik:	9.000 €

#### 8.3.1.2 Fördereinrichtungen für die Asche

Es werden 2 Fördereinrichtungen für die Asche gebaut. Der Stückpreis beträgt 40.000 €, der Gesamtpreis beträgt 80.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	8.000 €
Maschinenteknik:	64.000 €
Elektrotechnik:	8.000 €

#### 8.3.1.3 SBR zur Laugung und Waschung

Es werden 6 SBR zur Laugung und Waschung mit einem Volumen von 15 m<sup>3</sup> gebaut. Der Stückpreis beträgt 35.000 €, der Gesamtpreis beträgt 210.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	157.500 €
Maschinenteknik:	42.000 €
Elektrotechnik:	10.500 €



#### 8.3.1.4 Zentrifugen für die Aschereste

Es werden 2 Zentrifugen für die Aschereste mit einer Durchsatzleistung von 4 t TS/h gebaut. Der Stückpreis beträgt 125.000 €, der Gesamtpreis beträgt 250.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	12.500 €
Maschinentechnik:	237.500 €
Elektrotechnik:	0 €

#### 8.3.1.5 Förder- und Containeranlage für die Aschereste

Es wird eine Förder- und Containeranlage für die Aschereste mit Stellplatz für mind. 3 Container gebaut. Der Preis beträgt 100.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	20.000 €
Maschinentechnik:	75.000 €
Elektrotechnik:	5.000 €

#### 8.3.1.6 Kalksilo

Es wird ein Kalksilo mit einem Volumen von 100 m<sup>3</sup> gebaut. Der Preis beträgt 150.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	112.500 €
Maschinentechnik:	37.500 €
Elektrotechnik:	0 €

#### 8.3.1.7 Behälter zur Säureverdünnung und Speicherung

Es werden 8 Behälter zur Säureverdünnung und div. Speicheraufgaben mit einem Volumen von 15 m<sup>3</sup> gebaut. Der Stückpreis beträgt 25.000 €, der Gesamtpreis beträgt 200.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	160.000 €
Maschinentechnik:	40.000 €
Elektrotechnik:	0 €

### 8.3.1.8 Lamellenseparatoren

Es werden 2 Lamellenseparatoren mit einem Volumen von 20 m<sup>3</sup> gebaut. Der Stückpreis beträgt 40.000 €, der Gesamtpreis beträgt 80.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	8.000 €
Maschinentechnik:	72.000 €
Elektrotechnik:	0 €

### 8.3.1.9 Filter zum Schutz der M/S

Es werden 2 Filter zum Schutz der M/S gebaut. Der Stückpreis beträgt 15.000 €, der Gesamtpreis beträgt 30.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	0 €
Maschinentechnik:	30.000 €
Elektrotechnik:	0 €

### 8.3.1.10 Mixer/Settler

Es werden 6 Mixer/Settler-Einheiten mit einem Volumen von 18 m<sup>3</sup> gebaut. Der Stückpreis beträgt 35.000 €, der Gesamtpreis beträgt 210.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	10.500 €
Maschinentechnik:	157.500 €
Elektrotechnik:	42.000 €

### 8.3.1.11 Reaktor für die Extraktionsmittelaufbereitung

Es werden 2 Reaktoren für die Extraktionsmittelaufbereitung mit einem Volumen von 10 m<sup>3</sup> gebaut. Der Stückpreis beträgt 35.000 €, der Gesamtpreis beträgt 70.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	3.500 €
Maschinentechnik:	52.500 €
Elektrotechnik:	14.000 €

#### 8.3.1.12 SBR für die Produktaufbereitung

Es werden 2 SBR für die Produktaufbereitung mit einem Volumen von 15 m<sup>3</sup> gebaut. Der Stückpreis beträgt 30.000 €, der Gesamtpreis beträgt 60.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	48.000 €
Maschinenteknik:	12.000 €
Elektrotechnik:	0 €

#### 8.3.1.13 Zentrifuge für das Produkt

Es wird eine Zentrifuge für das Produkt mit einer Durchsatzleistung von 2,5 t TS/h gebaut. Der Preis beträgt 110.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	5.500 €
Maschinenteknik:	104.500 €
Elektrotechnik:	0 €

#### 8.3.1.14 Förder- und Containeranlage für das Produkt

Es wird eine Förder- und Containeranlage für das Produkt mit Stellplatz für mind. 3 Container gebaut. Der Preis beträgt 100.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	20.000 €
Maschinenteknik:	75.000 €
Elektrotechnik:	5.000 €

#### 8.3.1.15 Säure-Lagertank

Es werden 2 Säure-Lagertanks mit einem Volumen von 150 m<sup>3</sup> gebaut. Der Stückpreis beträgt 90.000 €, der Gesamtpreis beträgt 180.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	144.000 €
Maschinenteknik:	27.000 €
Elektrotechnik:	9.000 €

#### 8.3.1.16 Ammonium-Lagertank

Es wird ein Ammonium-Lagertank mit einem Volumen von 25 m<sup>3</sup> gebaut. Der Preis beträgt 15.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik: 12.000 €

Maschinenteknik: 2.250 €

Elektrotechnik: 750 €

#### 8.3.1.17 Lagertank für Ammoniumhydrogencarbonat

Es wird ein Lagertank für Ammoniumhydrogencarbonat mit einem Volumen von 25 m<sup>3</sup> gebaut. Der Preis beträgt 15.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik: 12.000 €

Maschinenteknik: 2.250 €

Elektrotechnik: 750 €

#### 8.3.1.18 Strippanlage zum Ammoniumrecycling

Es wird eine Strippanlage zum Ammoniumrecycling gebaut. Der Preis beträgt 250.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik: 50.000 €

Maschinenteknik: 187.500 €

Elektrotechnik: 12.500 €

#### 8.3.1.19 Abwasserneutralisationsbecken

Es wird ein Abwasserneutralisationsbecken mit einem Volumen von 300 m<sup>3</sup> gebaut. Der Preis beträgt 75.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik: 56.250 €

Maschinenteknik: 15.000 €

Elektrotechnik: 3.750 €

### 8.3.1.20 Fällungsbecken Abwasser

Es wird ein Fällungsbecken Abwasser mit einem Volumen von 75 m<sup>3</sup> gebaut. Der Preis beträgt 30.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	22.500 €
Maschinenteknik:	6.000 €
Elektrotechnik:	1.500 €

### 8.3.1.21 Verbindende Rohrleitungen

Es wird pauschal von ca. 50 m verbindenden Rohrleitungen je Reaktor, d.h. 2000 m Rohrleitungen ausgegangen. Bei 150 €/m inkl. Befestigungen etc. beträgt der Preis 300.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	30.000 €
Maschinenteknik:	270.000 €
Elektrotechnik:	0 €

### 8.3.1.22 Pumpen

Es werden 50 Pumpen eingebaut. Der Stückpreis beträgt inkl. der Ansteuerung und Schutzschaltungen bei Verwendung von Chemienormpumpen ca. 8.000 €, der Gesamtpreis beträgt 400.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	0 €
Maschinenteknik:	400.000 €
Elektrotechnik:	0 €

### 8.3.1.23 Absperrarmaturen

Es werden 160 Absperrarmaturen eingebaut. Der Stückpreis beträgt 2.500 €, der Gesamtpreis beträgt 400.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	0 €
Maschinenteknik:	400.000 €
Elektrotechnik:	0 €

#### 8.3.1.24 Stahlhalle zur Einhausung

Es wird eine Stahlhalle zur Einhausung mit einer Fläche von 1.200 m<sup>2</sup> gebaut. Der Preis beträgt 300.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik: 300.000 €

Maschinentechnik: 0 €

Elektrotechnik: 0 €

#### 8.3.1.25 Fundament der Stahlhalle

Der Preis für das Fundament der Stahlhalle beträgt pauschal 200.000 €. Der Preis enthält nicht die Preise der Fundamente für die einzelnen Reaktoren und Aggregate, die bei den jeweiligen Positionen als Einzelfundamente abgerechnet werden. Er teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik: 200.000 €

Maschinentechnik: 0 €

Elektrotechnik: 0 €

#### 8.3.1.26 Innenausbau der Stahlhalle

Der Innenausbau der Stahlhalle muss einen säurefest beschichteten Industrieboden enthalten. Der Preis beträgt 200.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik: 200.000 €

Maschinentechnik: 0 €

Elektrotechnik: 0 €

#### 8.3.1.27 Anlage zur Absaugung und Reinigung der Abluft

Wegen der möglichen Entstehung von Fluorwasserstoff beim Laugungsprozess wird eine Anlage zur Absaugung und Reinigung der Abluft gebaut. Der Preis beträgt 80.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik: 20.000 €

Maschinentechnik: 60.000 €

Elektrotechnik: 0 €

### 8.3.1.28 Elektrotechnische Anlage

Die Elektrotechnische Anlage beinhaltet die SPS, Verkabelung und Messtechnik. Der Preis beträgt 400.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	0 €
Maschinentechnik:	0 €
Elektrotechnik:	400.000 €

### 8.3.1.29 Schaltwarte

Es wird eine von der übrigen Halle abgetrennte Schaltwarte gebaut. Der Preis beträgt 80.000 €. Der Preis teilt sich wie folgt auf:

Bautechnik:	60.000 €
Maschinentechnik:	0 €
Elektrotechnik:	20.000 €

### 8.3.1.30 Zusammenfassung Investitionen

Die Investitionen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Bautechnik:	1.816.750 €
Maschinentechnik:	2.396.500 €
Elektrotechnik:	541.750 €
Summe:	4.755.000 €



### 8.3.2 Randbedingungen Kostenrechnung

Die Randbedingungen der Kostenrechnung sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

**Tabelle 8.2 Randbedingungen Kostenrechnung**

<b>1</b>	<b>Kalkulatorische Vorgaben</b>		
1.1	Betrachtungszeitraum	n = 30 Jahre	
1.2	Nutzungsdauer Bautechnik	30 Jahre	
1.3	Nutzungsdauer Maschinenteknik	15 Jahre	
1.4	Nutzungsdauer EMSR-Technik	10 Jahre	
1.5	Realzins	i = 3,0%	
1.6	Preissteigerung Reinvestition	r = 1,0%	
1.7	Preissteigerung Laufende Kosten	r = 2,0%	
<b>2</b>	<b>Wartung</b>		
2.1	Bautechnik	1,0	% von Invest
2.2	Maschinenteknik	4,0	% von Invest
2.3	Elektrotechnik	2,0	% von Invest
<b>3</b>	<b>Verbrauchskosten</b>		
3.1	Personalkosten	50	(T€ / MA a)
3.2	Elektrische Energie	0,15	(€ / kWh)
3.3	Salzsäure 33 Gew.-%	90	(€ / Mg)
3.4	Lösungsmittlersatz	2.000	(€ / Mg)
3.5	Calciumoxid	95	(€ / Mg)
3.6	Ammoniumlösung (25%)	135	(€ / Mg)
3.7	Ammoniumhydrogencarbonat (25%)	150	(€ / Mg)
3.8	Entsorgung Rest-Asche (s.u.)	0	(€ / Mg)
3.9	Frischwasser	0,5	(€ / m <sup>3</sup> )
3.10	Entsorgung Fällschlamm	500	(€ / Mg)
3.11	Eisen(III)chloridlösung (30%)	150	(€ / Mg)
3.12	Abwasserentsorgung	2	(€ / m <sup>3</sup> )

Bei den Entsorgungskosten für die ausgelaugte Restasche wird angenommen, dass Annahme und Abgabe der Asche in der Summe kostenneutral sind.

## 8.4 Kostenvergleichsrechnung nach LAWA

In Tabelle 8.3 bis Tabelle 8.7 sind die Bestandteile der Kostenvergleichsrechnung nach der Projektkostenbarwert-Methode für einen Betrachtungszeitraum von 30 Jahren aufgelistet. Der Projektkostenbarwert setzt sich zusammen als Summe aus den Erstinvestitionen, den abgezinsten Reinvestitionen und den laufenden Kosten, zu denen vor allem die Verbräuche an Betriebsmitteln und die Aufwendungen für Personal gehören.

Bei geschätzten Netto-Erstinvestitionen von 4,8 Mio. € ergibt sich unter Verwendung der wesentlichen Verbrauchsmittelmengen aus den Versuchen im Technikum ein Projektkostenbarwert in Höhe von 186 Mio. € über die Laufzeit von 30 Jahren. Dieser Projektkostenbarwert entspricht finanzmathematisch aktuellen Jahreskosten von 9,47 Mio. €/a.

An der Ermittlung des Projektkostenbarwerts lässt sich erkennen, dass die Jahreskosten von den variablen Kosten dominiert werden. Die variablen Kosten sind im Wesentlichen linear zur eingesetzten Menge an Klärschlammasche. Bezogen auf die gesamte rückgewinnbare Menge von 1.650 Mg P/a entspricht dies einem spezifischen Preis von 5,7 €/kg P, wenn die gesamten Kosten auf das Produkt P bezogen werden. Berücksichtigt man allerdings auch die Düngewirkung und den Marktpreis des mit anfallenden Calciums und zieht diesen Wert von den Gesamtkosten ab, lassen sich spezifische Kosten von 5,5 €/kg P für diesen Produktanteil ermitteln.

**Tabelle 8.3      Erstinvestitionen**

1.1	Erstinvestition	Häufigkeit	Einzelkosten <sup>3)</sup>
1.1.1	Bautechnik (gesamt)	1 mal	1.816.750 €
1.1.2	Maschinenteknik (gesamt)	1 mal	2.396.500 €
1.1.3	EMSR-Technik	1 mal	541.750 €
1.1.4	Fördermittel		0 €
1.1.5	Summe		4.755.000 €

<sup>3)</sup> Einzelkosten für Investitionen, Reinvestitionen und laufende Kosten innerhalb des gesamten Betrachtungszeitraum

**Tabelle 8.4 Reinvestitionen**

<b>1.2</b>	<b>Reinvestitionen <sup>2)</sup></b>		<b>Häufigkeit</b>	<b>Einzelkosten <sup>3)</sup></b>
1.2.1	1. Reinvestition Bautechnik	nach 30 Jahren	0 mal	0 €
1.2.2	1. Reinvestition Maschinenteknik	nach 15 Jahren	1 mal	1.785.828 €
1.2.3	2. Reinvestition Maschinenteknik	nach 30 Jahren	0 mal	0 €
1.2.4	1. Reinvestition EMSR-Technik	nach 10 Jahren	1 mal	445.287 €
1.2.5	2. Reinvestition EMSR-Technik	nach 20 Jahren	1 mal	366.001 €
1.2.6	3. Reinvestition EMSR-Technik	nach 30 Jahren	0 mal	0 €
1.2.7	Summe			2.597.116 €
1.2	Summe Investitionen			7.352.116 €

<sup>2)</sup> Investitionen, die innerhalb der Nutzungsdauer erneut getätigt werden müssen

<sup>3)</sup> Einzelkosten für Investitionen, Reinvestitionen und laufende Kosten innerhalb des gesamten Betrachtungszeitraum

**Tabelle 8.5 Wartung**

<b>2</b>	<b>Wartung</b>	<b>Kosten</b>
2.1	Bautechnik	18.168 €
2.2	Maschinenteknik	95.860 €
2.3	Elektrotechnik	10.835 €

**Tabelle 8.6** Jährliche Verbrauchsmengen und -kosten

<b>3</b>	<b>Verbrauchskosten</b>	<b>Aufwand</b>	<b>spez. Kosten</b>	<b>Kosten in €</b>
3.1	Personalkosten	16 MA/a	50,00 T€/MA a	800.000
3.2	Elektrische Energie	1.731.078 kWh/a	0,15 €/kWh	259.662
3.3	Salzsäure 33 Gew.-%	35.262 Mg/a	90,00 €/Mg	3.173.554
3.4	Lösungsmittlersatz	72 Mg/a	2.000,00 €/Mg	144.000
3.5	Calciumoxid	9.851 Mg/a	95,00 €/Mg	935.845
3.6	Ammoniumlösung (25%)	338 Mg/a	135,00 €/Mg	45.630
3.7	Ammoniumhydrogencarbonat	510 Mg/a	150,00 €/Mg	76.500
3.8	Entsorgung Rest-Asche	0 Mg/a	0,00 €/Mg	0
3.9	Frischwasser	270.647 m³/a	0,50 €/m³	135.324
3.10	Entsorgung Fällschlamm	600 Mg/a	500,00 €/Mg	300.000
3.11	Eisen(III)chloridlösung (30%)	2.324 Mg/a	150,00 €/Mg	348.600
3.12	Abwasserentsorgung	270.647 Mg/a	2,00 €/m³	541.294
	Zwischensumme Verbrauchskosten			6.760.409

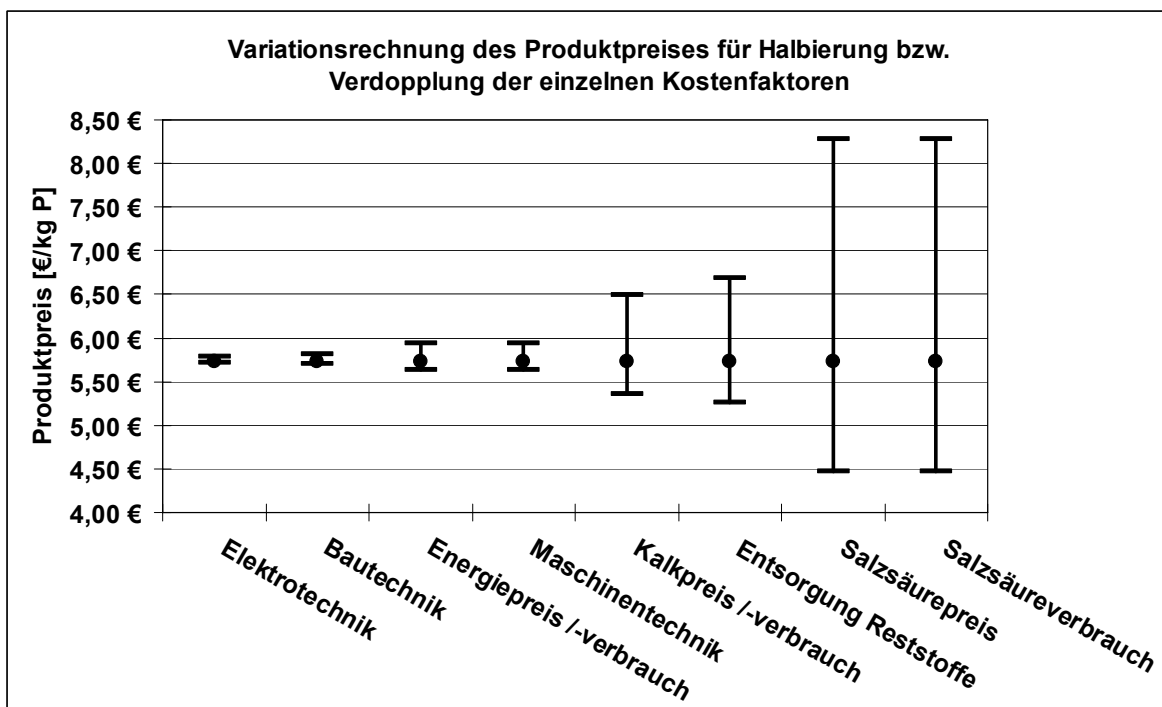
**Tabelle 8.7** Ergebnisse der Kostenrechnung

<b>4</b>	<b>Summe Betriebskosten</b>			
4.1	Summe Laufende Kosten (erstes Jahr)			6.885.272 €
4.2	Summe Laufende Kosten (Betrachtungszeitraum)			178.203.131 €
5	Gesamtkosten			
5.1	Projektkostenbarwert <sup>1)</sup>			185.555.247 €
5.2	Jahreskosten			<b>9.466.891 €</b>

<sup>1)</sup> Gesamtkosten, die innerhalb des Betrachtungszeitraums entstehen

## 8.5 Ergebnisse einer Variation der Randbedingungen der Kostenrechnung

Im Bild 8.2 sind die Ergebnisse einer Variationsrechnung des Produktpreises für eine Halbierung bzw. Verdopplung der einzelnen Kostenfaktoren dargestellt. Dabei wurde so vorgegangen, dass in einer Tabellenkalkulation für die Berechnung des Projektkostenbarwertes die entsprechenden Eingangswerte verändert wurden. Diese Eingangswerte sind in der Tabelle 8.2 und Tabelle 8.3 dieses Berichtes aufgeführt. Man kann Bild 8.2 entnehmen, dass die Produktkosten nur geringfügig von den Investitionen beeinflusst werden. Daraus folgt auch, dass eine Änderung der Anlagengröße kaum Auswirkungen auf den Produktpreis haben wird. Es ist aber zu bedenken, dass bei sehr kleinen Anlagen die spezifischen Einkaufspreise für die Chemikalien ansteigen werden, was einen viel größeren Einfluss auf die Produktkosten hat als die Investitionen.



**Bild 8.2** Variationsrechnung des Produktpreises für eine Halbierung bzw. Verdopplung der einzelnen Kostenfaktoren

Es ist anzumerken, dass die ermittelten Produktkosten von 5,7 €/kg P mit großen Sicherheiten kalkuliert wurden. Bestehenden Unsicherheiten bei der Auslegung der Verfahrenstechnik auf Grundlage der Technikumsversuche wurde durch eine entsprechend vorsichtige Dimensionierung begegnet. Weiteres Kostensenkungspotenzial ist bei den verwendeten spezifischen Chemikalienpreisen zu sehen. Diese resultieren aus Mittelwerten verschiedener Preisanfragen, die im Rahmen des Projektes PhoBe vorgenommen wurden und welche als sehr verlässlich angesehen werden können. Nach Erfahrungen der ATEMIS GmbH sind allerdings die bei realisierten Projekten erzielbaren Betriebsmittelpreise etwa 20 bis 35% geringer als bei unverbindlich eingeholten Angeboten.

## 8.6 Ausblick und Empfehlungen

Obwohl die „chemische“ Optimierung der Laugungs- und Extraktionsprozesse als abgeschlossen betrachtet werden kann, werden die folgenden großtechnischen Untersuchungen vor der Erstellung einer Genehmigungsplanung empfohlen:

### Temperatur des Laugungsprozess

In Abhängigkeit der Aschebestandteile wird der Laugungsprozess exotherm ablaufen. Im Labormaßstab stellt dies wegen der im Verhältnis zur Chemikalienmenge großen Kühlflächen kein Problem dar. Im großtechnischen Maßstab kann aber das Laugungsprodukt zu warm für die darauf folgende Stufe mit dem kerosinbasiertem Extraktionsmittel werden, so dass eventuell gekühlt werden muss.

### Ausgasungen beim Laugungsprozess

Damit kann ein ungünstiges Aufschäumen bei der Säurezugabe verbunden sein. Dieses könnte einen höheren Zeitbedarf bei der Laugung zur Folge haben, da dementsprechend die Säure portionsweise zugegeben werden müsste.

### Verfestigungsverhalten der ausgelaugten Asche

Es sollte mit verschiedenen Aschen getestet werden, inwieweit die ausgelaugten Aschen während des Laugungsprozesses (z.B. bei einer zu ausgedehnten Sedimentationsphase) oder bei der Lagerung in den Abfuhrcontainern zur Verfestigung neigen, und inwieweit solchen Tendenzen ggf. mit stärkeren Rührwerken oder Gaseinpressungen begegnet werden kann.

### Finanzielle Optimierungsrechnung für den Salzsäureeinsatz

Da die Salzsäure nach der Variation der Kostenrechnungen der entscheidende Kostenfaktor bei der chemischen Phosphorrückgewinnung zu sein scheint, sollte für die bei einer realisierten Anlage zu verwendende Asche in Reihenrührversuchen erneut geprüft werden, wie der Zusammenhang zwischen Salzsäureeinsatz und Grad der P-Rüchlösung ist. Damit können Optimierungsrechnungen in Bezug auf den Preis des Endproduktes durchgeführt werden.

### Optimierung der Mixer-Settler-Einheiten

Da die Mixer-Settler-Einheiten sich erst recht spät im Laufe des Projektes als zielführende Lösung für die Extraktion herauskristallierten, konnte noch keine Optimierung der Mixer (z.B. Campzahl) oder Settler (z.B. Durchflusszeit, Oberflächenbeschickung) erfolgen.

### Rezirkulation und Rückgewinnung der Reextraktionschemikalien

Es wurde bei den Berechnungen davon ausgegangen, dass die Reextraktionschemikalien zu 80% rückgewonnen werden können. Dieser Wert basiert auf Betriebserfahrungen mit Strippanlagen (z.B. auf dem Klärwerk Straubing). Er sollte allerdings durch Versuche für dieses spezielle Abwasser überprüft werden.

## 9 Literatur

- ADAM, C., KLEY, G., SIMON, F.-G., LEHMANN, A. (2007): Recovery of nutrients from sewage sludge – Results of the European research-project SUSAN. In: FILIBELI, A., SANIN, F. D., AYOL, A., SANIN, S. L. (Hrsg.): Proceedings of IWA Congress "Facing Sludge Diversities: Challenges, Risks and Opportunities". Antalya, 28.-30. März 2007, S. 297-305, ISBN 978-975-441-238-3.
- CORNEL, P., SCHAUM, C. (2005): Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm. In: Rückgewinnung von Nährstoffen aus Abwasser und Klärschlamm und Reduzierung der Rückbelastung. Tagungsband 80. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium, 13. Oktober 2005, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 184, München: Oldenbourg Industrieverlag GmbH, ISBN 3-486-63095-4.
- HANßEN, H. (2007): Stand und Entwicklung der thermischen Klärschlamm Entsorgung in Deutschland. Tagungsband der 5. DWA-Klärschlamm Tage, Hildesheim, 21.-23. Mai 2007.
- HULTMAN, B., LEVLIN, E., MOSSAKOWSKA, A., STARK, K. (2001): Effects of wastewater treatment technology on phosphorous recovery from sludge and ashes. In: Second international conference on recovery of phosphates from sewage and animal wastes, Noordwijkerhout, Niederlande, 12.-13. März 2001.
- HULTMAN, B., LEVLIN, E., PLAZA, E., STARK, K. (2003): Phosphorus recovery from sludge in Sweden – Possibilities to meet proposed goals in an efficient, sustainable and economical way. In: PLAZA, E., LEVLIN, E., HULTMAN, B. (Hrsg.): Integration and optimisation of urban sanitation systems, proceedings of a Polish-Swedish seminar, Gdansk, 23.-25. März 2003, ISBN 91-7283-471-4.
- KLEY, G., ADAM, C., BRENNIS, R., SIMON, F.-G. (2005): Thermochemische Aufbereitung von Klärschlammaschen zu Phosphordüngern – das EU-Projekt SUSAN. In: Verein zur Förderung des Institutes WAR (Hrsg.): Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik, 12.-13. November 2005, Schriftenreihe WAR, Band 167, Darmstadt 2005, ISBN 3-932518-63-2.
- MONTAG, D. (2008): Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung – Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunale Kläranlagen. GWA Band 212, Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, Dissertation Aachen 2008, ISBN 978-3-938996-18-8
- MONTAG, D., PINNEKAMP, J., DITTRICH, C., HEIL, G. (2005): Wertstoffe zurückgewinnen – Phosphor aus Klärschlammaschen. wwt – Wasserwirtschaft Wassertechnik 10/2005, S. S27-S32.
- PINNEKAMP, J., GETHKE, K., MONTAG, D. (2005): Stand der Forschung zur Phosphorrückgewinnung. In: PINNEKAMP, J. (Hrsg.): Gewässerschutz, Wasser, Abwasser (GWA) Band 198 zur 38. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft 9.-11. März 2005 in Aachen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, Aachen 2005, ISBN 3-932590-91-0.
- PINNEKAMP, J., MONTAG, D., GETHKE, K., GOEBEL, S., HERBST, H. (2007a): Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers „Magnesium-Ammonium-Phosphat – MAP“ aus Abwasser und Klärschlamm. UBA-Texte 25/07, Forschungsbericht 202 33 308, Dessau, Juli 2007, ISSN 1862-4804.
- PINNEKAMP, J., GETHKE, K., MONTAG, D., GOEBEL, S., HERBST, H. (2007b): Phosphorrecycling – Rückgewinnung von industriell bzw. landwirtschaftlich verwertbaren Phosphorverbindungen aus Abwasser und Klärschlamm. Abschlussbericht für das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen.
- STARK, K. (2004): Phosphorus Recovery – Experiences from European countries. In: PLAZA, E., LEVLIN, E., HULTMAN, B. (Hrsg.): Integration and optimisation of urban sanitation systems, proceedings of Polish-Swedish seminars, Stockholm, Schweden, 6.-8. Juni 2004.
- SUSAN (2007): Sustainable and Safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery, Newsletter Februar 2007.



# Anhang

## Analysenmethoden

Parameter	Art der Probe			Analysenvorschrift	Methode	Geräte
	fest	flüssig	gasförmig			
Abfiltrierbare Stoffe		x		DIN 38409-H 2	Trocknung des Filtrückstands bei 105°C	Wärmeschrank Memmert U 30
Absetzbare Stoffe		x		DIN 38409-H 9	Sedimentation im Imhoff-Trichter (2 h)	Imhoff-Trichter
Ammonium-N		x		DIN 38406-E 5-1	Photometrisch als Indophenolblau	Photometer Beckman DU-64
Aufschluß zur Metallbestimmung	x			DIN EN 13346	Aufschluß mit Königswasser	Gerhardt Schwermetallaufschlußsystem SMA 20 A
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)		x		DIN 38409-H 41/44	Oxidation mit Kaliumdichromat in Ggw. von AgSO <sub>4</sub> -Katalysator; maßanalytische Bestimmung des überschüssigen Chromats mit Eisen-II	Aufschlußgerät : Behr behrotec CSB 12 Titratoren : Metrohm Dosimat 665
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	x			DIN 38414-S 9	Oxidation mit Kaliumdichromat in Ggw. von AgSO <sub>4</sub> -Katalysator; maßanalytische Bestimmung des überschüssigen Chromats durch Rücktitration nach Eisen-II-Zugabe	Aufschlußgerät : Behr behrotec CSB 12 Titratoren : Metrohm Dosimat 665 mit Potentiograph E 536
Chlor, Freies- und Gesamt-Chlorid		x		DIN EN ISO 7393-2 DIN EN 10304-1/-2	Photometrisch mit DPD Ionenaustauschchromatographie	Photometer Beckman DU-64 Ionenchromatograph DIONEX 2000i; Säule AS 9-SC; Suppressor AMMS II, Leitfähigkeitsdetektor DIONEX CDM-2
Chlorit		x		DIN EN 10304-1/-2	Ionenaustauschchromatographie	Ionenchromatograph DIONEX 2000i; Säule AS 9-SC; Suppressor AMMS II, UV-Detektor BISOHOFF Lambda 1000, 210 nm
Glühverlust		x		DIN 38409-H 1	Glühhofen 550°C	Glühhofen Gerhardt MD 11
Glühverlust	x			DIN EN 12880	Glühhofen 550°C	Glühhofen Gerhardt MD 11
Glühverlust nach AFS bzw. TS		x		DIN 38409-H 2	Glühhofen 550°C	Glühhofen Gerhardt MD 11
Metalle und Schwermetalle	x <sup>1)</sup>	x		EN ISO 11885	Induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie	Perkin-Elmer Optima 5300 DV
Nitrat-N (Ionenchromatographie)		x		DIN EN 10304-1/-2	Ionenaustauschchromatographie	Ionenchromatograph DIONEX 2000i; Säule AS 9-SC; Suppressor AMMS II, UV-Detektor BISOHOFF Lambda 1000, 210 nm
Nitrat-N (photometrisch)		x		DIN 38405-D 29	Photometrisch als p-Nitro-salicylat	Photometer Beckman DU-64
Nitrit-N (Ionenchromatographie)		x		DIN EN 10304-1/-2	Ionenaustauschchromatographie	Ionenchromatograph DIONEX 2000i; Säule AS 9-SC; Suppressor AMMS II, UV-Detektor BISOHOFF Lambda 1000, 210 nm
Nitrit-N (photometrisch)		x		DIN EN 26777	Photometrisch mit Sulfanilamid	Photometer Beckman DU-64
Phosphat, o-PO <sub>4</sub> -P (Ionenchromatographie)		x		DIN EN 10304-1/-2	Ionenaustauschchromatographie	Ionenchromatograph DIONEX 2000i; Säule AS 9-SC; Suppressor AMMS II, Leitfähigkeitsdetektor DIONEX CDM-2
Phosphat, o-PO <sub>4</sub> -P (photometrisch)		x		DIN EN 1189-D 11-3		Photometer Beckman DU-64
Phosphat, P <sub>ges</sub>		x		DIN EN 1189-D 11-6		Photometer Beckman DU-64
Phosphat, P <sub>ges</sub>	x			DIN 38414-S 12		Photometer Beckman DU-64
Phosphat, P <sub>ges</sub> (ICP-OES)	x <sup>1)</sup>			EN ISO 11885	Induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie	Perkin-Elmer Optima 5300 DV
pH-Wert		x		DIN 38404-C 5	pH-Einstabmeßkette	Messgerät : WTW pH 530 Elektrode : Ingold 465-35-K9
Quecksilber (ICP-OES)	x <sup>1)</sup>	x		EN ISO 11885	Induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie	Perkin-Elmer Optima 5300 DV
Quecksilber (Kaltdampf-AAS)	x <sup>1)</sup>	x		DIN EN 1483-E 12	Kaltdampf-AAS	Perkin-Elmer FIMS 100
Stickstoff			x		Gaschromatographie/WLD	FISONS GC 8340
Stickstoff <sub>gesamt</sub>		x		DIN 38409-H 27	Oxidative Zersetzung bei 1100°C zu NO <sub>x</sub> ; Bestimmung des Oxidationsprodukts mittels Chemolumineszenz-Messung	ANTEK Pyroreactor 771 ANTEK Nitrogen Detector 720
Stickstoff <sub>gesamt</sub>	x	x		DIN 38409-H 28	Aufschluß der Probe mit Devarda-Legierung; Destillation des entstandenen Ammoniaks; maßanalytische Bestimmung	Aufschlußgerät : Gerhardt KT 20 Wasserdampf-Destillation : Gerhardt Vapodest 3 Titratoren : Metrohm Dosimat 665 mit Potentiograph E 536
Trockenrückstand		x		DIN 38409-H 1	Trockenschrank 105°C	Wärmeschrank Memmert U 30
Trockenrückstand	x			DIN EN 12880	Trockenschrank 105°C	Wärmeschrank Memmert U 30
<sup>1)</sup> nach Aufschluss						

## Verfahrensfließbild und Lageplan