

Matthias Schnell

**Schriftenreihe zur  
Aufbereitung und Veredlung**

**89**

Integration des additivgestützten  
thermochemischen Phosphor-Recyclings  
in die Klärschlammverbrennung

Herausgeber:  
Univ.-Prof. Dr. Kathrin Greiff  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Peter Quicker  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Hermann Wotruba

**RWTHAACHEN**

**Integration des additivgestützten thermochemischen Phosphor-Recyclings  
in die Klärschlammverbrennung**

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der  
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften**

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

**Matthias Schnell, M. Sc.**

**Berichter:** Univ.-Prof. Dr.-Ing. Peter Georg Quicker  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Wintgens

Tag der mündlichen Prüfung: 12.10.2023

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar



Schriftenreihe zur Aufbereitung und Veredlung

herausgegeben von

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Kathrin Greiff  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Peter Quicker  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Hermann Wotruba

Band 89

**Matthias Schnell**

**Integration des additivgestützten  
thermochemischen Phosphor-Recyclings  
in die Klärschlammverbrennung**

Shaker Verlag  
Düren 2023

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

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

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2023)

Lehrstuhl für Anthropogene Stoffkreisläufe  
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Kathrin Greiff  
Wüllnerstraße 2  
D - 52056 Aachen  
Tel. +49(0)241 - 80-95700, Fax +49(0)241 - 8092232  
E-Mail: [lehrstuhl@ants.rwth-aachen.de](mailto:lehrstuhl@ants.rwth-aachen.de)

Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Peter Quicker  
Wüllnerstraße 2  
D - 52056 Aachen  
Tel. +49(0)241 - 80-95705, Fax +49(0)241 - 8092624  
E-Mail: [info@teer.rwth-aachen.de](mailto:info@teer.rwth-aachen.de)

Lehr- und Forschungsgebiet Aufbereitung mineralischer Rohstoffe  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Hermann Wotruba  
Lochnerstraße 4 - 20  
D - 52056 Aachen  
Tel. +49(0)241 - 80-97246, Fax +49(0)241 - 8092635  
E-Mail: [amr@amr.rwth-aachen.de](mailto:amr@amr.rwth-aachen.de)

Copyright Shaker Verlag 2023

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-9297-4

ISSN 1617-6545

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren  
Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9  
Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## Zusammenfassung

Die Rückgewinnung von Phosphor aus kommunalem Klärschlamm ist in Deutschland ab dem Jahr 2029 gesetzlich vorgeschrieben. Diese Pflicht dient der Verbesserung der Nutzungseffizienz des Nährstoffs Phosphor innerhalb einer nachhaltigen und ressourceneffizienten Kreislaufwirtschaft sowie der Senkung der hohen Importabhängigkeit von anderen Ländern. Da Klärschlamm als Schadstoffsенke neben Nährstoffen auch eine Vielzahl unerwünschter Bestandteile enthält, wird die landwirtschaftliche Verwertung als Option zur Nährstoffrückführung bis zum Jahr 2031 weitestgehend beendet. Zudem stehen bislang keine etablierten oder geeigneten Verfahren zur Erfüllung der Phosphorrückgewinnungspflicht zur Verfügung. Etablierte Verwertungspfade für Klärschlamm, wie die Mitverbrennung in Müllverbrennungsanlagen und Zementwerken werden zunehmend eingeschränkt, da eine nachgeschaltete Phosphorrückgewinnung in diesen Fällen nicht möglich ist. Die Mitverbrennung in Kohlekraftwerken wird durch die Beendigung der Kohleverstromung ebenfalls eingeschränkt. In der Folge befindet sich eine Vielzahl von Klärschlamm-Monoverbrennungsanlagen in der Umsetzung. Die Monoverbrennung von Klärschlamm steht der Phosphorrückgewinnung nicht entgegen, sondern ermöglicht eine nachgeschaltete Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm-Asche, in welcher Phosphor bei der Verbrennung aufkonzentriert wird.

Klärschlamm-Asche kann unter Einhaltung der Anforderungen und Grenzwerte der Klärschlamm- und Düngemittelverordnung direkt oder als Ausgangsstoff für Düngemittel eingesetzt werden. Allerdings werden bei der Klärschlammverbrennung neben Phosphor auch zahlreiche Schwermetalle wie Blei, Nickel, Kupfer und Zink in der Asche aufkonzentriert. Weiterhin liegt Phosphor in Klärschlamm-Asche überwiegend in schwerlöslichen und für Pflanzen nicht zugänglichen Verbindungen vor. Ohne Nachbehandlung in nasschemischen oder thermochemischen Verfahren ist der Einsatz als Düngemittel für den Großteil der Klärschlamm-Aschen aus der klassischen Klärschlammverbrennung, welche nach Stand der Technik überwiegend in der stationären Wirbelschicht erfolgt, nicht möglich.

Durch eine gezielte Verbesserung der Aschequalität während der Verbrennung, bestehend aus einer Reduktion der Schwermetallgehalte und Erhöhung der Phosphorverfügbarkeit, ist ein Verzicht auf eine zusätzliche Nachbehandlung möglich. Dieses Ziel wird durch den Ansatz des additivgestützten thermochemischen Phosphor-Recyclings verfolgt. Für die Schwermetallreduktion werden nach Stand des Wissens Alkali- und Erdalkalichloride eingesetzt. Bei der thermochemischen Klärschlammbehandlung werden unter Einsatz dieser Additive Schwermetallchloride gebildet, welche aufgrund niedrigerer Siedepunkte im Vergleich zur elementaren Form der Schwermetalle bei den vorherrschenden Verbrennungstemperaturen in die Gasphase überführt werden. Die Verbesserung der Phosphorverfügbarkeit erfolgt durch Umkristallisation bzw. Bildung neuer Phosphorverbindungen während der thermochemischen Behandlung mit Additivzugabe. Neben Alkali- und Erdalkalichloriden werden für diesen Zweck auch Karbonate und Sulfate eingesetzt.

Auf Basis des Stands des Wissens wurden bestehende Forschungsdefizite abgeleitet, zu deren Behebung umfassende Untersuchungen mit dem Ziel der Erweiterung der Datenverfügbarkeit

und -vergleichbarkeit sowie zur Schaffung von Erklärungsgrundlagen für die beobachteten Effekte durchgeführt wurden. Der Hauptfokus der Untersuchungen lag auf der Bestimmung der Schwermetallreduktion und Phosphorrückgewinnung während der Klärschlammverbrennung. Dazu wurden Versuche im Labormaßstab im Muffelofen durchgeführt, welche durch Tastversuche an einer großtechnischen Verbrennungsanlage mit stationärer Wirbelschichttechnik ergänzt wurden. Als Additive wurden Chloride ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{PVC}$ ), Sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) und Karbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) eingesetzt. Die Charakterisierung der Einsatzstoffe und Klärschlammaschen erfolgte mittels Brennstoff- und Elementaranalytik, thermogravimetrischer Untersuchungen, Analysen des Ascheschmelzverhaltens und Untersuchungen zur Phosphorlöslichkeit. Ergänzend erfolgten Berechnungen zum thermodynamischen Gleichgewicht, um eine über die Analyseresultate hinausgehende Diskussion der Ergebnisse zu ermöglichen.

Die Schwermetallreduktion durch Zugabe chlorhaltiger Additive bei der thermochemischen Klärschlammbehandlung wurde in den durchgeführten Laboruntersuchungen bestätigt. Mit steigender Chlorkonzentration und Behandlungstemperatur wurden zunehmende Schwermetallreduktionen erzielt. Die höchsten Reduktionen wurden unter Verwendung der Additive  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  ermittelt. Zudem wurden Einflüsse auf die Überführung des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors in die hergestellte Klärschlammasche beobachtet. Die Löslichkeit des Phosphors wurde unter Einsatz der meisten Additive nur in zwei-prozentiger Zitronensäure verbessert. Relevante Steigerungen für die Löslichkeit in Wasser und Neutral-Ammoncitrat wurden nicht festgestellt.

Auf Basis der Untersuchungsergebnisse ist eine allgemeingültige Identifikation eines am besten geeigneten Additivs bzw. zu bevorzugender Behandlungsparameter nicht möglich. Die untersuchten Additive haben unterschiedliche Vor- und Nachteile. Eine individuelle Bewertung anhand des zu behandelnden Klärschlammes ist für die Eignung des Verfahrens daher zwingend erforderlich. Hinsichtlich der Einhaltung der Anforderungen und Grenzwerte der Düngemittelverordnung ist auf Grundlage der durchgeführten Untersuchungen insbesondere das Element Nickel kritisch einzustufen, welches nur durch den Einsatz von  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  bei hohen Behandlungstemperaturen und Chlorkonzentrationen reduziert werden konnte. Allerdings bewirkten diese Parameter auch eine Abnahme des Anteils des in die Asche überführten Phosphors. Zudem konnten die in der Düngemittelverordnung geforderten Phosphorlöslichkeiten in Wasser und Neutral-Ammoncitrat nicht erreicht werden. Eine mögliche Verbesserung der Phosphorverfügbarkeit bzw. -löslichkeit, wie sie zum Teil in publizierten Untersuchungen beschrieben wird, muss daher Bestandteil weitergehender Untersuchungen zur Verifizierung des Ansatzes für die großtechnische Anwendung sein.

Die Erstellung eines Konzepts zur Integration des additivgestützten thermochemischen Phosphor-Recyclings in die Klärschlammverbrennung, unter Benennung der offenen Herausforderungen, dient als Entscheidungshilfe und Vergleichsgrundlage für die weitergehende Verfahrensentwicklung. Gegenüber der klassischen Klärschlammverbrennung wurde für die Integration des thermochemischen Phosphor-Recyclings eine Steigerung der Behandlungskosten um 40–62 €/Mg bezogen auf die Klärschlamm-trockenmasse bzw. um 10–16 % ermittelt. Produkterlöse wurden in dieser Betrachtung aufgrund der noch offenen Herausforderungen nicht berücksichtigt.

## Abstract

The recovery of phosphorus from municipal sewage sludge will be legally required in Germany from 2029. This obligation serves to improve the utilization efficiency of the nutrient phosphorus within a sustainable and resource-efficient circular economy as well as to reduce the high import dependency on other countries. Since sewage sludge, as a pollutant sink, contains both nutrients and a variety of undesirable components, agricultural utilization as an option for nutrient recirculation will be largely stopped by the year 2031. In addition, no well-established or suitable processes are available to fulfill the phosphorus recovery requirements to date. Established treatment pathways for sewage sludge, such as co-incineration in waste-to-energy plants and cement plants, are increasingly restricted because downstream phosphorus recovery is not possible in these cases. Co-incineration in coal-fired power plants is also limited due to the phase-out of coal-fired power generation. As a result, a large number of sewage sludge mono-incineration plants are being realized. The mono-incineration of sewage sludge does not hinder phosphorus recovery, but enables downstream phosphorus recovery from sewage sludge ash, in which phosphorus is enriched during incineration.

Sewage sludge ash can be used directly or as a feedstock for fertilizers, if the requirements and limits of the Sewage Sludge and Fertilizer Ordinance are complied with. However, during sewage sludge incineration, numerous heavy metals such as lead, nickel, copper and zinc are accumulated in the ash in addition to phosphorus. Furthermore, phosphorus in sewage sludge ash is predominantly present in poorly soluble compounds that are not accessible to plants. Without post-treatment in wet-chemical or thermochemical processes, the majority of sewage sludge ash from conventional sewage sludge incineration, which according to the state of the art is predominantly carried out in the stationary fluidized bed, cannot be used as a fertilizer.

A specific improvement of the ash quality during incineration, consisting of reduction of the heavy metal content and increase of the phosphorus availability, makes it possible to dispense with additional post-treatment. This is the aim of the additive-assisted thermochemical phosphorus recycling approach. According to the current state of knowledge, alkali and alkaline earth chlorides are used for heavy metal reduction. During thermochemical sewage sludge treatment, heavy metal chlorides are formed using these additives, which are transferred to the gas phase at the prevailing incineration temperatures due to lower boiling points compared to the elemental form of the heavy metals. Phosphorus availability is improved by recrystallization or formation of new phosphorus compounds during thermochemical treatment with additive addition. Besides alkali and alkaline earth chlorides, carbonates and sulfates are also used for this purpose.

On the basis of the current state of knowledge, existing research deficits were identified, and comprehensive laboratory investigations were carried out to remedy these deficits, with the aim of expanding data availability and comparability and establishing a basis for explaining the observed effects. The main focus of the investigations was on the determination of heavy metal reduction and phosphorus recovery during sewage sludge incineration. For this purpose, laboratory-scale tests were carried out in a muffle furnace, which were supplemented by trial tests at a full-scale incinerator with

stationary fluidized bed technology. Chlorides ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{PVC}$ ), sulfates ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), and carbonates ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) were used as additives. The feedstocks and sewage sludge ashes were characterized by means of fuel and elemental analyses, thermogravimetric investigations, analyses of ash melting behavior and investigations of phosphorus solubility. In addition, thermodynamic equilibrium calculations were performed to enable a discussion of the results beyond the analytical results.

The reduction of heavy metals by the addition of chlorine-containing additives during thermochemical sewage sludge treatment was confirmed in the laboratory tests carried out. Increasing heavy metal reductions were obtained with increasing chlorine concentration and treatment temperature. The highest reductions were determined using the additives  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  and  $\text{KCl}$ . In addition, influences on the transfer of phosphorus contained in the sewage sludge to the produced sewage sludge ash were observed. The solubility of phosphorus was improved using most of the additives only in two percent citric acid. Relevant increases for solubility in water and neutral ammonium citrate were not observed.

On the basis of the investigation results, a generally valid identification of a most suitable additive or preferred treatment parameters is not possible. The tested additives have different advantages and disadvantages. An individual evaluation based on the sewage sludge to be treated is therefore mandatory for the suitability of the process. With regard to compliance with the requirements and limit values of the Fertilizer Ordinance, the element nickel in particular is to be classified as critical according to the investigations carried out, as it could only be reduced by the use of  $\text{NaCl}$  and  $\text{KCl}$  at high treatment temperatures and chlorine concentrations. However, these parameters also caused a decrease in the proportion of phosphorus transferred to the ash. In addition, the phosphorus solubilities in water and neutral ammonium citrate required by the fertilizer regulations could not be achieved. A possible improvement in phosphorus availability or solubility, as described in some published studies, must therefore be part of further investigations to verify the approach for large-scale application.

The preparation of a concept for the integration of additive-assisted thermochemical phosphorus recycling into sewage sludge incineration, including the identification of open challenges, serves as a decision-making aid and basis for comparison for further process development. Compared to conventional sewage sludge incineration, the integration of thermochemical phosphorus recycling resulted in an increase of treatment costs by 40-62 €/Mg related to the sewage sludge dry mass or by 10-16 %. Product earnings were not considered in this analysis due to the unresolved challenges.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>III</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>V</b>
<b>Formelzeichen und Abkürzungen</b> .....	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Hintergrund und Motivation .....	1
1.2 Aufgabenstellung .....	2
1.3 Aufbau der Arbeit .....	3
<b>2 Grundlagen der Klärschlammbehandlung</b> .....	<b>4</b>
2.1 Entstehung und Charakterisierung .....	4
2.2 Aufkommen und Verwertungsstrukturen.....	6
2.3 Rechtliche Rahmenbedingungen .....	7
2.3.1 AbfKlärV.....	7
2.3.2 DüMV.....	8
2.3.3 17. BImSchV.....	10
2.4 Thermische Verwertung .....	11
2.4.1 Grundlagen der thermochemischen Konversion .....	11
2.4.2 Klärschlammverbrennung .....	13
2.4.3 Emissionsminderung und Abgasreinigung .....	16
2.5 Phosphorrückgewinnung .....	18
2.5.1 Einsatzstelle Prozesswasser und Faulschlamm .....	19
2.5.2 Einsatzstelle Klärschlamm und Klärschlammasche .....	21
<b>3 Stand der Forschung zum Thermochemischen Phosphor-Recycling</b> .....	<b>23</b>
3.1 Schwermetallreduktion.....	24
3.1.1 Schwermetalle in Klärschlamm und Klärschlammasche .....	24
3.1.2 Aschebildung und Schwermetalltransfer bei thermischer Behandlung .....	27
3.1.3 Einfluss von Additiven auf die Schwermetallreduktion .....	29

---

3.2	Verbesserung der Phosphorverfügbarkeit.....	34
3.2.1	Phosphor in Klärschlamm und Klärschlammasche.....	35
3.2.2	Einfluss von Additiven auf die Phosphorlöslichkeit.....	36
3.3	Beispiele bestehender Verfahren .....	37
3.3.1	AshDec.....	37
3.3.2	EuPhoRe .....	38
3.3.3	Weitere Verfahrensansätze.....	40
3.4	Defizite und Forschungsbedarf .....	41
<b>4</b>	<b>Angewandte Methodik und verwendete Anlagen.....</b>	<b>42</b>
4.1	Laboruntersuchungen.....	42
4.1.1	Probenvorbereitung .....	42
4.1.2	Brennstoffanalytik.....	44
4.1.3	Elementaranalytik mineralischer Bestandteile und Schwermetalle .....	46
4.1.4	Thermogravimetrische Analytik .....	48
4.1.5	Analytik des Ascheschmelzverhaltens.....	49
4.1.6	Verbrennungsversuche (Muffelofen).....	51
4.2	Tastversuche Industriemaßstab (stationäre Wirbelschicht).....	51
4.2.1	Anlagen- und Versuchsaufbau .....	51
4.2.2	Versuchsablauf .....	54
4.3	Bestimmung der Schwermetallreduktion.....	55
4.4	Bestimmung der Phosphorlöslichkeit .....	56
4.5	Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen.....	58
<b>5</b>	<b>Charakterisierung der Einsatzstoffe und Rückstände .....</b>	<b>60</b>
5.1	Zusammensetzung .....	60
5.1.1	Klärschlamm .....	60
5.1.2	Klärschlammasche.....	65
5.2	Thermisches Verhalten .....	71
5.3	Ascheschmelzverhalten .....	84
<b>6</b>	<b>Untersuchungsergebnisse zum Thermochemischen Phosphor-Recycling .....</b>	<b>87</b>

---

6.1	Schwermetallreduktion.....	87
6.1.1	Laboruntersuchungen im Muffelofen .....	87
6.1.2	Tastversuche in großtechnischer stationärer Wirbelschicht .....	101
6.2	Nährstoffrückgewinnung .....	108
6.2.1	Nährstoffüberführung in die Klärschlammasche .....	108
6.2.2	Löslichkeitsuntersuchungen.....	123
6.3	Diskussion der Ergebnisse.....	127
6.3.1	Schwermetallreduktion .....	127
6.3.2	Phosphorrückgewinnung .....	136
6.3.3	Reflexion der Methodik.....	138
<b>7</b>	<b>Integrationskonzept und Herausforderungen .....</b>	<b>142</b>
7.1	Technische Umsetzung .....	142
7.1.1	Anlagenkonzept.....	144
7.1.2	Massen- und Energiebilanz .....	150
7.2	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung .....	154
7.2.1	Kapital- und Betriebskosten .....	154
7.2.2	Kostensenkungspotenzial.....	158
7.3	Bewertung des Verfahrensansatzes .....	160
<b>8</b>	<b>Schlussfolgerungen und Ausblick .....</b>	<b>164</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>169</b>
	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>178</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>180</b>
<b>A</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>195</b>



## Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen	Einheit	Beschreibung
$a$	€/a	Annuität
$i$	%	Kalkulationszinssatz
$m$	kg	Masse
$n$	a	Abschreibungsdauer
$r$	m	Radius
$r_i$	%	(Schwermetall)reduktion des Elements $i$
$t$	s	Zeit
$x_i$	%	Konzentration des Elements $i$
$x_{KSA,i}$	%	Prozentualer Feststoffrückstand nach Verbrennung
$C_0$	€	Investitionskosten
$P_{H_2O/NAC/ZS}$	%	Relative Phosphorlöslichkeit in Wasser/Neutral-Ammoncitrat/ Zitronensäure
$T$	°C, K	Temperatur
$\lambda$	-	Luftzahl bzw. Brennstoff-Luft-Verhältnis
$\Delta r_i$	%	Messunsicherheit der (Schwermetall)reduktion des Elements $i$
$\Delta x_i$	%	Standardabweichung der Konzentration des Elements $i$
$\Delta x_{RFA-ICP,i}$	%	Abweichung der Konzentration des Elements $i$ nach RFA und ICP- Analytik
$\Delta P_{H_2O/NAC/ZS}$	%	Messunsicherheit der relativen Phosphorlöslichkeit in Wasser/Neutral-Ammoncitrat/Zitronensäure
Abkürzung	Beschreibung	
AbfklärV	Klärschlammverordnung	
Add	Additiv	
AOX	Adsorbierte organisch gebundene Halogene	
AVV	Abfallverzeichnis-Verordnung	
B(a)P	Benzo(a)pyren	
BHKW	Blockheizkraftwerk	
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung	
BVT	Beste verfügbare Techniken	
CAP	Calciumammoniumphosphat	
DüMV	Düngemittelverordnung	
EG	Europäische Gemeinschaft	
EMSR	Elektrische Mess-, Steuer- und Regelungstechnik	
EU	Europäische Union	

---

EU-DüPV	Europäische Düngeproduktverordnung
EW	Einwohnerwerte
FR	Filterrückstand
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
ICP	Inductively Coupled Plasma (Induktiv gekoppeltes Plasma)
IR	Infrarot
KrWG	Kreislaufwirtschaftsgesetz
KS	Klärschlamm
KSA	Klärschlammasche
MAP	Magnesiumammoniumphosphat
MS	Massenspektrometrie
MVA	Müllverbrennungsanlage
NAC	Neutral-Ammoncitrat
OES	Optische Emissionsspektrometrie
OS	Originalsubstanz
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB (dl-PCB)	Polychlorierte Biphenyle (dioxinähnliche Polychlorierte Biphenyle)
PCDD	Polychlorierte Dibenzo-para-Dioxine (Dioxine)
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane (Furane)
PFAS	Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen
PFT	Per- und polyfluorierte Tenside
PVC	Polyvinylchlorid
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RGR	Rauchgasreinigung
roh	Rohzustand
SCR	Selective catalytic reduction (selektive katalytische Reduktion)
SNCR	Selective non-catalytic reduction (selektive nichtkatalytische Reduktion)
TEF	Toxizitätsäquivalentfaktor
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TM	Trockenmasse
TMW	Tagesmittelwert
TR(-Gehalt)	Trockenrückstandsgehalt
VWZ	Verweilzeit
waf	wasser- und aschefrei
WHO	World Health Organisation (Weltgesundheitsorganisation)
wf	wasserfrei
ZS	Zitronensäure

# 1 Einleitung

## 1.1 Hintergrund und Motivation

Phosphor ist für alle Lebewesen und Pflanzen essenziell [1, S. 7]. Als nicht substituierbarer Pflanzennährstoff wird Phosphor insbesondere für eine ertragreiche Landwirtschaft benötigt und dieser als Bestandteil von Düngemitteln zugeführt. In der Natur kommt Phosphor nur in gebundener Form vor, am häufigsten in Form von Phosphaten in der Erdkruste. Für die Produktion von Mineraldüngern, die Nahrungs- und Futtermittelindustrie sowie weitere industrielle Anwendungen (z. B. die Herstellung von Reinigungs-, Korrosionsschutz- und Flammschutzmitteln) wird sedimentäres und magmatisches Phosphatgestein abgebaut [2, S. 289]. Europa ist bisher fast ausschließlich auf Rohphosphate angewiesen, welche aus Lagerstätten, z. B. in Russland, Finnland, Israel und Marokko gewonnen werden [2, S. 289–300]. Aufgrund der hohen Importabhängigkeit aus wenigen, politisch teilweise instabilen Regionen, sinkender Reserven, abnehmender Qualitäten der Rohphosphate z. B. in Folge zunehmender Schwermetallbelastungen und schwankender Düngemittelpreise hat die EU-Kommission Phosphatgestein im Jahr 2014 sowie Phosphor im Jahr 2017 als kritische Rohstoffe eingestuft [3, S. 4]. Infolgedessen sind die EU-Staaten zu Maßnahmen zur Erhöhung der Nutzungseffizienz und des Recyclings dieser Rohstoffe verpflichtet. Aufgrund des hohen Phosphorgehalts in kommunalen Abwässern und Klärschlämmen bietet sich die Rückgewinnung aus diesen Stoffströmen besonders an. Als wichtiger Baustein zur Etablierung einer ressourceneffizienten Kreislaufwirtschaft wurde daher in der im Jahr 2017 novellierten Klärschlammverordnung (AbfKlärV) die Pflicht zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm ab dem Jahr 2029 verankert. [1, S. 11]

In Deutschland werden jährlich ca. 150.000 Mg importiertes Rohphosphat verarbeitet, davon ca. 83 % in der Düngemittelindustrie, 6 % in der Nahrungs- und Futtermittelindustrie und 11 % für weitere industrielle Anwendungen [4, S. 2; 5]. Demgegenüber steht eine rückgewinnbare Menge aus dem Abwasserpfad von ca. 41.000-75.000 Mg/a, was einem Anteil von rund 30-50 % des Gesamtverbrauchs entspricht [1, S. 11; 5, S. 263; 6, S. 48]. Durch Etablierung eines Phosphor-Recyclings weiterer bisher nicht vollständig genutzter Phosphorquellen neben Klärschlamm, wie Knochen- bzw. Tiermehl, Kompost und teilweise auch Wirtschaftsdünger (z. B. Gülle, Mist und Jauche) könnte der Phosphatbedarf Deutschlands theoretisch gedeckt werden [5, S. 266].

Über die bisher praktizierte landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm wird der enthaltene Phosphor bereits als Pflanzennährstoff genutzt. Durch die novellierte AbfKlärV wird dieser Verwertungspfad zukünftig jedoch weitestgehend beendet. Dies ist insbesondere auf die negativen Umweltauswirkungen bei der Ausbringung von Klärschlamm zurückzuführen. Klärschlamm enthält als Abfall und Schadstoffsene der Abwasserreinigung eine Vielzahl unterschiedlicher Schadstoffe [7, S. 393]. Ein besonders hohes Gefährdungspotenzial geht von Schwermetallen sowie von diversen organischen Verbindungen aus. Letztere werden nur durch eine Verbrennung, also die vollständige Oxidation bei hohen Temperaturen, zersetzt. Schwermetalle werden in diesem Fall in der Abgasreinigung abgeschieden. Die zukünftige Pflicht zur Phosphorrückgewinnung schränkt etablierte

thermische Verwertungspfade für Klärschlamm, wie die Mitverbrennung in MVA und Zementwerken ein. Die Mitverbrennung in Kohlekraftwerken wird im gleichen Zeitraum durch den Ausstieg Deutschlands aus der Stromerzeugung in Stein- und Braunkohlekraftwerken weitestgehend beendet.

Bedingt durch die Novellierung der AbfKlärV und den damit verbundenen Einschränkungen bisher genutzter Verwertungs- und Entsorgungspfade für Klärschlamm, mussten seit dem Jahr 2017 neue Konzepte für eine umweltverträgliche und gesicherte Entsorgung entwickelt werden, die der zukünftig obligatorischen Phosphorrückgewinnung nicht entgegenstehen. Da bisher keine etablierten Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm zur Verfügung stehen, befinden sich aktuell eine Vielzahl neuer Klärschlammverbrennungsanlagen in der Planung, im Bau und bereits in der Inbetriebnahme. Diese ermöglichen einerseits die Phosphorrückgewinnung aus den anfallenden Klärschlammaschen und stellen andererseits durch die Zerstörung organischer Schadstoffe eine sichere Entsorgungsoption für Klärschlamm dar. Sowohl bei vielen dieser Neubauprojekte als auch in Konzepten der Kläranlagenbetreiber, die bislang keine Kapazitäten in geplanten Verbrennungsanlagen besitzen, ist die konkrete Umsetzung der Phosphorrückgewinnung allerdings nach wie vor ungeklärt [8, S. 312]. Entsprechend besteht aktuell ein hoher Forschungs- und Entwicklungsbedarf zur großtechnischen Erprobung verschiedener Ansätze zur Phosphorrückgewinnung, damit bis zum Jahr 2029 die erforderlichen Behandlungskapazitäten zur Verfügung gestellt werden können.

## 1.2 Aufgabenstellung

Die Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche bietet sich besonders an, da während der Klärschlammverbrennung sowohl die zu behandelnden Massenströme abnehmen als auch die Phosphorkonzentration im festen Rückstand ansteigt. Verschiedene nasschemische und thermochemische Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche befinden sich in der Erforschung und Entwicklung. Diese Verfahren unterscheiden sich hinsichtlich der Prozessführung, des Einsatzes von Hilfsstoffen, des Energiebedarfs, der erreichbaren Rückgewinnungsquoten und der Art der erzeugten Produkte. Auch die Bedingungen innerhalb des vorgeschalteten Verbrennungsprozesses, welcher nach Stand der Technik überwiegend in stationären Wirbelschichten stattfindet, beeinflussen die Eigenschaften der Klärschlammaschen entscheidend. Durch den Einsatz von Additiven während der Verbrennung lassen sich schwermetallarme Aschen mit verbesserter Phosphorverfügbarkeit erzeugen. Die gezielte Verbesserung der Aschequalität im Verbrennungsprozess bietet Vorteile gegenüber anderen Verfahren, sofern eine direkte Nutzung der Asche als Ausgangsstoff für Düngemittel möglich ist. Erstens ist in diesem Fall der erforderliche Nachbehandlungsaufwand deutlich geringer. Zweitens ist ein unabhängiger, energieautarker Betrieb der thermischen Behandlung möglich, woraus ein niedrigerer Energiebedarf und eine bessere Wirtschaftlichkeit gegenüber einer nachgeschalteten Behandlung der Klärschlammasche in einer separaten Einheit resultieren. Drittens ist eine Integration des Verfahrens auch in bestehende Verbrennungsanlagen möglich, wodurch deutlich geringere Investitionskosten entstehen.

Für die Integration des thermochemischen Phosphor-Recyclings in die Klärschlammverbrennung besteht Forschungsbedarf hinsichtlich der Auswahl geeigneter Additive und Behandlungsparameter.

Erfolgsvoraussetzung dieses Verfahrensansatzes, in dem die hergestellte Klärschlammasche als Ausgangsstoff für Düngemittel oder direkt als Düngemittel eingesetzt wird, ist die Einhaltung der gesetzlichen Anforderungen aus AbfKlärV und DüMV. Dazu ist im Vergleich zur Klärschlammverbrennung nach Stand der Technik insbesondere eine gezielte Reduktion der im Feststoff enthaltenen Schwermetalle sowie eine Verbesserung der Verfügbarkeit bzw. Löslichkeit des enthaltenen Phosphors erforderlich. Weiterhin ist eine Überführung und Integration des Ansatzes des thermochemischen Phosphor-Recyclings in die großtechnische Klärschlammverbrennung mit stationärer Wirbelschichttechnik ausstehend. Ziel dieser Arbeit ist die Weiterentwicklung vom Labormaßstab hin zur Integration des Phosphor-Recyclings in die großtechnische Klärschlammverbrennung als einfach nachzurüstende Technologie, die eine vielseitige Nutzbarmachung des Nährstoffs Phosphors aus Klärschlamm ermöglicht und darüber hinaus sowohl in geplanten Neuanlagen als auch in Bestandsanlagen integrierbar ist.

### **1.3 Aufbau der Arbeit**

Die Zusammenstellung der Grundlagen zur Klärschlammbehandlung in Kapitel 2 dient der Schaffung eines einheitlichen Verständnisses für die Bearbeitung der Aufgabenstellung. Aufgrund der hohen Aktualität des Themas in Politik, Forschung und Entwicklung wurden in der Vergangenheit zahlreiche Erkenntnisse publiziert, welche zudem laufend durch neue Untersuchungsergebnisse ergänzt werden. Daher erfolgte eine ausführliche Literaturrecherche und Auswertung des Stands der Forschung zum thermochemischen Phosphor-Recycling (Kapitel 3). Auf Basis dieses Wissensstands wurden die aktuell bestehenden Defizite und der weitere Forschungsbedarf für das Erreichen der nächsten Entwicklungsschritte des untersuchten Ansatzes geschlussfolgert (vgl. Kapitel 3.4).

Um im Rahmen dieser Arbeit einen umfassenden Kenntniserwerb über grundlegende Zusammenhänge und die Übertragbarkeit auf den Praxiseinsatz zu ermöglichen, wurden Untersuchungen im labor- und großtechnischen Maßstab durchgeführt. In Kapitel 4 werden die angewandte Methodik und die verwendeten Anlagen vorgestellt. Da Klärschlamm aufgrund seiner Genese sehr heterogen ist und zugleich eine Vielzahl verschiedener Additive getestet wurde, war eine umfangreiche Charakterisierung der verwendeten Einsatzstoffe und hergestellten Klärschlammaschen erforderlich (Kapitel 5). Die Zusammensetzung von Klärschlamm und Klärschlammasche, das thermische Verhalten von Klärschlamm und Klärschlamm-Additiv-Gemischen, welches mittels Thermogravimetrie untersucht wurde, sowie das Ascheschmelzverhalten bilden wichtige Grundlagen zur Erläuterung und Diskussion der Untersuchungsergebnisse zum Thermochemischen Phosphor-Recycling in Kapitel 6. Im Fokus der Untersuchungen standen gemäß Aufgabenstellung die Schwermetallreduktion und die Nährstoffrückgewinnung.

Als Entscheidungshilfe zur großtechnischen Umsetzung wurde auf Basis der Untersuchungsergebnisse in Kapitel 7 ein Integrationskonzept für das Thermochemische Phosphor-Recycling in die Klärschlammverbrennung aufgestellt und die dabei bestehenden Herausforderungen benannt. Die nach Abschluss dieser Arbeit verbleibenden offenen sowie die neu identifizierten Fragestellungen sind den Schlussfolgerungen in Kapitel 8 zu entnehmen.

## 2 Grundlagen der Klärschlammbehandlung

### 2.1 Entstehung und Charakterisierung

Klärschlamm fällt als Abfall der abgeschlossenen Abwasserbehandlung in kommunalen und industriebetrieblchen Kläranlagen an [9, S. 3468]. Der Fokus dieser Arbeit richtet sich auf kommunale Klärschlämme. Industrielle Klärschlämme werden nicht näher betrachtet, da sie für die Verwertung im Sinne der AbfKlärV und eine Rückgewinnung von Phosphor aufgrund von Schadstoffbelastungen und geringen Phosphorgehalten nicht geeignet sind bzw. aktuell eine untergeordnete Rolle spielen.

In kommunalen Kläranlagen entsteht Klärschlamm als Gemisch aus festen und flüssigen Rückständen in verschiedenen Reinigungsstufen (Abbildung 2.1). Unterschieden wird zwischen Primärschlamm aus der mechanischen Reinigungsstufe sowie Überschussschlamm aus der biologischen Behandlungsstufe bzw. der Nachklärung [10, S. 400]. Die unbehandelten Schlämme werden auf Kläranlagen gemeinsam als Rohschlamm erfasst. Die individuellen Eigenschaften spielen hinsichtlich der weiteren Behandlung somit keine wesentliche Rolle. Rechen-, Sieb- und Sandfangrückstände werden separat erfasst und entsorgt. Anschließend wird der Rohschlamm einer Faulung zugeführt. Dadurch wird einerseits der Schlamm stabilisiert bzw. hygienisiert und die Geruchsbelastung gemindert. Andererseits wird durch die Gärung Faulgas gewonnen. Dieses wird häufig direkt auf der Kläranlage zur Deckung des hohen Eigenenergiebedarfs mittels Strom- und Wärmegegnung in BHKW genutzt. Im Vergleich zum Rohschlamm weist Faulschlamm, bezogen auf die TM, einen geringeren Kohlenstoffgehalt und Heizwert sowie einen höheren Anteil mineralischer Bestandteile auf. Aufgrund des hohen Wassergehalts von Faulschlamm von über 90 % wird dieser vor der weiteren Verwertung auf der Kläranlage entwässert [11, S. 412]. Erst ab einem Wassergehalt von unter 80 % bzw. einem TR-Gehalt über 20 % nimmt Klärschlamm eine feste Struktur an [12, S. 12]. Nach der Entwässerung ist die Abwasserbehandlung weitestgehend abgeschlossen. [10, S. 298–380]

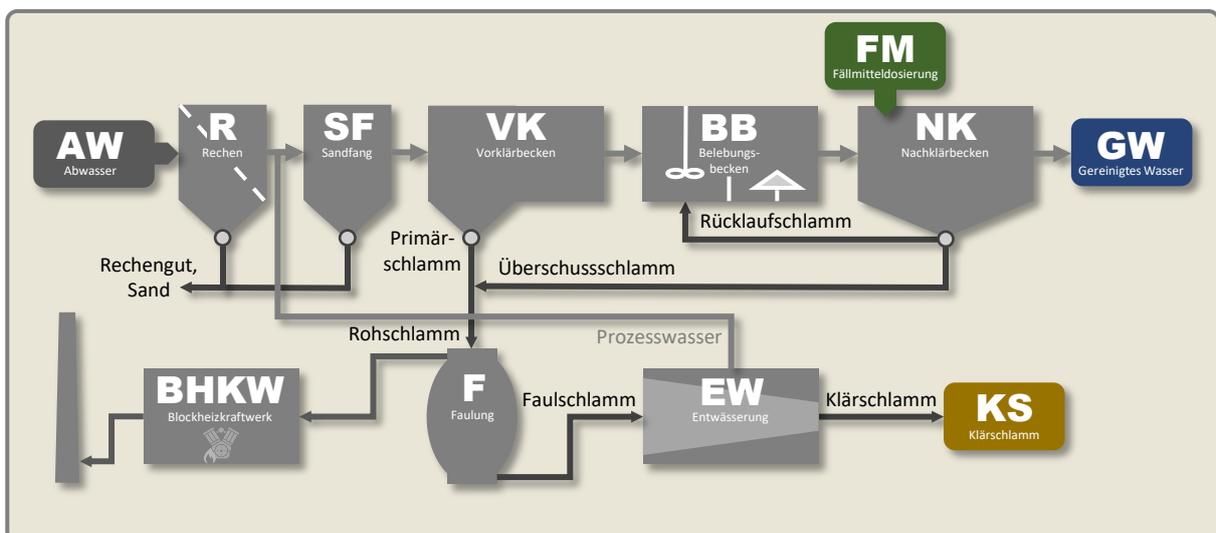


Abbildung 2.1: Reststoffanfall auf einer Kläranlage in Abhängigkeit der Prozessstufen. Eigene Abbildung in Anlehnung an [13, S. 115].

Aufgrund der zeitlich und regional unterschiedlichen Genese des Kläranlagenzuflusses sowie verschiedener Verfahrenskonzepte der Kläranlagen kann die Klärschlammzusammensetzung deutlich voneinander abweichen. Die Hauptbestandteile von Klärschlamm sind Wasser sowie die organische und mineralische (Asche) Substanz. Typische Wertebereiche für die Bestandteile und Eigenschaften ausgefallter, entwässerter (= OS) kommunaler Klärschlämme auf Basis von Literaturwerten sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Eine ausführliche Übersicht zur Zusammensetzung von Klärschlämmen basierend auf Literaturwerten ist Tabelle A.1 zu entnehmen. Eine detaillierte Beschreibung der in dieser Arbeit untersuchten Klärschlämme erfolgt in Kapitel 5.1.1.

Tabelle 2.1: Charakteristische Zusammensetzung ausgefallter entwässerter kommunaler Klärschlämme nach [6, S. 19; 14, S. 13].

Parameter	Einheit	Bezugszustand	Wertebereich
Wasser	%	roh (= OS)	65–75
Asche	%	wf (= TM)	30–50
Flüchtige Bestandteile	%	wf	40–65
Heizwert	%	roh / wf	< 1–2 / 10–14
Kohlenstoff	%	waf	30–50
Wasserstoff	%	waf	3–4
Stickstoff	%	waf	2–6
Sauerstoff	%	waf	10–20
Schwefel	%	waf	0,5–1,5
Chlor	%	waf	0,05–0,5
Phosphor	g/kg	wf	2–55

Mit dem Klärschlamm werden einerseits in der Funktion als Schadstoffsene der Abwasserbehandlung eine Vielzahl unerwünschter Bestandteile aus dem Abwasser entfernt. Dazu zählen sowohl nicht abbaubare organische Verbindungen wie z. B. PAK, PCDD, PCDF, PCB, PFAS, Reinigungsmittel- und Arzneimittelrückstände, Körperpflegeprodukte, Mikroplastik, Nanomaterialien, endokrine Disruptoren und Steroide sowie Krankheitserreger als auch Schwermetalle wie z. B. Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber, Thallium und Zink [6, S. 23–27; 15, S. 50–52; 16, 289; 17, S. 9; 18, S. 105; 19, S. 1273; 20, S. 59–67]. Während die Konzentrationen für einzelne Schwermetalle in Klärschlämmen in Deutschland seit einigen Jahren rückläufig sind, steigt die Anzahl zuvor unbekannter organischer Komponenten, z. B. verschiedener PFAS-Verbindungen, immer weiter an [6, S. 20]. Die Umweltauswirkungen dieser Substanzen sind ungeklärt [20, S. 76]. Die Schadstoffe bergen jedoch ein hohes Risiko bei der direkten Verwertung von Klärschlamm oder bei unzureichender Zerstörung in der Klärschlammbehandlung und anschließender Verwertung als Düngemittel in der Landwirtschaft [16, S. 289–292; 17, S. 9]. Andererseits enthalten Klärschlämme aus der kommunalen Abwasserbehandlung auch wichtige Nährstoffe. Dazu zählen insbesondere Phosphor und Stickstoff, aber auch Kalium, Magnesium und Calcium [18, S. 104]. Diese Bestandteile gilt es im Sinne einer zirkulären Wertschöpfung zu recyceln, also in den Nährstoffkreislauf, z. B. in Form von Düngemitteln, zurückzuführen. Für die Klärschlammverwertung ergibt sich daher der Zielkonflikt einer sicheren

Schadstoffsenke auf der einen sowie der gleichzeitigen Nutzbarmachung bzw. Kreislaufführung der enthaltenen Nährstoffe auf der anderen Seite.

## 2.2 Aufkommen und Verwertungsstrukturen

Klärschlamm wird weltweit durch Deponierung, landwirtschaftliche Verwertung, Landschaftsbau, thermische Behandlung und in vielen Entwicklungsländern auch durch unsachgemäße Ablagerung auf Landflächen oder in Gewässern entsorgt [21, S. 6; 22, S. 890; 23, S. 2]. Der Entsorgungsweg der landwirtschaftlichen Verwertung ist für Landwirte aufgrund negativer Beschaffungskosten und wegen hoher Nährstoffkonzentrationen (insbesondere Phosphor und Stickstoff) interessant. Dennoch entwickelt sich die thermische Behandlung für viele Industrieländer weltweit zum wichtigsten Entsorgungspfad [22, S. 888]. Dies lässt sich zum einen mit gesetzlichen Änderungen begründen, die die Entsorgung über Landschaftsbau und landwirtschaftliche Nutzung aufgrund der Rückhaltung von Schadstoffen und unbekannter Substanzen verbieten bzw. regeln [24]. Zum anderen erfordern steigende Transportkosten und Deponieknappheit eine weitere Volumen- und Massenreduzierung durch thermische Behandlung nach der Entwässerung [22; 25]. Ein außereuropäisches Land, in dem die thermische Behandlung bereits den größten Anteil an der Klärschlammbehandlung ausmacht, ist Japan [24, S. 455]. In Europa entsorgen die Niederlande 100 % ihres Klärschlammes durch thermische Behandlung. Deutschland erzeugt ca. 20 % der gesamten europäischen Klärschlammmenge, während 45 % der thermischen Behandlung bezogen auf die in Gesamteuropa anfallende Klärschlammmenge in Deutschland stattfindet [23, S. 2].

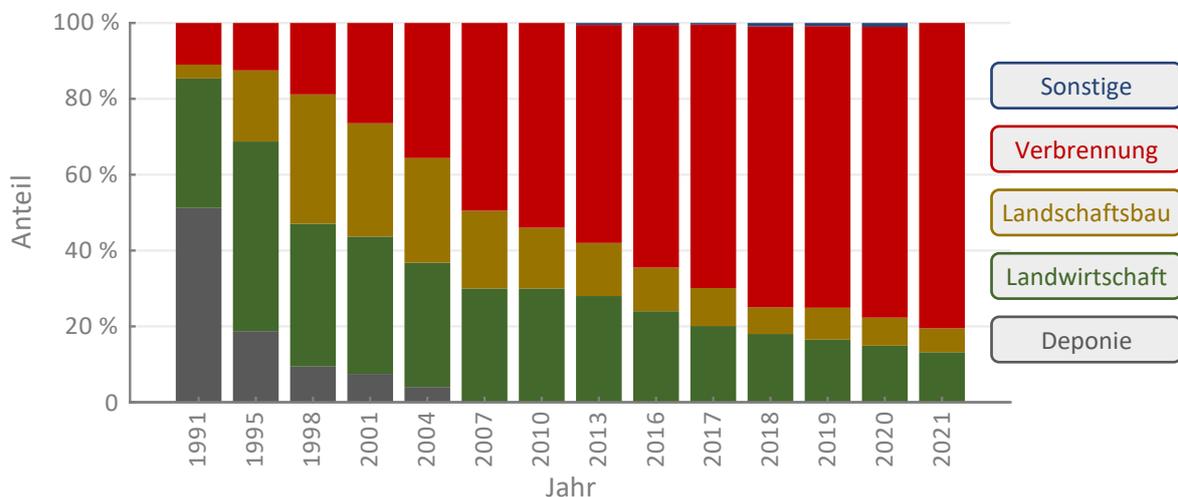


Abbildung 2.2: Entwicklung der Verwertungspfade kommunaler Klärschlämme in Deutschland, Daten aus [26].

In Deutschland fielen im Jahr 2021 etwa 1,72 Mio. Mg Klärschlamm (TM) in über 9.600 kommunalen Kläranlagen an [26]. Die Entsorgung dieser Klärschlämme erfolgte, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, im Wesentlichen über drei Pfade. Mit ca. 80 % bzw. 1,34 Mio. Mg TM wurde der größte Teil der thermischen Behandlung zugeführt [26]. Die landwirtschaftliche Verwertung wurde für ca. 13 % der Schlämme und die Nutzung in landschaftsbaulichen Maßnahmen für 6 % praktiziert [26]. Für ca. 1 % der Klärschlämme war eine statistische Zuordnung des Verwertungspfades zu den zuvor genannten

Kategorien nicht möglich. Die Deponierung von Klärschlamm ist bereits seit 2005 in Deutschland durch das Deponierungsverbot für unbehandelte organikhaltige Abfälle nicht mehr zulässig [6, S. 5].

Die thermische Klärschlammbehandlung lässt sich weiter in die Monoverbrennung, die Mitverbrennung in Kohlekraftwerken, Zementwerken und MVA sowie die Behandlung in alternativen Verfahren aufteilen, vgl. Kapitel 2.4 [27, S. 1]. Mit ca. 810.000 Mg TM wurde 2021 der Großteil der Mitverbrennung zugeführt [26]. In Monoverbrennungsanlagen wurden im gleichen Zeitraum etwa 525.000 Mg TM [26] verwertet. Die alternativen thermischen Verfahren wurden statistisch nicht separat erfasst. Aufgrund der geringen Anlagenanzahl mit niedrigen Kapazitäten war deren Anteil allerdings marginal [28, S. 68].

## 2.3 Rechtliche Rahmenbedingungen

Gemäß Abfallverzeichnis-Verordnung wird Klärschlamm als nicht gefährlicher Abfall aus der Behandlung kommunaler Abwässer mit der Abfallschlüsselnummer 19 08 05 gekennzeichnet [29, S. 29]. Das zentrale Bundesgesetz zur Regelung des deutschen Abfallrechts ist das Kreislaufwirtschaftsgesetz. In § 11 dieses Gesetzes werden die Anforderungen an die Kreislaufwirtschaft für Bioabfälle und Klärschlämme sowie in § 12 die Qualitätssicherung in diesem Bereich festgeschrieben [30, S. 15–16]. Die §§ 11 und 12 des KrWG werden durch die Rechtsverordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost (Klärschlammverordnung) ergänzt bzw. konkretisiert. Für die landwirtschaftliche und landschaftsbauliche Verwertung von Klärschlamm oder Klärschlammmasche ist zudem insbesondere die Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung) relevant. Die in den letzten Jahren erfolgten Novellierungen beider Verordnungen werden zukünftig dazu führen, dass Klärschlämme in Deutschland nahezu vollständig, entweder nach vorheriger, bei gleichzeitiger oder nachgeschalteter Phosphorrückgewinnung, thermisch verwertet werden müssen.

Für die technische Umsetzung der thermischen Klärschlammbehandlung gelten die Vorgaben der siebzehnten Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen – 17. BImSchV). Diese regelt neben den Emissionsgrenzwerten auch Anforderungen an Messung, Überwachung und Betrieb der thermischen Behandlungsanlagen.

### 2.3.1 AbfKlärV

Die zukünftigen Anforderungen an die Klärschlammbehandlung in Deutschland ergeben sich durch die Novellierung der AbfKlärV im Jahr 2017, durch die schrittweise Änderungen bis zum Jahr 2032 in Kraft treten. Bisher ist in § 3 der AbfKlärV eine möglichst hochwertige Verwertung im Sinne der Kreislaufwirtschaft anzustreben [9, S. 3469]. Dazu zählt gemäß Verordnung bereits heute die Rückgewinnung von Phosphor und dessen Rückführung in den Wirtschaftskreislauf. Dies gilt allerdings unter der Einschränkung der technischen und wirtschaftlichen Möglichkeit bzw. Zumutbarkeit [9, S. 3469].

Ab dem Jahr 2029 gilt hingegen für Klärschlämme aus der kommunalen Abwasserbehandlung mit Phosphorkonzentrationen über 20 g/kg TM eine Pflicht zur Phosphorrückgewinnung, unabhängig von der Ausbaugröße der Kläranlage (Artikel 5 § 3 Absätze 1 bis 2) [31, S. 87]. Bei der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm müssen mindestens 50 % des enthaltenen Phosphors zurückgewonnen werden oder der Phosphorgehalt im Klärschlamm auf weniger als 20 g/kg TM reduziert werden (Artikel 5 § 3a Absatz 1) [31, S. 88]. Aus Klärschlammasche müssen mindestens 80 % des Phosphors zurückgewonnen werden (Artikel 5 § 3b Absatz 1) [31, S. 89]. Die Mitverbrennung darf für Klärschlämme mit einem Phosphorgehalt von mehr als 20 g/kg TM ab 2029 nur noch in Anlagen erfolgen, die mit Kohle oder Gas befeuert werden (Artikel 5 § 3b Absatz 2) [31, S. 89]. Für Kläranlagen mit einer Ausbaugröße von mehr als 100.000 EW wird die landwirtschaftliche Verwertung ab dem Jahr 2029 zudem vollständig untersagt (Artikel 5 § 3 Absatz 4) [31, S. 88]. Für Kläranlagen mit einer Ausbaugröße über 50.000 EW gilt dies ab dem Jahr 2032 (Artikel 6 § 3 Absatz 4) [31, S. 97]. Unabhängig von der Ausbaugröße der Kläranlage müssen bei landwirtschaftlicher Verwertung die Anforderungen an Grenzwerte in Böden (§ 7) und in Klärschlamm (§ 8) für Schadstoffe (Schwermetalle und organische Schadstoffe) beachtet werden (Artikel 5 § 3 Absatz 3) [9, S. 3472]. Die klärschlammbezogenen Grenzwerte aus der AbfKlärV sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Zusätzlich sind die Grenzwerte der DüMV einzuhalten (siehe Tabelle 2.3) [9, S. 3472].

Tabelle 2.2: Klärschlammbezogene Grenzwerte der AbfKlärV (Anlage 1) [9, S. 3488].

Nr.	Stoffbezeichnung	Grenzwert in mg/kg TM
1	Zink	4.000
2	AOX	400
3	B(a)P	1
4	PCB, jeweils für die Kongenere 28, 52, 101, 138, 153, 180	0,1

### 2.3.2 DüMV

Die DüMV gilt für das Inverkehrbringen von Düngemitteln, die nicht als EG- bzw. EU-Düngemittel bezeichnet sind. Zudem enthält sie Schadstoffgrenzwerte auf die in der AbfKlärV hinsichtlich der bodenbezogenen Klärschlammverwertung verwiesen wird. Diese Schadstoffgrenzwerte sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst. Für Kupfer gilt gemäß § 8 der AbfKlärV zusätzlich der Grenzwert nach Anlage 1 Abschnitt 4.1 Nummer 4.1.1 Spalte 6 Absatz 2 der DüMV in Höhe von 900 mg/kg TM [32, S. 54]. Für Zink gilt nach Abschnitt 4.1 Nummer 4.1.1 Spalte 6 Absatz 2 der DüMV ein Grenzwert in Höhe von 5.000 mg/kg TM, welcher über dem Grenzwert der AbfKlärV (vgl. Tabelle 2.2) liegt und somit für Düngemittel aus Klärschlammasche relevant ist. Für die direkte bodenbezogene Verwertung von Klärschlamm ist abweichend der Grenzwert der AbfKlärV für Zink zu beachten. Neben den einzuhaltenden Grenzwerten sind in der DüMV zudem Kennzeichnungsgrenzwerte angegeben. Diese sind für die Schadstoffe mit Grenzwerten ebenfalls in Tabelle 2.3 angegeben.

Für Phosphatdünger aus Klärschlammasche gilt ein Mindestgehalt von 10 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [32, S. 28]. Zusätzlich ist eine Korngrößenverteilung im Bereich > 0,1 mm und < 0,63 mm vorgegeben. Die einzuhaltenden Siebdurchgänge bei Maschenweiten von 0,63 mm (95 %), 0,16 mm (90 %), 0,1 mm (0,2 %), 0,05 mm

(0,05 %) sowie 0,01 mm (0,005 %) sind in der DüMV definiert [32, S. 71]. Das Düngemittel muss mindestens 2,5 % wasserlösliches Phosphat, 5 % neutral-ammonicitrat- und wasserlösliches Phosphat sowie 2 % ausschließlich mineralsäurelösliches Phosphat enthalten [32, S. 70]. Weiterhin dürfen nach Formulierung in der aktuell ausliegenden DüMV für die Herstellung von Phosphatdüngern aus Klärschlammasche nur Klärschlämme zur thermischen Verwertung genutzt werden, die für eine bodenbezogene Verwertung gemäß AbfKlärV zulässig sind, also die Grenzwerte nach Tabelle 2.2 und Tabelle 2.3 einhalten (Tabelle 7, Abschnitt 7.4.3 der DüMV) [32, S. 84]. Da durch diese Regelung eine nicht unerhebliche Menge Klärschlamm von der Phosphorrückgewinnung ausgeschlossen werden könnte, ist von einer Anpassung der Formulierung in der Verordnung auszugehen. Auch für die in der DüMV vorgegebenen Phosphorlöslichkeiten ist eine Überarbeitung zu erwarten, da insbesondere die vorgegebene Löslichkeit in Wasser hinsichtlich der Aussagekraft bezüglich der Pflanzenverfügbarkeit umstritten ist [33, S. 7–8].

Tabelle 2.3: Schadstoffgrenzwerte der DüMV [32, S. 66–67].

Nr.	Stoffbezeichnung	Kennzeichnungsgrenzwert in mg/kg TM	Grenzwert in mg/kg TM
1.4.1	Arsen	20	40
1.4.2	Blei	100	150
1.4.3	Cadmium (ab 5 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	1 (20 mg/kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	1,5 (50 mg/kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
1.4.4	Chrom (gesamt)	300	-
1.4.5	Chrom (Cr VI)	1,2	2
1.4.6	Nickel	40	80
1.4.7	Quecksilber	0,5	1,0
1.4.8	Thallium	0,5	1,0
1.4.9	PFT	0,05	0,1
1.4.10	PCCD und dl-PCB	-	0,00003
4.1.1	Kupfer	500	900
4.1.1	Zink	1.000	5.000

Neben Phosphatdüngern ist der Einsatz von Klärschlammaschen auch für die Herstellung von Mischdüngern, insbesondere PK-Düngern, möglich. In fester Form wird für PK-Dünger in der DüMV ein Mindestgehalt von 5 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sowie 5 % K<sub>2</sub>O vorgeschrieben. Bei ausschließlicher Verwendung von Aschen gelten niedrigere Mindestgehalte in Höhe von 2 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 3 % K<sub>2</sub>O. Hinsichtlich der Phosphat-Löslichkeit gelten die gleichen Anforderungen wie für Phosphatdünger. Die Angabe des Mindestgehaltes an K<sub>2</sub>O bezieht sich auf wasserlösliches K<sub>2</sub>O. Für die Verwendung von Klärschlammaschen als PK-Dünger gilt wie für Phosphatdünger die Voraussetzung der Einhaltung der Anforderungen der AbfKlärV des in der thermischen Behandlung eingesetzten Klärschlammes. Weiterhin muss eine Granulierung der Aschen erfolgen. [32, S. 47]

Alternativ zum Inverkehrbringen von Düngemitteln gemäß der deutschen DüMV ist dies auch gemäß EU-DüPV (Verordnung (EU) 2019/1009) möglich. Diese gilt seit dem 16.07.2022 und hebt die bisher geltende Verordnung über Düngemittel (EU) 2003/2003 auf. Gemäß EU-DüPV gelten für anorganische Makronährstoff-Düngemittel die in Tabelle 2.4 aufgezeigten Grenzwerte [34, S. 8]. Weiterhin gibt die

EU-DüPV für die Bezeichnung als mineralisches Düngemittel vor, dass weniger als 1 % organischer Kohlenstoff enthalten sind. Zusätzlich muss für die Deklaration von Phosphor als Nährstoff, dieser zu mindestens 40 % wasserlöslich oder zu 75 % in Neutral-Ammoncitrat löslich sein [34, S. 34]. Abweichend zur DüMV sind die Phosphorlöslichkeiten auf den Elementgehalt von Phosphor und nicht auf  $P_2O_5$  bezogen. Unabhängig von der Einhaltung der Grenzwerte und Anforderungen der EU-DüPV können Düngemittel in Deutschland nach den Anforderungen der DüMV in Verkehr gebracht werden.

Tabelle 2.4: Schadstoffgrenzwerte der EU-DüPV für anorganische Makronährstoff-Düngemittel [34, S. 8].

Nr.	Stoffbezeichnung	Grenzwert in mg/kg TM
1	Arsen	40
2	Blei	120
3	Cadmium (ab 5 % $P_2O_5$ )	3 (60 mg/kg $P_2O_5$ )
4	Chrom (Cr VI)	2
5	Nickel	100
6	Quecksilber	1,0
7	Biuret ( $C_2H_5N_3O_2$ )	12
8	Perchlorat ( $ClO_4^-$ )	50
9	Kupfer	600
10	Zink	1.500

### 2.3.3 17. BImSchV

Die in der 17. BImSchV definierten Emissionsgrenzwerte sichern eine umweltverträgliche thermische Behandlung von Abfällen, die in ihrer Zusammensetzung sehr heterogen und vielfältig sein können. Die in Tabelle 2.5 aufgeführten Emissionsgrenzwerte nach § 8 der Verordnung müssen von Klärschlamm-Monoverbrennungsanlagen und MVA eingehalten werden. Sie gelten auch für Kohlekraftwerke, sofern mehr als 25 % der Feuerungswärmeleistung auf Abfälle zurückzuführen sind. Nach § 6 der 17. BImSchV ist zudem eine Mindesttemperatur von 850 °C für die Verbrennungsgase nach der letzten Verbrennungsluftzuführung, bei einer Mindestverweilzeit von 2 s, jederzeit einzuhalten [35, S. 8]. Allerdings sind Ausnahmegenehmigung für niedrigere Mindesttemperaturen oder Mindestverweilzeiten nach § 6 Absatz 6 der Verordnung möglich, sofern die sonstigen Anforderungen eingehalten werden und die entstehenden Abfälle (Verbrennungs- und Rauchgasreinigungsrückstände) keine höheren Gehalte an organischen Schadstoffen aufweisen als unter Einhaltung der Bedingungen [35, S. 8–9].

Durch Integration des thermochemischen Phosphor-Recyclings in die Klärschlammverbrennung dürfen keine nachteiligen Auswirkungen auf die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte entstehen. Dies ist insbesondere beim Einsatz von Additiven zu beachten. Je nach Bestandteilen, z. B. Chlor, müssen geeignete Minderungsmaßnahmen für die bei der Verbrennung resultierenden Emissionen (z. B. Chlorwasserstoff) vorgesehen werden.

Tabelle 2.5: Emissionsgrenzwerte nach 17. BImSchV. Bezugszustand ist trockenes Abgas im Normzustand bei 11 % Bezugssauerstoffgehalt. Angaben in Klammern gelten für Abfallverbrennungsanlagen mit einer Feuerungs-wärmeleistung von weniger als 50 MW. [35, S. 9–11]

Parameter	Einheit	Jahresmittel	Tagesmittel	Halbstundenmittel
Kontinuierliche Messung				
Gesamtstaub	mg/m <sup>3</sup>	-	5 (10)	20
Gesamter organischer Kohlenstoff	mg/m <sup>3</sup>	-	10	20
Kohlenmonoxid	mg/m <sup>3</sup>	-	50	100
Chlorwasserstoff	mg/m <sup>3</sup>	-	10	60
Fluorwasserstoff	mg/m <sup>3</sup>	-	1	4
Schwefeldioxid	mg/m <sup>3</sup>	-	50	200
Stickoxide	mg/m <sup>3</sup>	100	150 (200)	400
Quecksilber	mg/m <sup>3</sup>	0,01	0,03	0,05
Ammoniak	mg/m <sup>3</sup>	-	10	15
Messung durch diskontinuierliche Probenahme				
Σ Cd + Tl	mg/m <sup>3</sup>		0,05	
Σ Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn	mg/m <sup>3</sup>		0,5	
Σ As, B(a)P, Cd, Co, Cr	mg/m <sup>3</sup>		0,05	
Σ PCDD, PCDF, di-PCB (WHO-TEF 2005)	ng/m <sup>3</sup>		0,1	

## 2.4 Thermische Verwertung

Die Prozesse zur thermischen Verwertung von Klärschlamm sind die gleichen wie für andere Brennstoffe [36, S. 8]. Ziel ist einerseits die Umwandlung der chemisch gespeicherten Energie in Wärme oder andere Energieträger, um diese für nachfolgende Prozesse oder Anwendungen nutzbar zu machen. Andererseits ist das Ziel der Abfallverbrennung und somit auch der Klärschlammverbrennung, durch thermochemische Zersetzung bzw. Oxidation organische Gifte, Schadstoffe, Krankheitserreger und andere schädliche oder unerwünschte Bestandteile zu eliminieren. Nicht eliminierbare oder bei der thermischen Behandlung entstehende Schadstoffe werden in einer Schadstoffenke, den Rauchgasreinigungsrückständen, aufkonzentriert. Die Ausschleusung von Schadstoffen aus Stoffkreisläufen über Schadstoffsinken sind unverzichtbarer Bestandteil jeder Abfall- und Kreislaufwirtschaft. [36, S. 3]

### 2.4.1 Grundlagen der thermochemischen Konversion

Während der Aufheizphase findet zunächst die Trocknung statt. Die anschließende thermochemische Konversion lässt sich in die Pyrolyse, Vergasung und Verbrennung einteilen. Die wichtigsten Parameter zur Klassifizierung dieser Prozesse sind die Temperatur und die Luftzahl  $\lambda$ . Die Luftzahl  $\lambda$  ist als das Verhältnis zwischen der in einem Prozess eingesetzten Luftmasse zu der stöchiometrischen Luftmasse, die theoretisch für die vollständige Oxidation des Brennstoffes erforderlich ist, definiert. Anhand der Luftzahl  $\lambda$  lassen sich die einzelnen Konversionsschritte bzw. -prozesse voneinander unterscheiden. Die Pyrolyse findet unter Ausschluss von Sauerstoff bei  $\lambda = 0$  statt. Bei der Vergasung werden Luftzahlen von  $\lambda = 0,2 - 0,5$  eingestellt. Neben Luft werden als Vergasungsmedium auch

Wasserdampf oder  $\text{CO}_2$  eingesetzt. Für eine vollständige Verbrennung muss  $\lambda \geq 1$  gelten. Die einzelnen Konversionsprozesse werden einerseits einzeln als alleinstehende Verfahren angewandt, andererseits werden die jeweils vorgelagerten Schritte durchlaufen. Bei der Verbrennung von Feststoffen finden also schrittweise Trocknungsreaktionen, die pyrolytische Zersetzung, Vergasungsreaktionen und die eigentliche Verbrennung statt. Einen Überblick über die einzelnen Konversionsprozesse gibt Abbildung 2.3 am Beispiel eines Brennstoffpartikels. [36, S. 8–10]

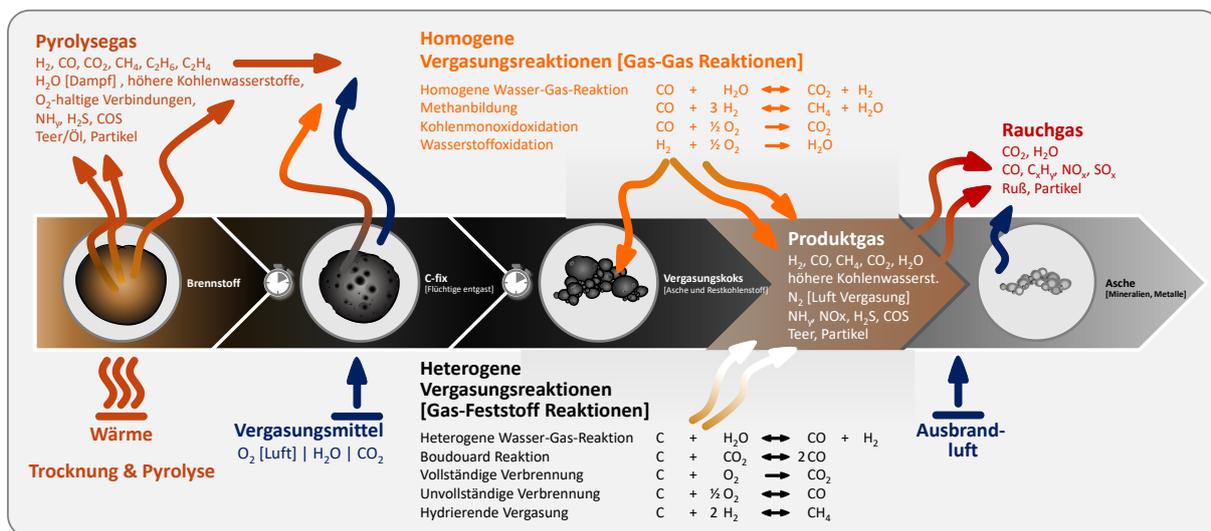


Abbildung 2.3: Überblick über die grundlegenden thermochemischen Umwandlungsprozesse (Stickstoff in der Luft wird aufgrund seines inerten Charakters nicht berücksichtigt). Quelle: Peter Quicker [36, S. 11]

Durch die Zugabe eines Vergasungsmittels im Prozess finden sowohl homogene als auch heterogene Vergasungsreaktionen statt. Die wichtigsten Reaktionen sind in Abbildung 2.3 aufgeführt. Diese Reaktionen verlaufen teilweise endotherm und teilweise exotherm. Bei der Pyrolyse und Vergasung entsteht ein brennbares Gas, das sich aus diversen Verbindungen zusammensetzt (siehe Abbildung 2.3). Die heterogenen Vergasungsreaktionen sind nicht ausreichend, um eine vollständige Oxidation des Feststoffes zu erreichen. Entsprechend fällt im Prozess ein fester kohlenstoffhaltiger Rückstand an. [36, S. 10]

Die Zugabe von Luft im überstöchiometrischen Verhältnis ( $\lambda > 1$ ) ermöglicht zum einen die vollständige Oxidation der brennbaren Gasbestandteile, wobei geringe Restkonzentrationen an Kohlenmonoxid im Abgas technischer Prozesse nicht vollständig vermeidbar sind ( $< 50 \text{ mg/m}^3$  gemäß 17. BImSchV, vgl. Kapitel 2.3.3). Zum anderen wird durch die Verbrennung, im Gegensatz zur Pyrolyse und Vergasung, die vollständige Inertisierung des Feststoffes zu Asche ermöglicht. Weiterhin entsteht bei der Verbrennung Rauchgas, welches überwiegend aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und je nach eingesetztem Brennstoff aus organischen und anorganischen Schadstoffen wie z. B.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  zusammengesetzt ist. Diese Komponenten müssen zur Einhaltung von Emissionsgrenzwerten durch primäre Maßnahmen oder in einer nachgeschalteten Rauchgasreinigung zwingend gemindert werden. Die bei der Verbrennung ablaufenden thermochemischen Reaktionen sind exotherm, sodass im Prozess Wärme freigesetzt wird und diese für weitere Anwendungen, z. B. über einen Wasser-Dampf-Kreislauf, nutzbar gemacht werden kann. Unter Berücksichtigung der vorgeschalteten Trocknung, Pyrolyse und

Vergasung, ist die freigesetzte Wärme insbesondere vom Heizwert des eingesetzten Brennstoffes abhängig. [36, S. 10]

## 2.4.2 Klärschlammverbrennung

Durch die Einschränkungen der Klärschlammverwertung in der Landwirtschaft und im Landschaftsbau aufgrund des zunehmenden Fokus auf Hygienisierung und Bodenschutz sowie der zukünftigen Vorgaben der novellierten AbfklärV (siehe Kapitel 2.3.1) wird die Relevanz der thermischen Klärschlammbehandlung weiter gesteigert. Nur die thermische Zersetzung und Oxidation von organischen Substanzen und Schadstoffen bei hohen Temperaturen bietet unter Einhaltung der emissionsrechtlichen Vorgaben eine umweltgerechte Verwertung für Klärschlamm [27, S. 1]. Gleichzeitig steht die thermische Verwertung der Rückgewinnung von Nährstoffen, insbesondere von Phosphor, nicht entgegen (vgl. Kapitel 2.5). Der Großteil des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors verbleibt bei der thermischen Behandlung im Feststoff und wird somit in der anfallenden Klärschlammmasche aufkonzentriert [37, S. 2]. Neben Phosphor reichern sich bei der Klärschlammverbrennung weitere Nährstoffe wie z. B. Magnesium, Kalium und Calcium aber auch Schwermetalle, insbesondere Blei, Nickel, Chrom, Kupfer und Zink, in der Klärschlammmasche an. Andere Schwermetalle wie Cadmium, Quecksilber und Thallium werden bei hohen Verbrennungstemperaturen überwiegend in die Gasphase überführt und müssen somit in der Rauchgasreinigung abgeschieden werden [38, S. 5]. Vor der Nutzung der Klärschlammmasche als Düngemittel oder Ausgangsstoff für die Düngemittelherstellung ist folglich eine Reduktion der Schwermetallgehalte erforderlich [39, S. 96].

Das weltweit am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Klärschlammverbrennung ist die stationäre Wirbelschicht. Auch in Deutschland hat sich diese Technik zur großtechnischen Behandlung von Klärschlamm etabliert [27, S. 11]. Daher wird im überwiegenden Teil der Vielzahl aktueller Planungen zum Neubau von Klärschlammverbrennungsanlagen in Deutschland (vgl. Kapitel 2.3.1) ebenfalls die stationäre Wirbelschicht als bevorzugtes Verbrennungsverfahren gewählt.

### Vorbehandlung

Entwässerter Klärschlamm ist aufgrund seines hohen Wassergehaltes und im Vergleich zu anderen Brennstoffen niedrigen Heizwertes für eine selbstgängige Verbrennung ohne Vorbehandlung nicht geeignet. Nach der mechanischen Entwässerung auf der Kläranlage werden TR-Gehalte von 20-30 % erreicht, maximal sind auch bis zu 40 % möglich [12, S. 36]. Daher erfolgt vor der Verbrennung zunächst die Trocknung, wofür verschiedene Verfahrensvarianten eingesetzt werden. Diese lassen sich durch die Art der Wärmeübertragung in Kontaktrockner (Scheiben-, Dünnschicht- und Schneckenrockner), Konvektionstrockner (Trommel-, Wirbelschicht- und Bandrockner) oder Strahlungstrockner (Solartrockner) einteilen [40]. Weiterhin wird zwischen der Hochtemperaturtrocknung, bei der der Klärschlamm auf über 100 °C erwärmt wird, sowie der Mitteltemperatur- (50-100 °C) und Niedertemperaturtrocknung (< 50 °C) unterschieden. Als Wärmeträger werden Wasser, Dampf, Wärmeträgeröle, Heiß- bzw. Rauchgas und Sonnenstrahlung eingesetzt [27, S. 10]. Je nach Verfügbarkeit von (Ab-)Wärmequellen sowie dem Platzangebot und insbesondere der Gestaltung des

weiteren Behandlungsweges können die Zielwassergehalte sehr unterschiedlich sein [40, S. 65]. Allgemein wird zwischen Teiltrocknung (40-90 % TR-Gehalt) und Volltrocknung ( $\geq 90$  % TR-Gehalt) unterschieden [40, S. 65]. Während der Trocknung und der damit verbundenen Strukturänderung von Klärschlamm, die insbesondere im Bereich eines TR-Gehaltes von 45-65 % auftritt, wird die sogenannte Leimphase durchlaufen [40; 41, S. 931]. In dieser Phase wird der Klärschlamm hochviskos, klebrig und zäh. Bei der thermischen Trocknung von Klärschlamm muss dies zwingend berücksichtigt werden. Mechanische Beanspruchungen führen in diesem Bereich zu Betriebsproblemen. Zur Vermeidung des Durchlaufens der Leimphase können bei der Klärschlamm-trocknung Rückmischsysteme eingesetzt werden, bei denen entwässertes Klärschlamm mit bereits getrocknetem Material vermischt wird. Mit abnehmendem Wassergehalt erhöht sich der Heizwert und es findet eine Änderung der Konsistenz hin zu Granulat statt, sodass sich der getrocknete Klärschlamm als Ausgangsmaterial für die thermische Verwertung eignet.

Eine autotherme Verbrennung des Klärschlammes, also eine Verbrennung ohne äußere Wärme- bzw. Energiezufuhr, ist in der stationären Wirbelschicht ab Heizwerten von 4,5 MJ/kg möglich. Dieser Heizwert wird durch eine vorgeschaltete Trocknung auf TR-Gehalte von 40-55 % erreicht [42, S. 910]. Die Verbrennung von Klärschlämmen mit niedrigeren TR-Gehalten und Heizwerten ist durch Einbringung zusätzlicher Energie in den Feuerraum möglich. Dazu werden entweder Stützbrennstoffe eingesetzt oder die Verbrennungsluft vorgewärmt. Mit Luftvorwärmung aus der Verbrennung ist ein autothermer Betrieb auch bei Heizwerten von ca. 4,0-4,2 MJ/kg möglich [36, S. 26].

### **Stationäre Wirbelschicht**

Der Aufbau einer stationären Wirbelschicht ist schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt. Die Hauptkomponente ist eine feuerfest ausgemauerte Brennkammer mit einem Düsenboden. Als Varianten wird zwischen geschlossenen und offenen Düsenböden unterschieden. Geschlossene Düsenböden bestehen entweder aus Feuerfestausmauerung oder wärmebeständigem Stahl und sind mit einer Vielzahl von metallischen Luftdüsen versehen. Die Düsenöffnungen haben einen Durchmesser von 0,5 bis 1 mm. Offene Düsenböden bestehen aus Verbrennungsluft-führenden Rohren mit aufgesetzten Düsen. Die offene Konstruktion ermöglicht die Ausschleusung von Störstoffen aus dem Feuerraum im Betrieb der Anlage. [27, S. 11–12; 43, S. 18–19]

Die durch die Düsenöffnungen einströmende Primärluft fluidisiert eine Sandschicht, welche das Wirbelbett oberhalb des Düsenbodens bildet. Zur Erwärmung des Wirbelbetts wird während der Anfahrphase mit einem Öl- oder Gasbrenner die benötigte Energie bereitgestellt. Nach Erreichen der Betriebstemperatur wird der Klärschlamm in das Wirbelbett zugegeben. Das Brennstoff-Sand-Verhältnis in der Wirbelschicht beträgt 1 zu 99 bis 3 zu 97 Vol.-%. [27, S. 13]

Bei der Wirbelschichtfeuerung wird zwischen drei Beschickungsvarianten unterschieden. Mit dem Wurfbeschicker wird der Klärschlamm seitlich in den Ofen eingebracht und gleichmäßig über die Oberfläche des Wirbelbetts verteilt. Bei der zweiten Variante wird der Klärschlamm durch Öffnungen in der Ofendecke direkt auf das Wirbelbett gegeben. Die dritte Variante ist die Zuführung von Klärschlamm über Lanzen auf Höhe des Wirbelbetts mittels Dickstoffpumpen. [27, S. 12]

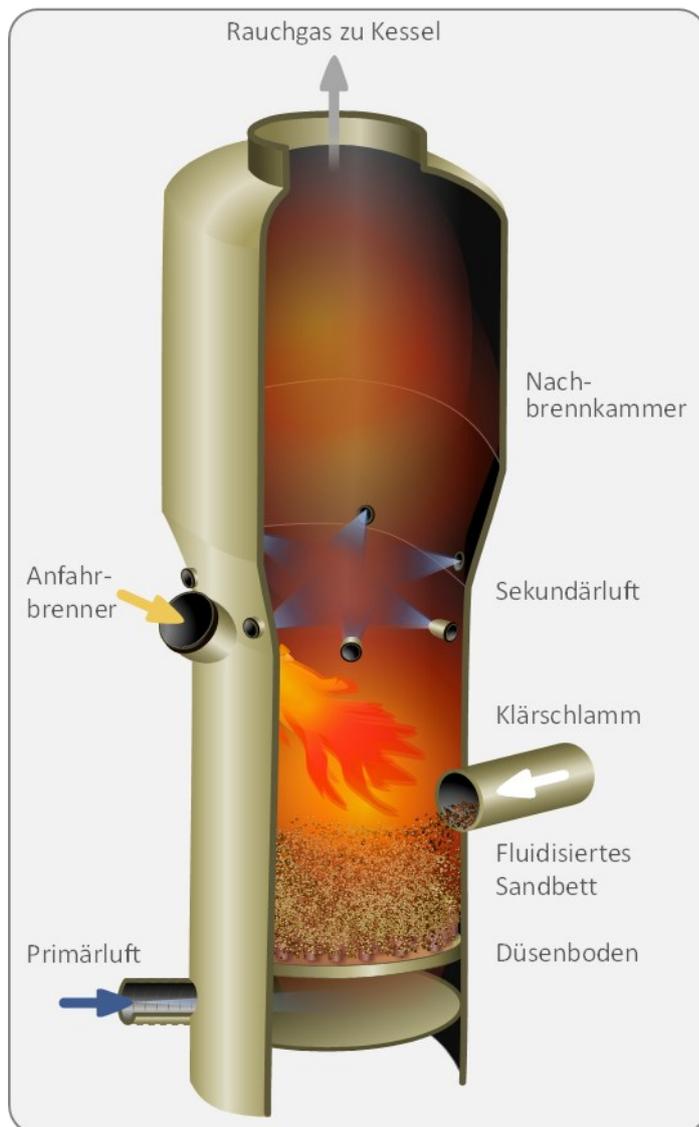


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer stationären Wirbelschichtverbrennung. Quelle: Peter Quicker [36, S. 27]

Die Luftzugabe im Wirbelbett als erste Stufe der Verbrennung erfolgt leicht unterstöchiometrisch. Durch Rezirkulation von Rauchgas kann der Sauerstoffgehalt im Wirbelbett unter Aufrechterhaltung des erforderlichen Volumenstroms zur Fluidisierung abgesenkt. Klärschlamm und Klärschlamm-Asche werden durch Verwirbelung und Reibung mit dem Wirbelbettsand zerkleinert. Bei entsprechend geringer Korngröße wird die Klärschlamm-Asche in die Nachbrennkammer ausgetragen. In dieser findet die vollständige Oxidation brennbarer Gaskomponenten unter Zugabe von Sekundärluft statt. Anschließend strömen Flugasche und Abgase aus dem Ofen zu den Wärmeübertragern, der Ascheabtrennung und der weitergehenden Abgasreinigung. [27, S. 13]

Aufgrund des hohen Aschegehalts von Klärschlamm ist zwingend zu berücksichtigen, dass die niedrigen Ascheschmelztemperaturen bei der Klärschlammverbrennung zu Versinterungen, Agglomeration und Verschlackung führen können [44, S. 89]. Die Bildung geschmolzener Ascheagglomerate resultiert wiederum in betriebsbedingten Problemen in den Verbrennungsanlagen [44, S. 89]. Beim Einsatz von Bettmaterialien, wie z. B. Sand in der stationären Wirbelschicht, kann die Agglomeratbildung bis hin

zur Defluidisierung der Wirbelschicht führen. Klärschlammverbrennungsanlagen werden zur Vermeidung von Versinterungen der Asche daher im Temperaturbereichs  $< 850\text{--}950\text{ °C}$  betrieben [27, S. 11]. Nach der letzten Verbrennungsluftzugabe – der Sekundärluft – muss eine Temperatur von  $850\text{ °C}$  für eine Gasverweilzeit von mindestens zwei Sekunden überschritten werden, um die Anforderungen der 17. BImSchV einzuhalten. Die Verbrennung in Wirbelschichtöfen ist aufgrund der gestuften Luftzufuhr mit niedrigen Luftzahlen von  $\lambda = 1,1 - 1,2$  möglich. [27, S. 13]

### **Sonstige Verfahren**

Weitere Verfahren, die zur Monoverbrennung von Klärschlamm eingesetzt werden, sind das Drehrohr, die Rostfeuerung, der Etagenofen, der Etagenwirbler und die Staubfeuerung. Diese Verfahren haben aufgrund unterschiedlicher Nachteile gegenüber der stationären Wirbelschicht zum aktuellen Zeitpunkt nur geringe Marktanteile [27, S. 31]. Die Mitverbrennung von Klärschlamm in Kohlekraftwerken erfolgt sowohl in Anlagen, die primär der Stromerzeugung dienen und als Staubfeuerung ausgeführt sind, als auch in Veredelungs- bzw. Heizkraftwerken, in denen zirkulierende Wirbelschichten oder Rostfeuerungen als Verbrennungsverfahren eingesetzt werden [27, S. 23; 45, S. 37]. In MVA erfolgt die Mitverbrennung überwiegend in Anlagen mit Rostfeuerung sowie vereinzelt mit Wirbelschichtfeuerung [27, S. 23]. In Zementwerken wird Klärschlamm im Drehrohr, durch Zugabe über den Ofeneinlauf oder im Hauptbrenner, oder im Kalzinator mitverbrannt [27, S. 24]. Neben der Mono- und Mitverbrennung werden für die thermische Klärschlammbehandlung zudem alternative Verfahren wie die Pyrolyse, Vergasung und hydrothermale Karbonisierung (HTC) eingesetzt. Diese Verfahren unterscheiden sich von Verbrennungsverfahren insbesondere dadurch, dass keine vollständige Oxidation der organischen Bestandteile erfolgt und somit ein kohlenstoffhaltiger Rückstand als Feststoff und je nach Verfahren (teilweise kondensierbare) Gase mit brennbaren Bestandteilen erzeugt werden (siehe Kapitel 2.4.1) [46, S. 129]. Da die in diesem Absatz genannten Verfahren für den Fokus der vorliegenden Arbeit nicht relevant sind, wird auf eine detaillierte Darstellung verzichtet und auf die angegebene Literatur verwiesen. Einen Spezialfall eines Vergasungsverfahrens stellt die Schmelzvergasung dar, die teilweise auch als metallurgisches Verfahren bezeichnet wird. Da diese Verfahren speziell auf die Rückgewinnung des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors abzielt, werden sie in Kapitel 2.5.2 vorgestellt.

### **2.4.3 Emissionsminderung und Abgasreinigung**

Im Vergleich zu anderen Brennstoffen besteht ein wesentlicher Unterschied für Klärschlamm im sehr hohen Aschegehalt von  $30\text{--}50\%$  bezogen auf die TM [14, S. 13]. Die hohen Aschegehalte erfordern eine effektive Staubabscheidung in der Rauchgasreinigung. Zum Zwecke der Phosphorrückgewinnung, aber auch zum Schutz nachfolgender Apparate und Verfahrensstufen, erfolgt die Staubabscheidung an Klärschlammverbrennungsanlagen daher als erste Reinigungsstufe hinter dem Kessel. In der Regel werden Elektroabscheider oder Zyklone eingesetzt, die in der Lage sind große Staubfrachten abzuscheiden [47, S. 694].

Bei der Klärschlammverbrennung wird  $\text{NO}_x$  überwiegend aus dem im Klärschlamm gebundenen Stickstoff gebildet (Brennstoff- $\text{NO}_x$ ). Thermisches  $\text{NO}_x$  und Promptes  $\text{NO}_x$  werden erst bei

Temperaturen über 1.000 °C vermehrt gebildet und spielen bei der Klärschlammverbrennung daher eine untergeordnete Rolle [48, S. 706]. Durch die Einstellung niedriger Verbrennungstemperaturen und die gestufte Luftzugabe in Klärschlammverbrennungsanlagen können so, zum Teil ohne sekundäre Minderungsmaßnahmen, die Grenzwerte für Stickoxide eingehalten werden [47, S. 695]. Allerdings kann aus den, im Vergleich zu anderen Verbrennungsanlagen, niedrigen Verbrennungstemperaturen eine erhöhte Lachgasbildungen resultieren. Die Emissionen von Lachgas rücken zunehmend in den öffentlichen Fokus. In Klärschlammverbrennungsanlagen wurden in der Vergangenheit bereits Lachgasemissionen von bis zu 800 mg/m<sup>3</sup> gemessen, während Vergleichsmessungen in einer Müllverbrennungsanlage Maximalwerte von 15 mg/m<sup>3</sup> aufzeigten [49, S. 65]. Lachgas hat eine im Vergleich zu CO<sub>2</sub> 300-fach stärkere Treibhausgaswirkung [50, S. 183]. Aus Klimaschutzgründen gilt es daher Lachgasemissionen weitestgehend zu vermeiden. In den Schlussfolgerungen des EU-Parlaments zu den BVT zur Abfallbehandlung vom 12.11.2019 wurde erstmals die Messung von Lachgas für Verbrennungsanlagen (Abfallverbrennung im Wirbelschichtofen, Abfallverbrennung bei Verwendung einer SNCR mit Harnstoff) festgehalten [51, S. 64]. Eine Überführung dieser Schlussfolgerungen in nationales Recht (17. BImSchV), wird auch in Deutschland künftig in Reglementierungen für Lachgasemissionen münden [50, S. 184]. Zur sicheren Einhaltung der NO<sub>x</sub>-Grenzwerte werden in Zukunft vermehrt, aber auch aktuell bereits SNCR- oder SCR-Verfahren eingesetzt [47, S. 695].

Im Vergleich zu anderen Brennstoffen ist bei Klärschlamm der deutlich höhere Schwefelgehalt hervorzuheben. Resultierend daraus muss die Rauchgasreinigung von Klärschlammverbrennungsanlagen auf die Minderung hoher SO<sub>2</sub>-Konzentrationen von > 2.000–5.000 mg/m<sup>3</sup> ausgelegt werden. Aufgrund der erforderlichen hohen Abscheideleistung zur Einhaltung des Grenzwertes der 17. BImSchV (50 mg/m<sup>3</sup>) werden einerseits nasse Verfahren mit Zugabe von Natronlauge (NaOH) oder gelöschtem Kalk angewandt [47, S. 694]. Beide Chemikalien erlauben eine zuverlässige Abscheidung der SO<sub>2</sub>-Emissionen auch bei hohen Rauchgasbelastungen. In neueren und insbesondere auch in kleineren bzw. dezentralen Verbrennungsanlagen werden zur SO<sub>2</sub> Minderung andererseits auch trockene bzw. konditioniert trockene Verfahren eingesetzt. Als Additiv wird hierbei Natriumhydrogencarbonat (NaHCO<sub>3</sub>) oder Kalkhydrat (Ca(OH)<sub>2</sub>) eingesetzt, womit ebenfalls hohe Abscheidungen von SO<sub>2</sub> möglich sind [52, S. 267]. Aufgrund der teilweise geringen Chlorgehalte von Klärschlamm muss bei konditioniert trockenen Verfahren mit dem Einsatz von Ca(OH)<sub>2</sub> die Abscheideeffizienz im Anlagenbetrieb teilweise mit zusätzlichen Verfahrensstufen sichergestellt werden. Die Effizienz der Abscheidung von SO<sub>2</sub> ist bei diesem Verfahren vermutlich auf das Zwischenprodukt Ca(OH)Cl angewiesen, welches ohne die ausreichende Anwesenheit von HCl im Rauchgas nicht gebildet werden kann. [27, S. 19–20; 43, S. 32]

Bei der Verbrennung von Klärschlamm ist die zuverlässige Abscheidung von Schwermetallen, insbesondere von Quecksilber, von großer Bedeutung. Dies kann prinzipiell durch Zugabe von Aktivkohle oder Herdofenkoks in der Abgasreinigung erreicht werden. Dabei ist zu beachten, dass Quecksilber in Rauchgasen metallisch als Hg<sup>0</sup> und als Salz Hg<sup>2+</sup> auftreten kann. Entscheidend für die Art des Auftretens ist u. a. die Rohgaszusammensetzung. Das Vorhandensein von Chlor im Gas bedeutet, dass Quecksilber bevorzugt als Salz vorliegt (Bildung von HgCl<sub>2</sub>). Dieses Hg<sup>2+</sup> hat deutlich bessere Adsorptionseigenschaften als metallisches Quecksilber. Aufgrund der bereits beschriebenen geringen

Chlorkonzentrationen im Rauchgas der Klärschlammverbrennung liegt Quecksilber jedoch überwiegend als  $Hg^0$  vor und hat damit schlechte Adsorptionseigenschaften [53, S. 7]. Der Einsatz von Komplexbildnern im Wäscher, speziell imprägnierter (schwefeldotierter) Aktivkohlen oder Festbettadsorbern ist daher teilweise erforderlich. [27, S. 20]

## 2.5 Phosphorrückgewinnung

Für die Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasser- und Klärschlammbehandlungspfad sind verschiedene Verfahrensansätze möglich, die sich anhand der zu durchlaufenden Prozesskette in verschiedene Kategorien einteilen lassen. Die Phosphorrückgewinnung erfolgt aus

- Prozesswasser,
- Faulschlamm,
- entwässertem Klärschlamm,
- oder Klärschlammasche.

Tabelle 2.6: Einteilung verschiedener Phosphorrückgewinnungsverfahren [54, S. 7; 55, S. 25–27].

P-Rückgewinnung auf der Kläranlage (Wasserrecht)		P-Rückgewinnung aus Klärschlamm(asche) (Abfallrecht)	
Prozesswasser	Faulschlamm	Klärschlamm	Klärschlammasche
Fällung/Kristallisation			
Pearl	AirPrex		
P-RoC	Struvex		
ePhos	Gifhorner Verf.		
Phosphorgreen	ExtraPhos		
Struvia	NuReSys		
Phospaq	EloPhos		
Crystallactor		nasschemisch	
	MSE-Verf.		Ash2Phos
	Stuttgarter Verf.		LEACH-Phos
			TetraPhos
			Phos4Life
			Parforce
			PHOS4Green/Seraplant
thermochemisch/(metallurgisch)			
		Verbrennung <sup>1</sup>	AshDec
		EuPhoRe	(RecoPhos)
		P-Xtract	
		(Mephrec)	

<sup>1</sup>: Direkter Einsatz der anfallenden Klärschlammasche als Düngemittel gemäß DüMV.

Verfahrenstechnisch lassen sich die Ansätze in die direkte Fällung und Kristallisation von Phosphor sowie in nasschemische und thermochemische Prozesse einteilen. Da in der AbfKlärV neben einer

Mindestrückgewinnungsquote und dem Schwellenwert von 20 g/kg TM Phosphor keine weiteren Vorgaben für die einzusetzenden Verfahren getroffen werden, stehen aktuell eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren bzw. Verfahrensansätze zur Diskussion [1, S. 12; 56, S. 1729]. Die Phosphorrückgewinnungsquote ist insbesondere vom behandelten Stoffstrom abhängig. Da die Phosphorkonzentration vom Stoffstrom Abwasser (< 0,001 %) über Faulschlamm (ca. 1 %) und entwässerten Klärschlamm (ca. 2–5 %, bezogen auf TM) bis zu Klärschlammasche (5–10 %) ansteigt, versprechen Verfahren, die Phosphor aus Klärschlammaschen gewinnen, die höchsten Rückgewinnungsquoten [37, S. 388; 55, S. 15; 57, S. 3]. Weiterhin lassen sich die verschiedenen Ansätze in Verfahren einteilen, die auf der Kläranlage umgesetzt werden und somit in den Geltungsbereich des Wasserrechts fallen (Ablauf der Kläranlage, Prozesswasser, Faulschlamm) sowie in Verfahren, die eine Nachbehandlung des Klärschlammes innerhalb des Geltungsbereichs des Abfallrechts erfordern. Bei den letztgenannten Verfahren wird der Klärschlamm immer thermisch behandelt, entweder mit oder ohne zusätzliche Nachbehandlung der anfallenden Klärschlammasche. Eine Übersicht der verschiedenen Verfahrensansätze anhand der behandelten Stoffströme ist in Tabelle 2.6 dargestellt. Für die einzelnen Verfahrensansätze sind zudem Technologiebeispiele aufgeführt, welche aktuell bzw. in der Vergangenheit im Pilotmaßstab oder vereinzelt bereits großtechnisch umgesetzt wurden.

### **2.5.1 Einsatzstelle Prozesswasser und Faulschlamm**

Die Rückgewinnung von Phosphor aus Prozesswasser oder Faulschlamm wird maßgeblich von verschiedenen Einflussfaktoren wie z. B. der Abwasserzusammensetzung, der Art der Phosphorelimination, des Schlammalters, der Faulung und der Klärschlammmentwässerung beeinflusst. Insbesondere die Art der Phosphorelimination bestimmt die Menge und Bindungsform des in den Klärschlamm überführten Phosphors [55, S. 16].

Bei der biologischen Phosphorelimination wird Phosphat durch Mikroorganismen (Bakterien) aufgenommen. Ohne eine gezielte bzw. vermehrte Elimination werden so bereits ca. 30-35 % des im Abwasser enthaltenen Phosphors in den Klärschlamm überführt. Zur Erhöhung der biologischen Phosphorelimination werden wechselnde anaerobe und aerobe Zonen bei der Abwasserbehandlung etabliert, wodurch die Bakterien zur vermehrten Phosphataufnahme angeregt werden. Dadurch wird die Überführung des im Abwasser enthaltenen Phosphors in den Klärschlamm auf bis zu 80 % erhöht. Bei der chemischen Phosphorelimination werden Fällmittel wie Eisen- und Aluminiumsalze eingesetzt. Das Phosphat wird durch unterschiedliche Ad- und Absorptionsvorgänge im Feststoff eingebunden und so in den Klärschlamm überführt. Durch die chemische Phosphorelimination wird die Überführung des im Abwasser enthaltenen Phosphors in den Klärschlamm auf bis zu 90 % erhöht. An Kläranlagen werden die verschiedenen Verfahren zur Phosphorelimination auch miteinander kombiniert eingesetzt. Eine detaillierte Beschreibung der im Klärschlamm enthaltenen Phosphorverbindungen ist Kapitel 3.2.1 zu entnehmen. [55, S. 16–19]

### **Fällung und Kristallisation**

Die Fällung und Kristallisation von Phosphor ist sowohl aus der wässrigen Phase (Prozesswasser der Klärschlammwässerung) als auch aus der Schlammphase (Faulschlamm) möglich. Voraussetzung ist die Bildung von Orthophosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) durch Rücklösung des während der Abwasserbehandlung im Rohschlamm eingebundenen Phosphats, welches insbesondere nach einer biologischen Phosphorelimination entsteht. Durch die Anhebung des pH-Wertes z. B. mittels Luftstrippung oder Einsatz von Kalk oder Lauge in Verbindung mit der Zugabe von Salzen (Magnesiumsalz oder Calciumsalz) bildet sich Magnesium- oder Calciumammoniumphosphat (MAP/CAP). Die Abtrennung des MAP bzw. CAP vom Prozesswasser bzw. Faulschlamm erfolgt durch den Dichteunterschied. [55, S. 24–33; 58, S. 19–20]

Um Klärschlamm zukünftig durch Mitverbrennung in MVA oder Zementwerken entsorgen zu können, ist eine vorgeschaltete Phosphorrückgewinnung auf der Kläranlage zur Unterschreitung des Phosphorgehalts von 20 g P/kg TM Voraussetzung (siehe Kapitel 2.3.1). Verfahren zur Fällung und Kristallisation von Phosphor aus dem Prozesswasser erreichen Phosphorrückgewinnungsraten von ca. 15 % bezogen auf den Kläranlagenzulauf und sind somit für den Einsatz auf den meisten Kläranlagen nicht zur Unterschreitung des Schwellenwertes von 20 g P/kg TM geeignet [55, S. 28; 59, S. 25–30]. Bei der Fällung und Kristallisation von Phosphor aus Faulschlamm werden ohne gezielte Erhöhung der Phosphatrücklösung aus dem Faulschlamm ebenfalls nur geringe Phosphorrückgewinnungsraten erreicht. Zur gezielten Phosphatrücklösung werden neben nasschemischen Verfahren (siehe nächster Abschnitt) auch physikalische und biologische Verfahren (Hydrolyse und Versäuerung) eingesetzt. Diese Verfahren können die Phosphorrückgewinnungsraten auf bis zu 25 % erhöhen [59, S. 25–30]. Voraussetzung ist, dass auf der Kläranlage eine biologische Phosphorelimination eingesetzt wird. Bestehende Verfahren zur Fällung und Kristallisation von Phosphor aus Faulschlamm sind teilweise langjährig großtechnisch umgesetzt und erprobt, zielen aber primär auf die Verminderung von Betriebsproblemen wie das Vermeiden von Ablagerungen und Inkrustationen sowie die Verbesserung der Klärschlammwässerung ab. [55, S. 28]

### **Nasschemische Verfahren**

Beim nasschemischen Aufschluss wird sowohl biologisch als auch chemisch im Faulschlamm gebundener Phosphor durch eine pH-Wert-Absenkung mittels Säurezugabe in Lösung gebracht. Anschließend erfolgt die Fest-Flüssig-Trennung (Entwässerung). Der in das Prozesswasser überführte Phosphor wird anschließend über pH-Wert-Anhebung sowie Fällung oder Kristallisation zurückgewonnen. Bei der pH-Wert-Absenkung können auch Metalle und Schwermetalle gelöst werden, was sich negativ auf die Produktverwertung und den Rückgewinnungsgrad auswirken kann. [55, S. 33–37]

Mittels nasschemischem Aufschluss des Klärschlammes ist eine Einhaltung der Anforderungen der AbfKlärV (Unterschreitung des Schwellenwertes von 20 g P/kg TM) je nach Phosphorgehalt des Klärschlammes möglich. Allerdings ist dafür ein hoher Chemikalieneinsatz (insbesondere Säure) erforderlich. In Deutschland wurden in der Vergangenheit mehrere Verfahren großtechnisch erprobt.

Zurzeit wird allerdings keines dieser Verfahren an einem Standort dauerhaft betrieben, was auf verschiedene technische, aber vor allem ökonomische Gründe zurückzuführen ist. Es besteht allerdings eine mobile Anlage, die gezielt auf geeigneten Kläranlagen eingesetzt werden kann, um den Schwellenwert von 20 g P/kg TM im Klärschlamm zu unterschreiten. [55, S. 36; 60]

### **2.5.2 Einsatzstelle Klärschlamm und Klärschlammasche**

Klärschlammasche kann gemäß DüMV einerseits als Einsatzstoff zur Herstellung von Mischdüngern genutzt werden. Andererseits ist auch der direkte Einsatz als Phosphatdünger möglich. Voraussetzung ist nach aktuellem Stand in beiden Anwendungsfällen, dass der in der Verbrennung eingesetzte Klärschlamm den Vorgaben der AbfKlärV entspricht und für die Klärschlammasche sowohl die Schadstoffgrenzwerte als auch die Mindestgehalte für Phosphor und dessen Löslichkeiten gemäß AbfKlärV und DüMV eingehalten werden [9; 32]. Der direkte Einsatz von Klärschlammasche als Düngemittel ist unter Einhaltung der Anforderungen der DüMV möglich. Vor diesem Hintergrund ist in Deutschland eine direkte Verwertung, teilweise nach vorheriger Granulierung, etwa für ein Drittel der in Monoverbrennungsanlagen erzeugten Aschen denkbar [39, S. 96] (vgl. Kapitel 2.3.2). Für die übrigen zwei Drittel ist aufgrund erhöhter Schwermetallgehalte und niedriger Phosphorlöslichkeiten, welche die Anforderungen der DüMV nicht einhalten, ab dem Jahr 2029 eine weitergehende Behandlung zur Phosphorrückgewinnung obligatorisch [39, S. 96]. Es ist daher entweder eine weitergehende Behandlung der Klärschlammasche in nasschemischen oder thermochemischen Verfahren erforderlich oder es erfolgt bereits im Verbrennungsprozess eine gezielte Reduktion von Schwermetallen sowie eine Steigerung der Phosphorlöslichkeit, z. B. durch Zugabe von Additiven (siehe Kapitel 3).

#### **Nasschemische Verfahren**

Beim nasschemischen Aufschluss wird der in der Klärschlammasche gebundene Phosphor wie bei der Rückgewinnung aus Faulschlamm durch Absenken des pH-Wertes mittels Zugabe von Mineralsäuren wie Schwefel-, Salz- oder Phosphorsäure in die Flüssigphase überführt. Der Lösegrad ist insbesondere vom pH-Wert und somit vom Säureeinsatz abhängig. Anschließend werden die Feststoffe abgetrennt und die verbleibende Lösung neutralisiert. Die Gewinnung des Phosphors erfolgt je nach Verfahren durch Aufbereitung der Lösung oder über Fällung bei gleichzeitiger pH-Wert-Anhebung, z. B. durch Zugabe von Natronlauge (NaOH), Magnesiumoxid (MgO) oder Calciumhydroxid (Ca(OH)<sub>2</sub>). Bei der nasschemischen Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche ist zu beachten, dass die in der Verbrennung aufgrund der Oxidation der organischen Bestandteile angereicherten Schwermetalle mit in Lösung gehen können. In vielen Verfahren ist daher eine zusätzliche Abtrennung von Schwermetallen erforderlich. Dies kann z. B. durch gezielte Fällung, Nanofiltration, Solventextraktion oder Ionenaustauscher erfolgen. Die Kombination der einzelnen Verfahrensschritte und Wahl der Betriebsmittel unterscheidet sich je nach Verfahren. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal einzelner Verfahren ist die Art der hergestellten Produkte. Dies sind Phosphorsäure, Calciumphosphat oder phosphorhaltige Ascheprodukte. Zudem fallen je nach Verfahren weitere Nebenprodukte, z. B. mineralische Rückstände, Fällmittel, Gips oder Säuren an. [61, S. 96]

### **Thermochemische Verfahren**

Die thermochemische Phosphorrückgewinnung kann in zwei verschiedene Verfahrensansätze aufgeteilt werden. Die thermochemische Behandlung mittels Zugabe von Additiven ist sowohl für die Integration in die Klärschlammverbrennung, also die Behandlung von Klärschlamm, als auch für eine nachgeschaltete Behandlung von Klärschlammasche möglich. Der Stand der Technik dieses Ansatzes wird detailliert in Kapitel 3 erläutert und anhand eigener Untersuchungen und Auswertungen im weiteren Teil der vorliegenden Arbeit diskutiert.

Den zweiten Verfahrensansatz bilden Hochtemperaturverfahren, die auch als Schmelzvergasung, Metallurgische Verfahren oder Phosphorreduktionsverfahren bezeichnet werden. Bei diesen Verfahren wird vorgetrockneter Klärschlamm oder Klärschlammasche unter Zugabe von Zusatzbrennstoffen sowie weiteren Zuschlagstoffen, z. B. Calciumoxid und Koks, in Kupol- bzw. Schachtöfen oder Drehrohren thermochemisch zu Schlacken und brennbaren Gasen umgewandelt. Im thermischen Prozess finden unter Sauerstoffmangel Pyrolyse- und Vergasungsreaktionen statt. Der Feststoff wird z. B. mit vorgeheizter Luft und reinem Sauerstoff als Oxidationsmittel in Kontakt gebracht. Durch exotherme Reaktionen werden Temperaturen von bis zu 2.000 °C erreicht. Bei diesen Temperaturen schmilzt der Feststoff und der im Klärschlamm bzw. der Klärschlammasche enthaltene Phosphor wird entweder gezielt in die Gasphase überführt oder über die Feststoffphase in einer mineralischen Schlacke aus dem Prozess ausgeschleust. Die Schlacke wird anschließend gekühlt sowie granuliert und als phosphorhaltiger Dünger nutzbar gemacht [62, S. 1]. Die Überführung in die Gasphase erfolgt durch die Reduktion der in der Schmelzphase enthaltenden Phosphatverbindungen. Als Reduktionsmittel dient z. B. Koks. Das phosphorhaltige Gas wird über einen Abzug einer Nachbrennkammer zugeführt, in der sowohl Kohlenmonoxid als auch Phosphor durch Luftzufuhr vollständig oxidiert werden. Das gebildete Phosphorpentoxid ( $P_2O_5$ ) wird anschließend über einen Wäscher aus dem Gasstrom abgetrennt und zu Phosphorsäure hydrolysiert [63, S. 423].

Eine thermochemische Phosphorrückgewinnung mittels Pyrolyse ist nach derzeit gültiger DüMV nicht möglich, da kohlenstoffhaltige Rückstände nicht als Ausgangsstoff für Phosphatdünger zugelassen sind (Anlage 2, Tabelle 6.2 der DüMV). Prinzipiell ist die Phosphorrückgewinnung nach einer Verbrennung der kohlenstoffhaltigen Rückstände als zusätzlichem Behandlungsschritt in den gleichen Verfahren wie zur Aschebehandlung möglich.

### 3 Stand der Forschung zum Thermochemischen Phosphor-Recycling

Unabhängig vom eingesetzten Stoffstrom – Klärschlamm oder Klärschlammasche – zielt die thermochemische Behandlung mit Zugabe von Additiven sowohl auf die Minderung der Schwermetallkonzentrationen in der Klärschlammasche als auch auf eine Steigerung der Pflanzenverfügbarkeit des enthaltenen Phosphors ab [61, S. 96]. Unter Zugabe von Additiven, z. B. in Form von Alkali- und Erdalkalichloriden, -sulfaten, -karbonaten oder -hydroxiden, werden Schwermetalle bei hohen Temperaturen verdampft und in die Gasphase überführt. Dieser Effekt wird durch die Zugabe von Chloriden im Vergleich zu anderen Additiven verstärkt, da folglich gebildete Schwermetallchloride deutlich niedrigere Siedepunkte aufweisen als die jeweilige elementare Form oder andere Verbindungen. Die im Klärschlamm und der Klärschlammasche enthaltenen Phosphatverbindungen werden bei der thermochemischen Behandlung unter hohen Temperaturen durch Veränderung der Kristallstrukturen und durch Bildung neuer bzw. anderer mineralischer Phosphatphasen in eine besser pflanzenverfügbare und lösliche Form überführt. Durch die Zugabe von Additiven bei der thermochemischen Behandlung können zudem zusätzliche Nährstoffe, wie z. B. Natrium, Magnesium, Calcium oder Kalium, in den erzeugten Aschen angereichert werden. Sowohl die Art der eingesetzten Additive als auch die Behandlungstemperaturen, die Additivmengen bzw. -konzentrationen sowie die eingestellten Luftzahlen, die Verweilzeit und die Zusammensetzungen der Klärschlämme bzw. der Klärschlammaschen haben Einfluss auf die Eigenschaften der hergestellten Aschen bzw. Düngemittel. Insbesondere die Integration des additivgestützten thermochemischen Phosphor-Recyclings mit Schwermetallreduktion in die Klärschlammverbrennung verspricht zudem energetische Vorteile und einen möglichen Verzicht auf den Einsatz fossiler Energieträger gegenüber Behandlungspfaden, die auf mehrere separate Prozessschritte aufgeteilt sind. Der Ansatz des additivgestützten thermochemischen Phosphor-Recyclings steht daher im Fokus mehrerer aktueller Forschungen und Verfahrensentwicklungen [38, S. 4; 64, S. 109].

Die bisher in der Forschung durchgeführten und publizierten Untersuchungen zur additivgestützten thermochemischen Behandlung bzw. Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und Klärschlammasche sind in Abbildung 3.1 anhand des untersuchten Edukts, der eingesetzten Additive und der hinsichtlich einer Reduktion in der Auswertung berücksichtigten Schwermetalle sowie der Rückgewinnung von Phosphor eingeteilt. In der Abbildung 3.1 ist in Klammern die Anzahl der Publikationen angegeben, in denen das jeweilige Edukt, Additiv und Element näher betrachtet wurde. Im überwiegenden Teil der publizierten Untersuchungen wurde Klärschlammasche als Edukt und Magnesiumchlorid oder Calciumchlorid als Additiv betrachtet. Insbesondere die Reduktionen der Schwermetalle Chrom, Kupfer, Nickel, Zink, Blei, Cadmium und Arsen sowie die Auswirkungen auf die Rückgewinnung von Phosphor und dessen Löslichkeit, z. B. in Neutral-Ammonicitrat und Zitronensäure, waren Hauptbestandteil dieser Untersuchungen.

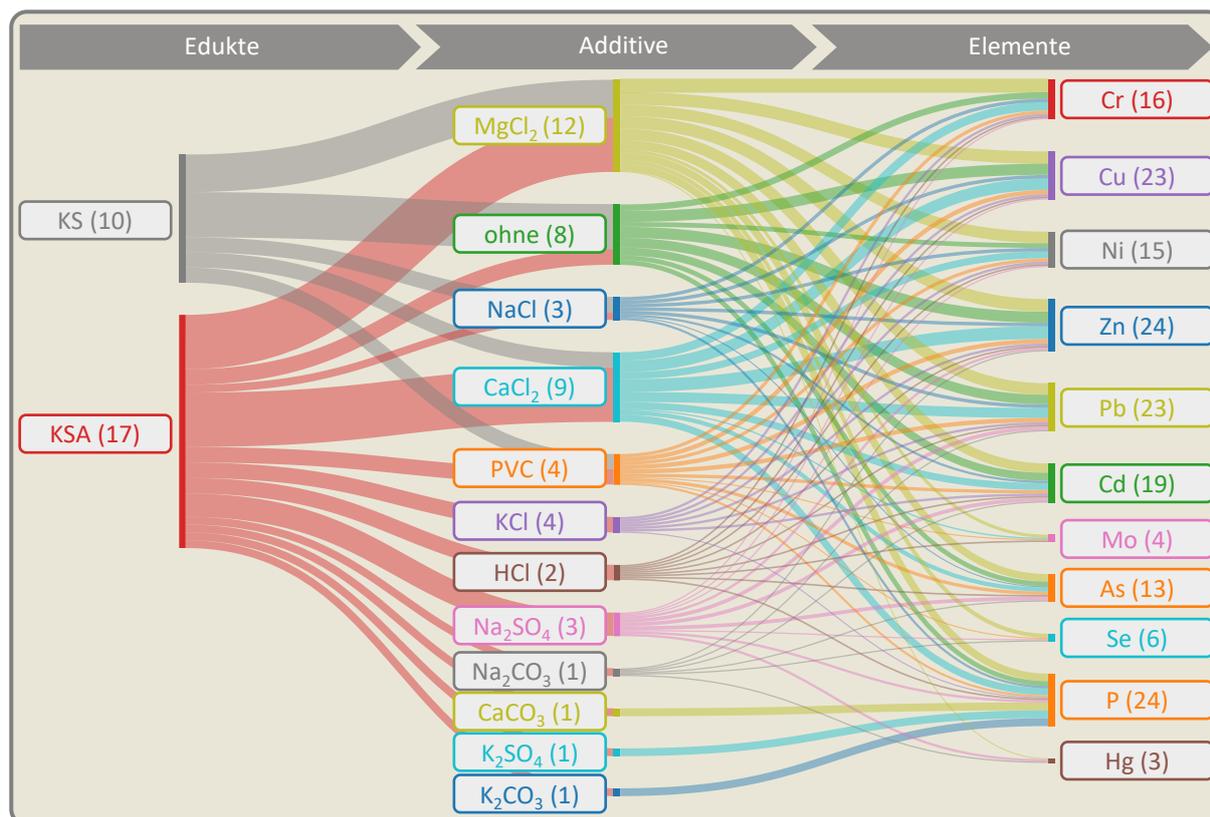


Abbildung 3.1: Einteilung der Publikationen zur thermochemischen Phosphorrückgewinnung nach behandelten Edukten, eingesetzten Additiven und in der Auswertung betrachteten Elementen, in Anlehnung an [38, S. 4]. Berücksichtigte Publikationen: [65; 66; 67; 68; 69; 70; 71; 72; 73; 74; 75; 76; 77; 78; 79; 80; 81; 82; 83; 84; 85; 86; 87; 88; 89; 90; 91]

Eine hervorzuhebende Abgrenzung der publizierten Untersuchungen voneinander besteht in den jeweils eingesetzten Behandlungsverfahren. Es wurden sowohl Untersuchungen in oxidierender (Verbrennung) als auch in reduzierender Atmosphäre (Vergasung) sowie unter Sauerstoffabschluss (Pyrolyse) durchgeführt. Die Versuche wurden in unterschiedlichen Aggregaten wie Muffelöfen, Drehrohren und stationäre Wirbelschichten, überwiegend im Labormaßstab, durchgeführt. Auch der Einfluss der Variation der Behandlungstemperaturen im Bereich 300-1.200 °C war Bestandteil der Untersuchungen. Im Folgenden werden die wesentlichen Erkenntnisse der Publikationen zusammengefasst.

### 3.1 Schwermetallreduktion

#### 3.1.1 Schwermetalle in Klärschlamm und Klärschlammasche

Schwermetalle werden sowohl über Haushaltsabwässer als auch durch gewerbliche und industrielle Abwässer in Kläranlagen eingeleitet. Zusätzlich werden Schwermetalle einerseits über Niederschlagswasser und das Abspülen von künstlichen Oberflächen, z. B. Straßen und Gebäudeflächen, sowie andererseits durch Abtragung (korrodierter) Rohrleitungen ins Abwasser eingetragen [6, S. 20; 22, S. 892; 92, S. 1–2]. Die Schwermetalle werden bei der Abwasserreinigung größtenteils in den Klärschlamm überführt [93, S. 724]. Wenn auf Kläranlagen Fällmittel eingesetzt

werden, die Neben- oder Abfallprodukte industrieller Prozesse sind, können durch diese zusätzlich Schwermetalle eingetragen werden, welche ebenfalls weitestgehend in den Klärschlamm überführt werden und so die Schadstofffracht weiter erhöhen [94, S. 30].

Die Schwermetalle werden, mit Ausnahme leichtflüchtiger Bestandteile (vgl. folgender Abschnitt), durch die Oxidation der organischen Bestandteile bei der Klärschlammverbrennung in der resultierenden Klärschlammasche aufkonzentriert. Die höchsten Schwermetallkonzentrationen in Klärschlammasche haben in absteigender Reihenfolge die Elemente Zink, Mangan, Barium, Kupfer, Strontium, Chrom, Blei, Zirconium, Selen, Nickel und Vanadium [39, S. 60]. Aufgrund der Begrenzungen in der DüMV sind zudem noch die Elemente Arsen, Cadmium, Quecksilber und Thallium hervorzuheben [39, S. 60]. In Tabelle 3.1 sind typische Wertebereiche der Schwermetallgehalte in deutschen Klärschlämmen und Klärschlammaschen gegenübergestellt, für die Grenzwerte in der AbfklärV oder DüMV aufgeführt sind.

Tabelle 3.1: Wertebereiche für Schwermetallgehalte in kommunalen Klärschlämmen und Klärschlammaschen sowie Gegenüberstellung der Grenzwerte der AbfklärV und DüMV [6, S. 19; 9, S. 3488; 14, S. 13; 32, S. 2548–2549; 39, S. 25].

Parameter	Bezugs- zustand	Einheit	Wertebereich KS	Wertebereich KSA	Grenzwerte AbfklärV	Grenzwerte DüMV
Arsen	TM	mg/kg	5-45	4,2-124	-	40
Blei	TM	mg/kg	90-150	3,5-1.112	-	150
Cadmium	TM	mg/kg	2-7	0,1-80,3	-	1,5 (50 mg/kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
Chrom	TM	mg/kg	60-120	58-1.502	-	-
Kupfer	TM	mg/kg	400-450	162-3.467	-	900
Nickel	TM	mg/kg	40-50	8,2-501	-	80
Quecksilber	TM	mg/kg	0,4-3,5	0,1-3,6	-	1
Thallium	TM	mg/kg	0,3-0,8	-	-	1
Zink	TM	mg/kg	130-460	552-5.515	4.000	5.000

Die im Klärschlamm und der Klärschlammasche enthaltenen Schwermetalle liegen überwiegend nicht in ihrer elementaren Form, sondern als Oxide, Chloride, Sulfate, Sulfide, Karbonate oder im Klärschlamm auch organisch gebunden vor [38, S. 4–5; 93, S. 723]. In Tabelle 3.2 sind die hinsichtlich der Einhaltung von Grenzwerten relevantesten Schwermetalle sowie deren Verbindungen in Klärschlamm und Klärschlammaschen aufgelistet. Zusätzlich sind der Schmelz- und Siedepunkt der jeweiligen Verbindungen angegeben, auf die in nachfolgenden Abschnitten verwiesen wird.

Tabelle 3.2: Schwermetalle sowie deren Verbindungen in Klärschlamm und Klärschlammasche unter Angabe der Schmelz- und Siedepunkte [38, S. 5; 93, S. 723; 95, S. 2474].

Schwermetall	Verbindung	Summenformel	Schmelzpunkt in °C	Siedepunkt in °C
Arsen	Elementar	As	-	615
	Chlorid	AsCl <sub>3</sub>	-16	130
	Sulfid	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	310	707
	Oxid	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	314	460
Cadmium	Elementar	Cd	321	767
	Chlorid	CdCl <sub>2</sub>	564	960
	Sulfat	CdSO <sub>4</sub>	1.000	-
	Sulfid	CdS	1.480	-
	Oxid	CdO	-	1.540 (Sublimation)
	Karbonat	CdCO <sub>3</sub>	500 (Zersetzung)	-
Chrom	Elementar	Cr	1.907	2.671
	Chlorid	CrCl <sub>2</sub>	824	1.120
	Chlorid	CrCl <sub>3</sub>	827	1.300 (Zersetzung)
	Chlorid	CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-96,5	117
	Sulfat	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	90	700 (Zersetzung)
	Sulfid	Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.350	-
	Oxid	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.435	3.000
Kupfer	Elementar	Cu	1.085	2.562
	Chlorid	CuCl	423-451	1.212-1.490
	Chlorid	CuCl <sub>2</sub>	598-630	993
	Sulfat	Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	110	-
	Sulfat	CuSO <sub>4</sub>	560 (Zersetzung)	-
	Sulfid	CuS	500 (Zersetzung)	-
	Oxid	CuO	1.227-1.326	2.000 (Zersetzung)
	Oxid	Cu <sub>2</sub> O	1.236-1.244	1.800 (Zersetzung)
Quecksilber	Elementar	Hg	-39	357
	Chlorid	HgCl <sub>2</sub>	276	304
	Chlorid	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	383 (Sublimation)
Blei	Elementar	Pb	327	1.749
	Chlorid	PbCl <sub>2</sub>	501	954
	Chlorid	PbCl <sub>4</sub>	-15	50 (Zersetzung)
	Sulfid	PbS	1.112	1.750
	Sulfat	PbSO <sub>4</sub>	1.087 (Zersetzung)	-
	Oxid	PbO	886	1.470
	Oxid	PbO <sub>2</sub>	290 (Zersetzung)	-
	Oxid	Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530 (Zersetzung)	-
	Oxid	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	830 (Zersetzung)	-
	Karbonat	PbCO <sub>3</sub>	315 (Zersetzung)	-

Schwermetall	Verbindung	Summenformel	Schmelzpunkt in °C	Siedepunkt in °C
Nickel	Elementar	Ni	1.455	2.913
	Chlorid	NiCl <sub>2</sub>	-	970-985 (Sublimation)
	Sulfat	NiSO <sub>4</sub>	100	840 (Zersetzung)
	Sulfid	NiS	797	1.388
	Oxid	NiO	1.955	-
Zink	Elementar	Zn	420	907
	Chlorid	ZnCl <sub>2</sub>	290-325	732
	Sulfat	ZnSO <sub>4</sub>	680 (Zersetzung)	-
	Sulfid	ZnS	1.700-1.827	-
	Oxid	ZnO	1.975	1.800-2.000 (Sublimation)
	Karbonat	ZnCO <sub>3</sub>	140 (Zersetzung)	

### 3.1.2 Aschebildung und Schwermetalltransfer bei thermischer Behandlung

Bei der thermochemischen Behandlung von Klärschlamm finden, wie in Kapitel 2.4.1 erläutert, verschiedene Umwandlungsprozesse statt. Diese sind unter anderem von der Anwesenheit von Sauerstoff abhängig. Mit dem Ziel einer vollständigen Inertisierung des Feststoffes zu Asche sind zwingend stöchiometrische bzw. überstöchiometrische Bedingungen ( $\lambda \geq 1$ ) im Prozess erforderlich. Die im Klärschlamm enthaltenen organischen Bestandteile werden in diesem Fall vollständig oxidiert und in die Gasphase überführt. Klärschlamm enthält einen im Vergleich zu anderen Brennstoffen sehr hohen Anteil mineralischer Bestandteile, welche überwiegend die anfallende Asche bilden und dementsprechend dem in der Brennstoffanalytik ermittelten Wert für den Aschegehalt (je nach Verbrennungstemperatur) gleichkommen. Bezogen auf die TM enthält Klärschlamm 30–50 % Asche (vgl. Tabelle 2.1). Die Hauptbestandteile der Asche bilden in aufsteigender Reihenfolge ihrer Ordnungszahl im Periodensystem die Elemente Natrium, Magnesium, Aluminium, Silizium, Phosphor, Kalium, Calcium, Eisen und Titan, deren Anteile und Verbindungsformen je nach Klärschlamm aber sehr unterschiedlich sein können [22, S. 902; 39, S. 60]. Weitere vom Klärschlamm in die Klärschlammasche überführte Elemente sind Schwefel und Chlor, die bei der thermochemischen Behandlung von Klärschlamm durch Reaktion zu Schwefeloxiden und Chlorwasserstoff zwar teilweise, aber nicht vollständig in die Gasphase überführt werden. Zudem werden die im Klärschlamm enthaltenen Schwermetalle und weitere Spurenelemente teilweise in der Klärschlammasche aufkonzentriert (vgl. Kapitel 3.1.1).

Ein anderer Teil der anorganischen Bestandteile wird bei der thermochemischen Behandlung verflüchtigt und in die Gasphase überführt. Die hierfür erforderlichen Reaktionen können durch gezielte Einstellung der Prozessbedingungen oder Zugabe von Additiven gefördert werden. In Abbildung 3.2 ist die Bildung und Umwandlung von Klärschlammasche sowie die Verflüchtigung und Kondensation von Schwermetallen und weiteren Spurenelementen während der thermochemischen Behandlung veranschaulicht dargestellt [22, S. 903; 93, S. 727].

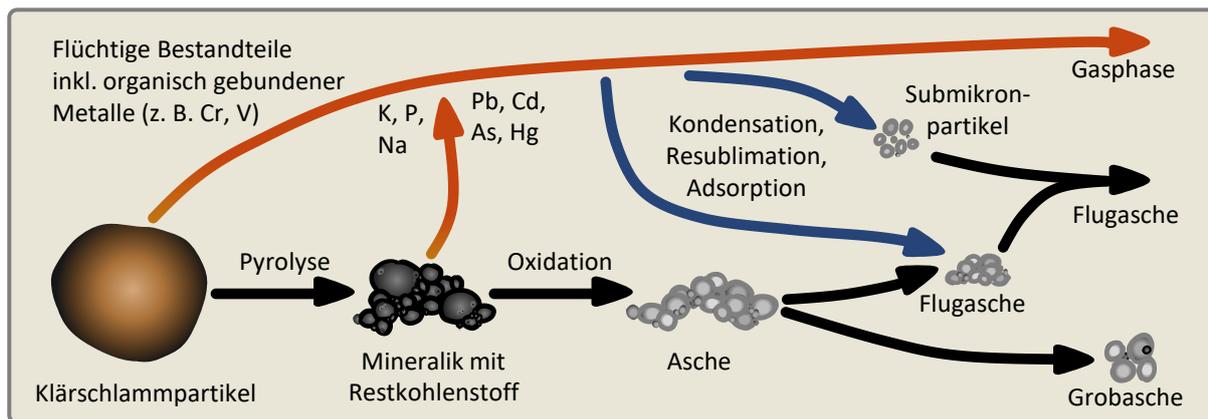


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Aschebildung bei der Klärschlammverbrennung. Eigene Abbildung, in Anlehnung an [22, S. 903; 93, S. 727].

Im ersten Schritt der thermochemischen Behandlung, der Pyrolyse, werden die flüchtigen organisch gebundenen Metalle freigesetzt. Dies sind z. B. Chrom und Vanadium [22, S. 903; 93, S. 725]. Weiterhin werden Alkali-, Erdalkali- und Nichtmetalle, wie z. B. Kalium, Natrium, Phosphor und Calcium, je nach Prozesstemperatur, teilweise in die Gasphase freigesetzt [22, S. 903; 93, S. 725]. In diesem Schritt werden zudem leichtflüchtige Schwermetalle wie Quecksilber und Cadmium verdampft [22, S. 903; 93, S. 725]. Mit zunehmender Temperatur am Feststoffpartikel werden weitere Elemente in die Gasphase überführt. Die Flüchtigkeiten der verschiedenen Elemente hängen einerseits von den Prozessbedingungen und andererseits von der Art der vorliegenden Verbindungen ab [22, S. 903]. Die einzelnen Bestandteile verdampfen bei Erreichen ihrer Siedepunkte [22, S. 903]. Die Siedepunkte der vorliegenden Verbindungen können jedoch deutlich von denen der Elemente abweichen (siehe Tabelle 3.2). Bei höheren Temperaturen werden mehr Komponenten in die Gasphase überführt. Insbesondere gebildete Schwermetallchloride haben niedrigere Siedepunkte als andere Verbindungen und verdampfen somit bei niedrigeren Temperaturen (vgl. Tabelle 3.2) [37, S. 2]. Elemente wie Aluminium, Calcium und Eisen sowie teilweise auch Silizium können einen gegenteiligen Effekt bewirken, da die Schwermetalle in Reaktionen mit diesen Elementen in stabileren Phasen mit hohen Siedepunkten eingebunden werden und somit bei den vorherrschenden Prozesstemperaturen nicht verflüchtigt werden [22, S. 903; 38, S. 6]. Weiterhin haben der Sauerstoffgehalt bzw. die Behandlungsatmosphäre Einfluss auf das Verhalten der Elemente. Einige Elemente sind unter reduzierenden Bedingungen flüchtiger als unter oxidierenden Bedingungen (z. B. Cadmium), wohingegen andere Elemente unter oxidierenden Bedingungen flüchtiger sind (z. B. Kupfer) [22, S. 903; 38, S. 6; 96, S. 850]. Die Anwesenheit von Wasser bzw. Wasserdampf kann sich ebenfalls sowohl positiv als auch negativ auf die Flüchtigkeit verschiedener Elemente auswirken [38, S. 6].

Einmal verflüchtigte Elemente verbleiben während des thermochemischen Behandlungsprozesses allerdings nicht dauerhaft in der Gasphase. Im weiteren Verlauf der Gasströmung entstehen, z. B. durch Absinken der Temperaturen, einerseits sehr kleine Partikel durch Kondensation bzw. Resublimation. Andererseits kondensieren die verflüchtigten Elemente an Partikeln, die vom Feststoff direkt im Rauchgasstrom mitgerissen wurden, oder werden von diesen adsorbiert [93, S. 725]. Bei der

Klärschlammverbrennung werden diese Partikel in der nachgeschalteten Rauchgasreinigung abgeschieden.

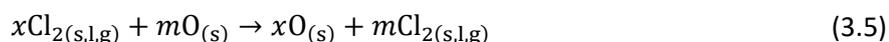
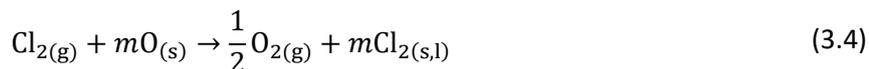
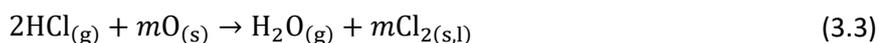
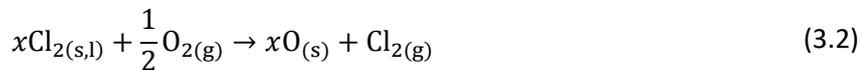
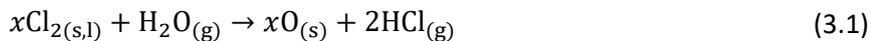
Je nach Verbrennungsverfahren und Anlagenkonfiguration fallen verschiedene Aschefrachten an. Hierbei wird zwischen Grob- (bei stationären Wirbelschichten, Drehrohren, u. a.) bzw. Rostasche (bei Rostfeuerungen) sowie Flugasche und Filterstaub bzw. Rauchgasreinigungsrückständen unterschieden [93, S. 727]. Die Grobasche wird bei der stationären Wirbelschicht direkt am Düsenboden entnommen [27, S. 13]. Der überwiegende Teil der Aschepartikel wird in der stationären Wirbelschicht allerdings so weit zerkleinert, dass er mit dem Rauchgasstrom mitgerissen wird. Die mengenmäßig größte Fraktion (bis zu 99 %) bildet die Flugasche, welche in der Regel im ersten Schritt der Rauchgasreinigung durch elektrostatische Abscheider oder Zyklone aus dem Rauchgas entfernt wird [97, S. 99]. Die Flugasche ist die Fraktionen, die zukünftig für die Rückgewinnung des enthaltenen Phosphors vorgesehen ist. Der Filterstaub bzw. andere feste und flüssige Rückstände der Rauchgasreinigung werden vor dem Kamin vom Gasstrom separiert. Sie bilden die Schadstoffsenke der Rauchgasreinigung und kommen daher für eine Phosphorrückgewinnung nicht in Betracht.

In den verschiedenen Aschefractionen reichern sich die im Feststoff verbliebenen sowie die zuvor verflüchtigten Schwermetalle durch Resublimation, Kondensation oder Adsorption in unterschiedlichen Mengen an [93, S. 727]. Van de Velden hat die Schwermetalle Quecksilber, Arsen, Cadmium, Kupfer, Chrom, Nickel und Zink in einer großtechnischen stationären Wirbelschicht zur Verbrennung überwiegend kommunaler Klärschlämme über 33 Wochen bilanziert [97]. Bis auf Quecksilber haben sich alle untersuchten Schwermetalle (Arsen, Cadmium, Chrom, Kupfer, Blei, Nickel und Zink) überwiegend in der Flugasche angereichert, die durch einen elektrostatischen Abscheider aus dem Rauchgasstrom abgetrennt wurde [97, S. 100]. Quecksilber hingegen wurde sowohl in der Grobasche, der Flugasche, den weiteren Rauchgasreinigungsrückständen (Wäscherwasser) und im durch den Kamin abgeleiteten Rauchgas in etwa gleichen Größenordnungen nachgewiesen [97, S. 100]. Eine Einschätzung zum Verhältnis von kondensierten, resublimierten oder adsorbierten Schwermetallen gegenüber im Feststoff verbliebenen Schwermetallen ist auf Basis bisher publizierter Untersuchungen nicht möglich.

### 3.1.3 Einfluss von Additiven auf die Schwermetallreduktion

Für eine gezielte Reduktion bzw. Verflüchtigung von Schwermetallen ist das Verhalten der einzelnen Elemente bei der thermochemischen Klärschlammbehandlung von Interesse. Einerseits kann die Verflüchtigung durch eine Erhöhung der Behandlungstemperatur erzielt werden. Allerdings ist die Anhebung aufgrund der niedrigen Sintertemperatur von Klärschlammaschen limitiert. Andererseits kann die Verflüchtigung durch die Anwesenheit von Chlor gesteigert werden, welches z. B. durch die Zugabe von Additiven in Form von Alkali- und Erdalkalichloriden in den Behandlungsprozess eingebracht wird. In den nachfolgenden Reaktionsgleichungen sind die einzelnen nach Literaturlauswertung angenommenen Reaktionsschritte aufgeführt, die bei Zugabe von Alkali- und Erdalkalichloriden  $x\text{Cl}_2$  zur Bildung von Schwermetallchloriden  $m\text{Cl}_2$  mit niedrigeren Siedetemperaturen als die Oxidform

führen. In der Folge führt dies zur Erhöhung der Verflüchtigung des entsprechenden Schwermetalls  $m$  [38, S. 7; 71, S. 216; 79, S. 1286].



Das in fester ( $s = \text{solid}$ ) oder in Wasser gelöster Form zugegebene Chlorid reagiert je nach Prozessbedingungen mit Wasser oder Sauerstoff zu gasförmigem ( $g = \text{gas}$ ) Chlorwasserstoff (Gleichung 3.1) oder Chlor (Gleichung 3.2) sowie zu einem festen Oxid (Gleichungen 3.1 und 3.2). Der gebildete Chlorwasserstoff bzw. das Chlor reagieren in einer Gas-Feststoff-Reaktion weiter mit dem festen Schwermetalloxid zu einem festen oder flüssigen ( $l = \text{liquid}$ ) Schwermetallchlorid (Gleichungen 3.3 und 3.4) sowie Wasserdampf bzw. Sauerstoff. Die zugegebenen Chloride reagieren je nach Prozessbedingungen auch direkt in Feststoff-Feststoff-Reaktionen mit Schwermetalloxiden bzw. anderen Verbindungen zu einem Schwermetallchlorid sowie Oxiden des Alkali- oder Erdalkalielements des eingesetzten Chlorids (Gleichung 3.5). Bei Temperaturen im Bereich des Siedepunktes verdampft das gebildete Schwermetallchlorid und wird in die Gasphase überführt (Gleichung 3.6). Je nach eingesetztem Chlorid und der Reaktion mit unterschiedlichen Schwermetallen weichen die tatsächlichen Reaktionen von den vereinfacht dargestellten Reaktionen in den Gleichungen 3.1–3.6 ab.

Der Ablauf der Gas-Feststoff-Reaktionen zur Verflüchtigung der Schwermetalle im thermochemischen Prozess wird durch verschiedene Einflussfaktoren limitiert. Diese einzelnen Schritte sind in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Maßgeblich für alle Schritte ist die Temperatur im Reaktor. Im ersten Schritt limitiert zudem die Temperaturverteilung im Additivpartikel die Reaktionsfähigkeit. Die Zersetzung des Additivs zu gasförmigem Chlor oder Chlorwasserstoff wird durch die Reaktionsgeschwindigkeit (Schritt 2) limitiert. Weiterhin limitiert die Diffusion von Chlor- oder Chlorwasserstoff aus dem Feststoffpartikel die Reaktionen (Schritt 3). Schritt 4 stellt die Reaktion von Chlorwasserstoff oder Chlor mit einem Schwermetalloxid zu einem Schwermetallchlorid sowie Wasserdampf oder Sauerstoff dar. In diesem Schritt ist die Reaktionsgeschwindigkeit der limitierende Faktor. Die Phasenumwandlung (Verdampfung) und Verflüchtigung des gebildeten Schwermetallchlorids in Schritt 5 ist ebenfalls ein limitierender Faktor. In Schritt 6 limitiert die

Diffusionsrate des gebildeten Schwermetallchlorids aus dem Feststoffpartikel dessen Verdampfung. [79, S. 1289–1290]

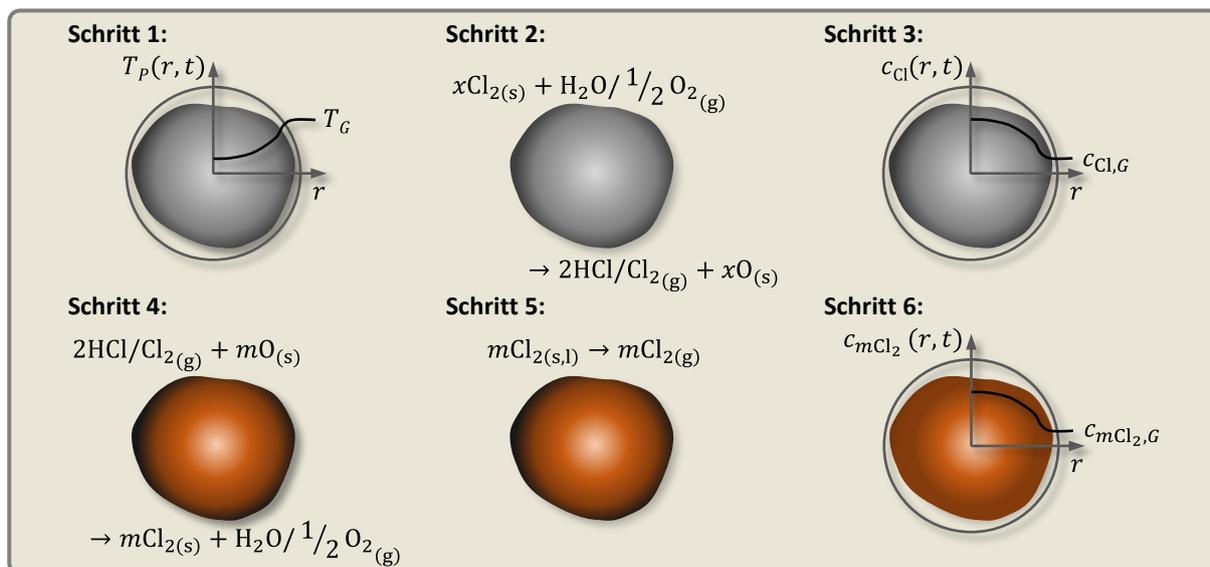
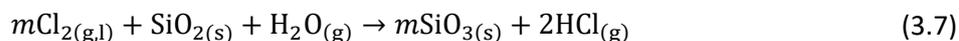


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung möglicher begrenzender Schritte im Reaktionsschema bei der Verdampfung von flüchtigen Schwermetallverbindungen. Eigene Abbildung in Anlehnung an [79, S. 1290].

Weitere limitierende Faktoren bei der Überführung von Schwermetallen in die Gasphase sind die Resublimation, Kondensation oder Adsorption bereits gebildeter Schwermetallchloride sowie anderer gasförmiger Schwermetallverbindungen oder elementarer Schwermetalle an Aschepartikeln, z. B. bestehend aus Siliziumoxid (Gleichung 3.7) [79, S. 1289–1290].



Zudem sind Nebenreaktionen, z. B. der im Klärschlamm enthaltenen Schwermetalloxide, mit anderen enthaltenen Verbindungen möglich. Reaktionen mit Siliziumoxid oder Aluminiumoxid führen zur Bildung stabiler Verbindungen der Schwermetalle mit hohen Siedetemperaturen. Diese stehen einer Schwermetallverflüchtigung somit entgegen (Gleichungen 3.8 und 3.9) [79, S. 1289–1290].



Auf der Grundlage ihrer Flüchtigkeit lassen sich die in Tabelle 3.2 aufgelisteten Elemente in drei verschiedene Kategorien einteilen [38, S. 5; 67, S. 161]. Cadmium, Quecksilber und Blei sind leicht flüchtige Schwermetalle, die durch thermochemische Behandlung gut in die Gasphase überführt werden können. Für die Übertragung von Quecksilber und Cadmium in die Gasphase ist in der Regel keine Zugabe von chlorhaltigen Zusatzstoffen erforderlich, um die Grenzwerte der DüMV für Klärschlamm-Asche einzuhalten [98, S. 402]. Stattdessen ist eine Behandlung bei ausreichend hohen Temperaturen erforderlich, für Quecksilber ab ca. 500 °C und für Cadmium ab ca. 800 °C, um hohe

Reduktionsraten zu erzielen [38, S. 5–6]. Für Blei sind deutlich höhere Temperaturen ( $> 1.000\text{ °C}$ ) erforderlich, allerdings kann durch Zugabe chlorhaltiger Additive eine deutlich höhere Reduktion bei niedrigeren Temperaturen erreicht werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Bleichlorid ( $\text{PbCl}_2$ ) eine wesentlich niedrigere Siedetemperatur aufweist als elementares Blei, Bleisulfid und Bleioxid (vgl. Tabelle 3.2) [38, S. 6].

Die zweite Gruppe bilden Zink, Kupfer und Arsen als halbflüchtige Schwermetalle [67, S. 161]. Obwohl Arsen und seine in Tabelle 3.2 angegebenen Verbindungen ebenfalls niedrige Siedetemperaturen unterhalb von ca.  $700\text{ °C}$  aufweisen, ist es aufgrund von Reaktionen mit anderen im Klärschlamm und in der Klärschlammasche enthaltenen Elementen (insbesondere Aluminium und Calcium) weniger flüchtig als Cadmium, Quecksilber und Blei [38, S. 7; 99, S. 2306]. Dennoch werden die Grenzwerte für Arsen in Klärschlammaschen nach der thermischen Behandlung in der Regel ohne gezielte Zugabe von chlorhaltigen Zusatzstoffen eingehalten [98, S. 402]. Arsen wird daher in publizierten Ergebnissen zur Untersuchung der Schwermetallreduktion seltener berücksichtigt als andere Schwermetalle (siehe Abbildung 3.1) [38, S. 4]. Kupfer und Zink werden durch Zugabe von chlorhaltigen Additiven gezielter in die Gasphase überführt. Dies ist wie bei Blei auf die niedrigeren Siedetemperaturen von Kupfer- und Zinkchloriden im Vergleich zu ihrer elementaren Form oder Verbindungen in Form von Sulfiden oder Oxiden zurückzuführen [38, S. 7].

Chrom und Nickel bilden als schwerflüchtige Schwermetalle die dritte Gruppe. In ihrer elementaren Form haben sie sehr hohe Siedetemperaturen von über  $2.500\text{ °C}$ . Trotz der deutlich niedrigeren Siedetemperaturen ihrer Chloridformen lassen sich diese beiden Elemente bei der thermochemischen Behandlung auch durch die Zugabe von chlorhaltigen Zusätzen nur unwesentlich reduzieren. Im Fall von Chrom ist das auf die im Vergleich zu den anderen Schwermetallen immer noch deutlich höheren Siedetemperaturen von  $> 1.100\text{ °C}$  zurückzuführen. Nickel reagiert hingegen vorzugsweise mit anderen Elementen (z. B. Schwefel), deren Verbindung ebenfalls höhere Siedetemperaturen ( $> 1.300\text{ °C}$ ) aufweist. [38, S. 7].

Bei der thermochemischen Behandlung von Klärschlamm als Edukt (mit und ohne Zugabe von Additiven) wird in der Literatur insbesondere die Reduktion der Schwermetalle Chrom, Kupfer, Nickel, Zink, Blei, Cadmium und Arsen beschrieben. In einzelnen Publikationen wurden auch die Elemente Molybdän, Selen und Quecksilber betrachtet. Die Schwermetallverflüchtigung wird in den meisten Publikationen als prozentuelle Entfernung bzw. Reduktion bezogen auf den Ausgangsgehalt im Klärschlamm angegeben. Eine zusammenfassende Darstellung der aus der Literatur entnommenen Untersuchungsergebnisse zur Schwermetallreduktion durch additivgestützte thermochemische Behandlung von Klärschlamm und Klärschlammasche (als Edukt) ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Berechnung der Schwermetallreduktionen  $r_i$  erfolgte für die Elemente  $i$  (Chrom, Kupfer, Nickel, Zink, Blei, Cadmium und Arsen) gemäß Gleichung 3.10. Als Produkt wird in beiden Fällen (Klärschlamm oder Klärschlammasche als Edukt) die nach Behandlung anfallende Klärschlammasche bezeichnet.

$$r_i = 1 - \frac{m_{\text{Produkt}} \cdot x_{\text{Produkt},i}}{m_{\text{Edukt}} \cdot x_{\text{Edukt},i}} \quad (3.10)$$

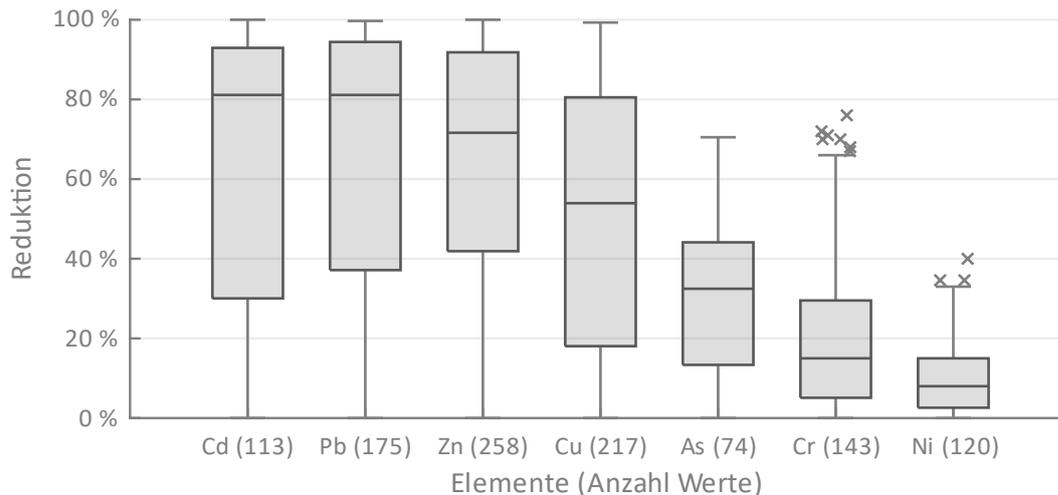


Abbildung 3.4: In publizierten Untersuchungen erreichte Schwermetallreduktionen durch thermochemische Behandlung von Klärschlamm oder Klärschlammasche. Die Anzahl der hinterlegten Datenwerte  $n$  ist in Klammern angegeben. Berücksichtigte Publikationen: [65; 67; 69; 70; 71; 72; 73; 74; 75; 76; 77; 78; 79; 80; 81; 84; 85; 86; 87; 88; 89; 100]

Die Darstellung als Boxplot gibt an, in welchem Wertebereich die Daten liegen. Die graue Box enthält die mittleren 50 % der Daten, wobei der Median aller Daten mit der in der Box liegenden horizontalen Linie gekennzeichnet ist. Die Höhe der Box entspricht dem Interquartilsabstand. Die Linien außerhalb der Box enthalten alle Werte die um das bis zu 1,5-fache des Interquartilsabstand vom unteren oder oberen Ende der Box entfernt sind. Werte, die außerhalb dieser Grenzen liegen, sind als Ausreißer separat im Diagramm aufgeführt. In der Abbildung 3.4 ist die zuvor beschriebene Einteilung in leicht-, halb- und schwerflüchtige Schwermetalle gut erkennbar. Während für Chrom und Nickel als schwerflüchtige Schwermetalle im Median Reduktionen von 15 % bzw. 8 % erzielt wurden, liegen diese für die anderen dargestellten Schwermetalle deutlich höher. Insbesondere Blei und Cadmium wurden im Median zu jeweils ca. 80 % reduziert. Für Kupfer und Zink wurden im Median Reduktionen von ca. 55 % bzw. 70 % sowie für Arsen in Höhe von ca. 30 % erreicht. Die Darstellung als Boxplot verdeutlicht die große Streuung der in der Literatur beschriebenen Schwermetallreduktionen. Dies ist einerseits auf die fehlende Unterteilung hinsichtlich der jeweiligen Versuchsbedingungen in dieser Abbildung zurückzuführen. Andererseits bleibt die große Streuung jedoch auch bei Berücksichtigung der Behandlungstemperatur oder Additivkonzentration bestehen. Auf Grundlage der publizierten Untersuchungen ist festzuhalten, dass insbesondere höhere Behandlungstemperaturen und höhere Chlorkonzentrationen einen zunehmenden Effekt auf die Reduktion einzelner Schwermetalle haben. Allerdings sind die erzielten Reduktionsraten vom verwendeten Additiv sowie Edukt (Klärschlamm oder Klärschlammasche) und dessen Ausgangszusammensetzung abhängig. Die publizierten Untersuchungen haben zudem gezeigt, dass höhere Feststoffverweilzeiten bei der thermochemischen Behandlung einen positiven Einfluss auf die Schwermetallverflüchtigung haben [38, S. 6]. Die nach Literaturoauswertung festzuhaltenden Einflussfaktoren auf die Schwermetallreduktion bei der thermochemischen Behandlung von Klärschlamm und Klärschlammasche sind in Abbildung 3.5 für die einzelnen betrachteten Schwermetalle zusammengefasst.

Schwermetall	Reduktion (Median)	Temperatur	Verweilzeit	Luftatmosphäre	N <sub>2</sub> -Atmosphäre	H <sub>2</sub> O-Anwesenheit
Cd	81%	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5
Pb	81%	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5
Zn	72%	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5
Cu	54%	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5
As	33%	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5
Cr	15%	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5
Ni	8%	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5
Hg	92%	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5

1: negativer Einfluss; 3: kein Einfluss; 5: positiver Einfluss; keine Angabe: nicht untersucht

Abbildung 3.5: Zusammenfassung der Einflussfaktoren auf die Schwermetallreduktion bei der thermochemischen Behandlung von Klärschlamm und Klärschlammasche gemäß Literaturlauswertung. Eigene Abbildung in Anlehnung an [38, S. 6].

### 3.2 Verbesserung der Phosphorverfügbarkeit

Für den Einsatz von Klärschlammasche zur Rückgewinnung von Phosphor ist neben der Reduktion von Schwermetallen insbesondere auch die Überführung des im Edukt enthaltenen Phosphors in das Produkt relevant. Zudem ist die Pflanzverfügbarkeit des Phosphors im Produkt entscheidend. Dies gilt sowohl für den direkten Einsatz von Klärschlammasche als Düngemittel als auch für eine nachgeschaltete Phosphorrückgewinnung. Für die Eignung zum Einsatz als Düngemittel kann die Phosphorverfügbarkeit in Vegetationsversuchen geprüft werden. Dadurch besteht die Möglichkeit die Anforderungen unterschiedlicher Kulturpflanzen in Abhängigkeit von den Bodeneigenschaften zur Aufnahme von Nährstoffen im Einzelfall zu bewerten. Allerdings sind diese Untersuchungen, welche in Feld- oder Gefäßversuchen durchgeführt werden, sehr zeitaufwändig und mit hohen Kosten verbunden. Daher werden zunächst standardisierte Löslichkeitsuntersuchungen durchgeführt, welche in der DüMV zudem gefordert werden (vgl. Kapitel 2.3.2). Die direkten Korrelationen zwischen Phosphoraufnahme der Pflanze im Vegetationsversuch und der Löslichkeit in Laboruntersuchungen ist zwar eingeschränkt, für eine erste Abschätzung bieten sich Löslichkeitsuntersuchungen insbesondere aufgrund des deutlich geringeren Aufwandes im Vergleich zu Vegetationsversuchen dennoch an. Untersuchungen zur Korrelation zwischen Vegetationsversuchen mit Böden unterschiedlicher pH-Werte ergaben, dass die Phosphorlöslichkeit in Zitronensäure ein Indikator für die Pflanzenverfügbarkeit in sauren Böden und die Phosphorlöslichkeit in Neutral-Ammoncitrat für neutrale Böden darstellt [101, S. 21; 102, S. 11]. Die Phosphorlöslichkeit in Wasser ist als Beurteilungskriterium hingegen umstritten, da auch für Produkte ohne wasserlöslichen Phosphor dennoch Phosphoraufnahmen durch Pflanzen in Untersuchungen nachgewiesen wurden (vgl. Kapitel 2.3.2). Die Phosphorlöslichkeit ist von den Verbindungen abhängig, in denen der Phosphor im Klärschlamm bzw. der Klärschlammasche enthalten ist. Durch den Einsatz von Additiven bei der

thermochemischen Behandlung kann Einfluss auf die in der Klärschlammasche gebildeten Phosphorverbindungen und damit auf die Pflanzenverfügbarkeit genommen werden. [103, S. 2]

### 3.2.1 Phosphor in Klärschlamm und Klärschlammasche

Zur Charakterisierung der Phosphorverbindungen in festen Materialien werden verschiedene Analysemethoden eingesetzt. Dies sind z. B. die Röntgendiffraktometrie, die Kernspinresonanzspektroskopie, die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie sowie die Raman- und Infrarotspektroskopie. Alle genannten Methoden haben verschiedene Vor- und Nachteile und sind in der Detektion bestimmter Verbindungen limitiert. Somit ist eine quantitative Erfassung der in Klärschlamm oder Klärschlammasche enthaltenen Phosphorverbindungen nicht oder nur mit sehr hohem Aufwand möglich. [103, S. 7]

Die Verbindungen, in denen Phosphor im Klärschlamm vorliegt, sind insbesondere von der Art der Phosphorelimination auf der Kläranlage abhängig (vgl. Kapitel 2.5) [38, S. 14; 104, S. 394]. Durch eine überwiegend biologische Phosphorelimination wird Phosphor im Klärschlamm einerseits organisch gebunden, z. B. in langkettigen Polyphosphaten, in Phytinsäure und Phospholipiden [103, S. 4]. Andererseits liegen im Klärschlamm auch anorganische Phosphorverbindungen wie Octocalciumphosphat, Apatit, Dicalciumphosphat sowie verschiedene Orthophosphate vor [56, S. 1730; 103, S. 4]. Bei der anaeroben Schlammstabilisierung werden im Klärschlamm enthaltene Polyphosphate erneut zu Orthophosphaten im Schlammwasser gelöst [94, S. 41]. Dort kristallisieren sie z. B. zu MAP aus [94, S. 41]. In nachfolgenden Prozessschritten kann dies zu Inkrustationen sowie Ablagerungen und in der Folge zu Betriebsproblemen führen. Daher werden bei Kläranlagen mit biologischer Phosphorelimination bereits heute häufig gezielt Phosphorrückgewinnungsverfahren mittels Kristallisation und Fällung eingesetzt, allerdings primär, um möglichen Betriebsproblemen vorzubeugen.

Bei der chemischen Phosphorelimination durch den Einsatz von Fällmitteln wie Eisen- oder Aluminiumsalzen, wird Phosphor im Klärschlamm überwiegend anorganisch gebunden [38, S. 14]. Typische Phosphorverbindungen sind z. B. Octocalciumphosphat, Hydroxylapatit, Dicalciumphosphat sowie diverse Aluminium- und Eisenverbindungen (z. B. Variscit, Strengit, Wavellit, Vivianit, Lipscombit) [103, S. 4]. Nach der Klärschlammverbrennung gemäß Stand der Technik liegt der Phosphor in der Klärschlammasche in anorganischen Verbindungen wie Whitlockit ( $\text{Ca}_9(\text{Mg,Fe})[\text{PO}_3\text{OH}](\text{PO}_4)_6$ ) sowie Aluminium- und Eisenphosphatverbindungen vor [66, S. 1128; 103, S. 8; 105, S. 2242]. Mit zunehmender Behandlungstemperatur wird auch Apatit ( $\text{Ca}_5[(\text{F,Cl,OH})](\text{PO}_4)_3$ ) gebildet [38, S. 14; 104, S. 394].

Für Klärschlamm wurden in publizierten Untersuchungen, je nach Phosphorelimination auf der Kläranlage, Phosphorlöslichkeiten in Wasser von bis zu 7 % bezogen auf den Gesamtphosphatgehalt, ermittelt. Klärschlammasche enthält hingegen in der Regel keinen wasserlöslichen Phosphor. Die Phosphorlöslichkeit aus Klärschlammasche in Neutral-Ammoncitrat liegt bei 15–56 % bezogen auf den Gesamtphosphorgehalt. Die Phosphorlöslichkeit in zweiprozentiger Zitronensäure liegt für Klärschlammasche im Bereich 30–55 % bezogen auf den Gesamtphosphorgehalt und somit in einer

ähnlichen Größenordnung wie für Neutral-Ammoncitrat [103, S. 12]. Diese genannten Werte liegen allerdings unterhalb derer, die für andere Phosphordüngemittel in Höhe von bis zu 100 % bekannt sind [103, S. 12].

### 3.2.2 Einfluss von Additiven auf die Phosphorlöslichkeit

Durch die gezielte thermochemische Behandlung mit Zugabe von Additiven ist eine Steigerung der Löslichkeiten in Neutral-Ammoncitrat und Zitronensäure für Klärschlammasche möglich [38, S. 14]. Die Phosphorlöslichkeiten sind maßgeblich von den bei der thermischen Behandlung gebildeten Phosphorverbindungen abhängig [103, S. 15]. Den Elementen Eisen, Aluminium und Calcium, die wesentlicher Bestandteil von Klärschlammaschen und Teil der Ausbildung der Phosphorverbindungen sind, wird ebenfalls eine Beeinflussung der Löslichkeit zugeordnet [103, S. 11]. Die Verbesserung der Phosphorverfügbarkeit bzw. -löslichkeit beim Einsatz von Additiven lässt sich durch die Bildung anderer Bindungsformen des in der Klärschlammasche enthaltenen Phosphors gegenüber der klassischen Klärschlammverbrennung erklären.

Bei thermochemischer Nachbehandlung von Klärschlammasche bei 1.000 °C wurde neben Whitlockit z. B. die Bildung von Stanfieldit ( $\text{Ca}_4(\text{Mg,Fe}^{2+})_5(\text{PO}_4)_6$ ) beobachtet [106, S. 388]. Die Zugabe von  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{HCl}$  bewirkte die Bildung von Chlorapatit, Hydroxylapatit, Stanfieldit und Farringtonit [66, S. 1128; 85, S. 630; 107, S. 461; 108, S. 270]. Unter Zugabe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  wurde  $\text{CaNaPO}_4$ ,  $\text{CaKPO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{Na,K})\text{PO}_4$  und  $\text{Ca}_{13}\text{Mg}_5\text{Na}_{18}(\text{PO}_4)_{18}$  gebildet [70, S. 2002; 105, S. 2245; 106, S. 388]. Der Einsatz chlorhaltiger Additive bei der thermochemischen Nachbehandlung von Klärschlammasche resultiert vorwiegend in einer Verbesserung der Löslichkeit in Zitronensäure [103, S. 13]. Karbonate und Sulfate führen hingegen, durch die Bildung von  $\text{CaNaPO}_4$  und ähnlicher Verbindungen, zu einer Steigerung der Phosphorlöslichkeit in Neutral-Ammoncitrat [70, S. 2000].

Die meisten publizierten Untersuchungen zur Verbesserung der Phosphorlöslichkeit beschränken sich auf das Einsatzmaterial Klärschlammasche. Für die direkte thermochemische Behandlung von Klärschlamm (statt Klärschlammasche) wurden bisher nur wenige Untersuchungen zur Phosphorlöslichkeit veröffentlicht. In Abbildung 3.6 ist ein Überblick auf Basis einer Literaturlauswertung zur Phosphorlöslichkeit in Neutral-Ammoncitrat und zweiprozentiger Zitronensäure für thermochemisch behandelte Klärschlämme und Klärschlammaschen mit Zugabe von Additiven dargestellt. Der Median der Löslichkeit in zweiprozentiger Zitronensäure liegt mit ca. 40 % etwas niedriger als der für Neutral-Ammoncitrat in Höhe von ca. 50 %. Auch diese Ergebnisse unterliegen allerdings einer großen Streuung. Als wichtigste Einflussfaktoren auf die Phosphorlöslichkeit sind auf Basis der Literaturlauswertung die Art des Additivs, die Additivkonzentration und die Behandlungstemperatur festzuhalten. Allerdings ist die Datenverfügbarkeit im Vergleich zur Schwermetallreduktion gering.

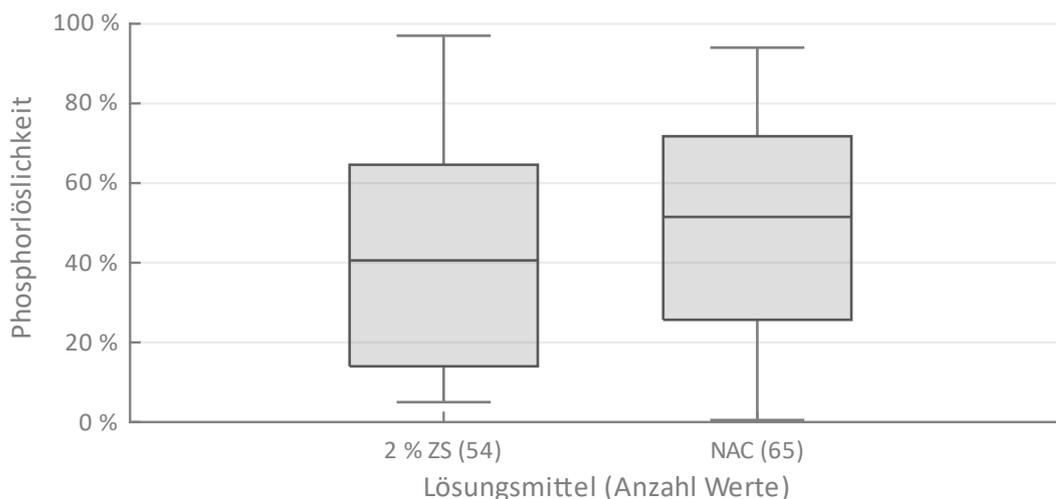


Abbildung 3.6: In publizierten Untersuchungen erreichte Phosphorlöslichkeiten durch thermochemische Behandlung von Klärschlamm oder Klärschlammasche. Die Anzahl der hinterlegten Datenwerte  $n$  ist in Klammern angegeben. Berücksichtigte Publikationen: [66; 69; 70; 71; 82; 84; 85; 86; 88; 89]

### 3.3 Beispiele bestehender Verfahren

Als relevante, marktverfügbare thermochemische Phosphorrückgewinnungsverfahren sind die Verfahren AshDec und EuPhoRe zu benennen. Diese beiden Verfahren unterscheiden sich insbesondere durch den Einsatzstoff. Während im AshDec-Verfahren Klärschlammasche thermochemisch behandelt wird, zielt das EuPhoRe-Verfahren auf die Behandlung von Klärschlamm ab. Zudem wird die thermochemischen Phosphorrückgewinnung von verschiedenen Herstellern von Klärschlammverbrennungsanlagen und Forschungseinrichtungen zurzeit untersucht.

#### 3.3.1 AshDec

Das AshDec-Verfahren wurde ursprünglich im EU-Projekt SUSAN entwickelt [109]. Als Additiv wurde  $MgCl_2$  im Prozess zur Klärschlammasche zugegeben, wodurch hohe Schwermetallreduktionen erzielt wurden. Allerdings wurden im Vergleich zu konventionellen Düngemitteln deutlich schlechtere Pflanzenverfügbarkeiten bzw. -löslichkeiten erreicht. Deshalb wurde das Verfahren durch Veränderung der Additivauswahl angepasst. In der aktuell angebotenen Verfahrensvariante des AshDec-Verfahrens werden vorzugsweise Alkali-Additive wie  $Na_2CO_3$  oder  $Na_2SO_4$  eingesetzt. Vorteil beim Einsatz dieser Additive gegenüber von Chloriden ist eine geringere korrosive Wirkung sowie eine weitere Verbesserung der Pflanzenverfügbarkeit. Allerdings ist mit dem Verzicht auf Chloride auch ein geringerer Austrag der Schwermetalle wie Kupfer, Blei und Zink aus der Asche verbunden. Daher sind für den Einsatz des Verfahrens nur Klärschlammaschen mit niedrigen Schwermetallkonzentrationen geeignet, die unterhalb der Grenzwerte der AbfklärV und DüMV liegen. [110, S. 497–498]

Ein vereinfachtes Verfahrensschema des Prozesses ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Die Behandlung der Asche erfolgt in Mischung mit den Additiven und bis zu 10 % Klärschlamm als Reduktionsmittel in einem erdgasbefeuerten Drehrohrofen bei Temperaturen von 950–1.000 °C. Ein Teil der Schwermetalle und andere flüchtige Bestandteile werden verdampft und über eine Abgasreinigung ausgeschleust. Als Produkt fällt die kalzinierte Asche an, in welche der in der Ausgangsasche enthaltene

Phosphor nahezu vollständig überführt wird. Der Phosphorgehalt und die -löslichkeit im Endprodukt sind abhängig von den Betriebsparametern und der eingesetzten Asche. Als Orientierungswerte werden vom Verfahrensanbieter eine Phosphorrückgewinnungsrate von  $> 95\%$  sowie ein Phosphatgehalt ( $P_2O_5$ ) von  $18,4\%$  bei einer P-Löslichkeit in Neutral-Ammoncitrat in Höhe von  $> 80\%$  angegeben [111].

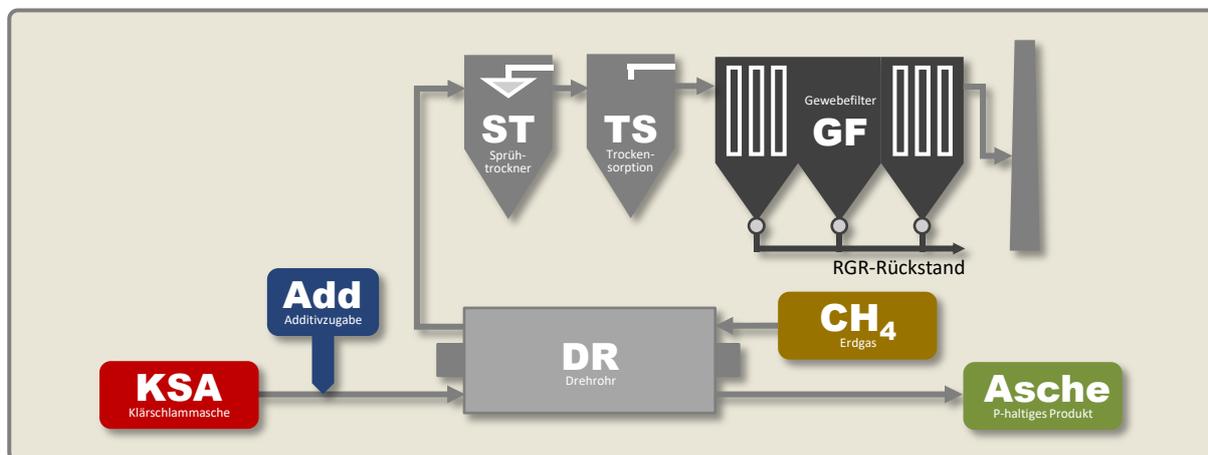


Abbildung 3.7: Vereinfachtes AshDec Verfahrensschema. Eigene Abbildung in Anlehnung an [111].

Der geplante Aufbau einer großtechnischen Anlage am Standort Altenstadt in Bayern wurde aufgrund des hohen Gasbedarfes des Prozesses im Rahmen eines Forschungsprojektes gestoppt. Stattdessen wird die direkte Zugabe von Additiven bei der Klärschlammverbrennung in einer Rostfeuerung erprobt. [112, S. 11]

### 3.3.2 EuPhoRe

Das EuPhoRe-Verfahren (lizensiert und patentiert durch die EuPhoRe GmbH) ist ein thermochemisches Phosphor-Recyclingverfahren, bei dem Klärschlamm als Einsatzstoff aufgegeben wird [113]. Das Verfahren basiert auf der gestuften Anordnung einer Reduktions- und einer Oxidationszone innerhalb eines Drehrohrreaktors. Die Zonen werden bei ca.  $650\text{--}800\text{ °C}$  und  $900\text{--}1.000\text{ °C}$  betrieben und gehen ohne räumliche Trennung ineinander über.

Die für den Prozess notwendige thermische Energie wird durch die direkte Zugabe von Rauchgas, z. B. aus dem Kessel einer MVA (Abbildung 3.8) oder einer Gasfeuerung, in das Drehrohr eingebracht. Das Rauchgas wird dafür mit einer Temperatur von  $900\text{--}1.050\text{ °C}$  direkt aus dem Feuerraum entnommen. Für die im Drehrohr ablaufenden Reaktionen ist es erforderlich, dass im zugeführten Rauchgas ausreichend Restsauerstoff enthalten ist. Der Prozess im Drehrohr läuft im direkt beheizten Gegenstromverfahren ab. Das Rauchgas wird dem Prozess auf der Produktseite des Feststoffes zugeführt und verlässt den Reaktor auf der Feststoff-Eduktseite, währenddessen treten Rauchgas und Feststoff in direkten Kontakt miteinander. In der (bezüglich des Feststoffes) ersten Stufe, der Reduktionszone, findet nach der Trocknung eine Entgasung (Pyrolyse) des entwässert zugegebenen Klärschlammes bei Temperaturen von  $650\text{--}800\text{ °C}$  statt. Anschließend erfolgt in der zweiten Stufe, der Oxidationszone, eine Nachverbrennung des entgasten Materials bei  $900\text{--}1.000\text{ °C}$ . Durch den im Rauchgas enthaltenen Restsauerstoffgehalt findet insgesamt eine nahezu vollständige Oxidation im

Prozess statt, wobei nach Angaben der Verfahrensentwickler im Produkt eine maximale Kohlenstoffkonzentration von 6 % verbleibt. Das entstehende Pyrolysegas strömt zusammen mit dem sauerstoffabgereicherten Rauchgas auf der Feststoff-Eduktseite aus dem Drehrohr entweder zurück in den Feuerraum der MVA oder einen Abhitzekeessel. Durch die Zugabe von Additiven zum Klärschlamm in Form von z. B. Magnesiumchlorid soll auf Basis der in den Kapiteln 3.1 und 3.2 erläuterten Grundlagen ein hoher Austrag von Schwermetallen aus dem Klärschlamm in die Gasphase und eine Verbesserung der Verfügbarkeit des in der Asche verbleibenden Phosphors erreicht werden. In der Rauchgasreinigung der MVA bzw. der dem Abhitzekeessel nachgeschalteten Rauchgasreinigung werden anschließend die Schadstoffe aus der Klärschlammmentgasung und -verbrennung abgeschieden. Als festes Produkt des Drehrohrprozesses fällt die Klärschlamm-Asche an. Beim Einsatz von entwässertem Klärschlamm ist im Koppelbetrieb mit einer MVA ein autothermer Betrieb der Anlage möglich, bei getrocknetem Klärschlamm kann die Überschussenergie über das Rauchgas im MVA- oder Abhitzekeessel genutzt werden. [114, S. 180–181]

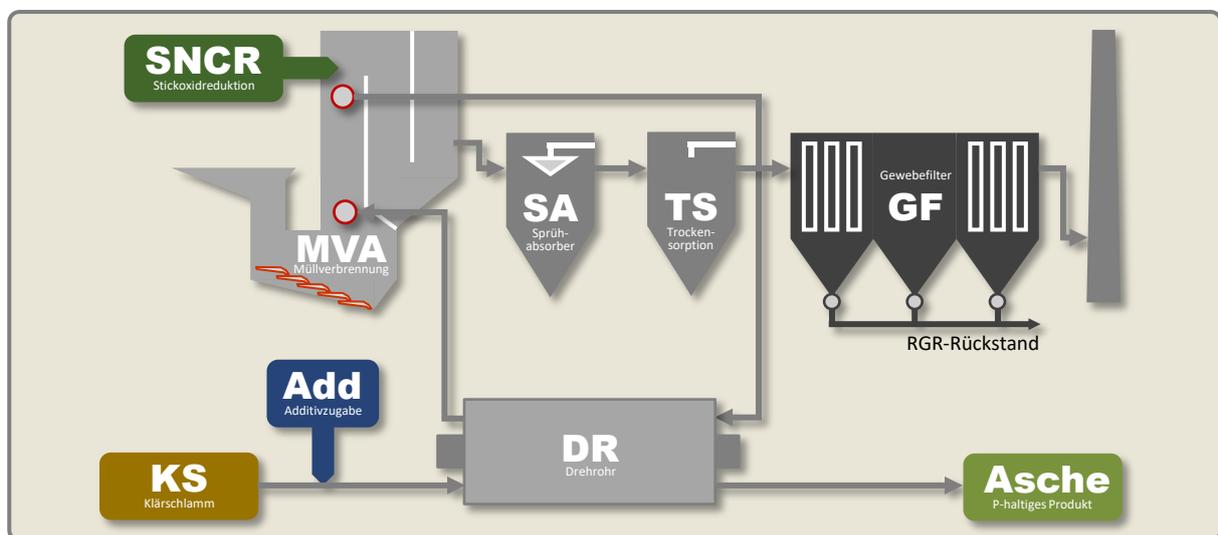


Abbildung 3.8: Vereinfachtes Verfahrensschema des EuPhoRe-Verfahrens im Kopplungsbetrieb mit einer MVA. Eigene Abbildung in Anlehnung an [115, S. 3].

Das EuPhoRe-Verfahren definiert sich durch die gestufte thermische Behandlung des Klärschlammes über Trocknung, Pyrolyse und anschließende Verbrennung sowie die Zugabe von Additiven zur Überführung von Schwermetallen in die Gasphase und Verbesserung der Verfügbarkeit des in der Klärschlamm-Asche verbleibenden Phosphors. Das Verfahren wurde bislang in zwei bestehenden großtechnischen Drehrohanlagen zur thermischen Klärschlammverwertung in der Schweiz mit einem Durchsatz von 4 Mg<sub>OS</sub>/h und 1,2 Mg<sub>OS</sub>/h, die wie zuvor beschrieben in Kopplung mit einer MVA betrieben werden, erprobt [116, S. 484; 117, S. 7–8]. Weiterhin wurde in Dinslaken im Jahr 2019 eine Pilotanlage mit einem Durchsatz von maximal 100 kg<sub>OS</sub>/h zur weiteren Verfahrensoptimierung in Betrieb genommen [118, S. 7]. Die Umsetzung an einer großtechnischen Anlage in Mannheim mit einem Durchsatz von 37.500 Mg<sub>TM</sub>/a ist zudem geplant [119].

Nach Herstellerangaben beträgt der Phosphorrückgewinnungsgrad im Verfahren ca. 95 %. Aus eigenen Untersuchungen gibt EuPhoRe einen Phosphatgehalt (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) von 15–20 %, bei einer Löslichkeit in

Neutral-Ammoncitrat von 50–60 % an. Auf Basis durchgeführter Untersuchungen wird zudem angegeben, dass die Grenzwerte der DüMV eingehalten werden können, sodass das Produkt nach einer mechanischen Aufbereitung durch Mahlen und Granulieren das Potenzial zur direkten Verwertung als Düngemittel hat [116, S. 488; 118, S. 14].

### 3.3.3 Weitere Verfahrensansätze

Ein zum EuPhoRe-Verfahren vergleichbarer Ansatz wird von der Firma Werkstätten heating-systems GmbH verfolgt. Die thermochemische Behandlung von Klärschlamm erfolgt ebenfalls in einem Drehrohr. Unterschiede im Vergleich zum EuPhoRe-Verfahren bestehen insbesondere in einer Vortrocknung des Klärschlammes sowie dem Betrieb des Drehrohres im Gleichstrom, bei der der getrocknete Klärschlamm und die Verbrennungsluft in gleicher Richtung durch das Drehrohr geführt werden. Die anfallende Klärschlammasche soll anschließend als Düngemittel eingesetzt werden. Typische Phosphorgehalte ( $P_2O_5$ ) werden vom Hersteller in Höhe von 15–20 % angegeben. Die Zugabe von Additiven zum Klärschlamm vor der thermochemischen Behandlung zur Reduktion von Schwermetallen in der Klärschlammasche und zur Steigerung der Phosphorlöslichkeit wird zurzeit erprobt. [120, S. 122–125]

Die Firma Carbotechnik Energiesysteme GmbH bietet eine speziell für die Verbrennung von Klärschlamm entwickelte Staubfeuerung an. Dazu wird der Klärschlamm auf einen TR-Gehalt von 90 % vorgetrocknet sowie aufgemahlen und anschließend durch ein Dosiersystem zum Impulsbrenner gefördert. Die Verbrennung erfolgt unter gestufter Luftzugabe, durch die eine intensive Turbulenz und Durchmischung von Klärschlammstaub und Verbrennungsluft erzeugt wird. Zurzeit werden im Forschungsvorhaben DreiSATS Vorversuche im Labormaßstab zur Integration der thermochemischen Phosphorrückgewinnung in den Verbrennungsprozess durchgeführt. Bei der Übertragung auf den Technikumsmaßstab soll die Zugabe von Additiven vor der Mahlung des Klärschlammes erfolgen, sodass eine intensive Durchmischung vor Zuführung zum Impulsbrenner erreicht wird. Zur Abscheidung der Klärschlammasche ist im Konzept eine Heißgasfiltration mittels keramischen Filters vorgesehen. Die Untersuchungsergebnisse zur Integration des Ansatzes in die Klärschlammverbrennung mittels Staubfeuerung stehen zurzeit aus. [121, S. 103; 122, S. 156–160]

Ein weiterer in der Entwicklung befindlicher Ansatz zur Integration der thermochemischen Phosphorrückgewinnung in ein Verbrennungsverfahren ist das P-Xtract Verfahren der Firma Wehrle Werk AG. In diesem Ansatz wird die Zugabe von Additiven zum Klärschlamm vor der Verbrennung in einer stationären Wirbelschicht erprobt. Im verfolgten Konzept ist ebenfalls eine an den Verbrennungsprozess anschließende Heißgasfiltration der Klärschlammasche vorgesehen. In diesem Konzept soll diese mittels Zyklon erfolgen. Bislang wurden Voruntersuchungen im Labormaßstab durchgeführt, aber nur wenige Ergebnisse publiziert. [123; 124]

Im Forschungsvorhaben Abonocare werden an der TU Dresden Untersuchungen zur gezielten Schadstoffreduzierung und Phosphoranreicherung in Klärschlammaschen, ebenfalls durch den Einsatz von Additiven durchgeführt. Bislang beschränkten sich die Untersuchungen größtenteils auf den Labormaßstab. Im nächsten Schritt soll der Ansatz zudem in Verbrennungsversuchen an einer

institutseigenen halbertechnischen stationären Wirbelschicht erprobt werden. Für die Abscheidung der Klärschlammasche ist wie im Forschungsvorhaben DreiSATS der Einsatz einer Heißgasfiltration mittels keramischen Filters vorgesehen. [125]

### 3.4 Defizite und Forschungsbedarf

Aus der Auswertung der gesichteten Publikationen wurden die folgenden bestehenden Forschungsdefizite abgeleitet:

- Die Datenverfügbarkeit zur additivgestützten thermochemischen Behandlung von Klärschlamm ist gering. Der überwiegende Teil der publizierten Untersuchungsergebnisse basiert auf Versuchen mit Klärschlammasche als Edukt.
- Die publizierten Untersuchungsergebnisse verschiedener Autoren sowohl zur Schwermetallreduktion als auch zur Verbesserung der Phosphorverfügbarkeit sind nur bedingt vergleichbar. Dies ist in den unterschiedlichen angewandten Methodiken und der verwendeten Anlagen innerhalb der Versuche begründet. Auch die einsatzstoffbedingte hohe Heterogenität des Probenmaterials erschwert die Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Da in den einzelnen Untersuchungen zudem nur ausgewählte Additive betrachtet wurden, fehlt eine einheitliche Vergleichsgrundlage aller bisher eingesetzter Additive.
- Die Betrachtung des Transfers des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors in die Klärschlammasche bei der thermochemischen Behandlung fehlt in vielen Untersuchungen. Dieser Transfer ist relevant für die Auswahl geeigneter Verfahrensparameter, da für ein erfolgreiches Phosphor-Recycling eine höchstmögliche Überführung des Phosphors in das Produkt erforderlich ist. Auch die Betrachtung der mit den Additiven eingebrachten Elemente, insbesondere Chlor, Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium, fehlt. Chlor soll als Wirksubstanz zur Schwermetallminderung möglichst vollständig in die Gasphase überführt werden und in möglichst geringen Mengen in der Klärschlammasche enthalten sein. Die Anreicherung von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium in der Klärschlammasche bietet Vorteile, da diese Elemente ebenfalls wichtige Nährstoffe sind.
- Die Datenverfügbarkeit zu den Auswirkungen der eingesetzten Additive auf das thermische Verhalten ist gering. Die Kenntnis über das Ascheschmelzverhalten ist insbesondere bei der Integration des Ansatzes in großtechnische Klärschlammverbrennungsanlagen relevant, um Betriebsprobleme zu vermeiden. Veränderungen des Entgasungs- und Verbrennungsverhaltens können sich zudem auf die Prozessparameter (z. B. Strömungsgeschwindigkeit und Temperaturverläufe) auswirken. Kenntnisse über temperaturabhängige Feststoffmassenänderungen können zudem als Erklärungsgrundlage der Wirkung der Additive verwendet werden.
- Die Übertragbarkeit der thermochemischen Phosphorrückgewinnung vom Labormaßstab auf die Großtechnik ist bisher nur in Drehrohren erfolgt. Die Machbarkeit der Übertragung auf die stationäre Wirbelschicht, dem am häufigsten eingesetzten Verfahren zur Klärschlammverbrennung, fehlt. Entsprechend sind keine publizierten Untersuchungen zu den Auswirkungen auf den Anlagenbetrieb oder die Abgaszusammensetzung verfügbar.

## 4 Angewandte Methodik und verwendete Anlagen

Auf Basis der in Kapitel 3.4 aufgeführten Defizite leitet sich der Forschungsbedarf ab. Zur Behebung dieser Defizite wurden eigene Untersuchungen zum thermochemischen Phosphor-Recycling durchgeführt. Diese beinhalten sowohl Versuche im Labormaßstab als auch erste Tastversuche an einer großtechnischen Klärschlammverbrennungsanlage mit stationärer Wirbelschichttechnik. Die Durchführung thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen diene insbesondere zur Erklärung, Bewertung und Einordnung der experimentell erzielten Erkenntnisse.

### 4.1 Laboruntersuchungen

Die durchgeführten Laboruntersuchungen dienten der Charakterisierung der untersuchten Klärschlämme und eingesetzten Additive. Mittels thermogravimetrischer Analysen und Untersuchungen zum Ascheschmelzverhalten wurden gezielt chemische und physikalische Effekte der Zugabe von Additiven auf die Klärschlammverbrennung untersucht, um einerseits eine Erklärungsgrundlage für die Schwermetallreduktion zu erhalten und andererseits mögliche Auswirkungen auf einen Anlagenbetrieb ableiten zu können. Zudem wurden umfangreiche Verbrennungsversuche zum thermochemischen Phosphor-Recycling, insbesondere hinsichtlich der Schwermetallreduktion und Nährstoffüberführung vom Klärschlamm in die Klärschlammmasche, im Labormaßstab durchgeführt. Die im Labor- und großtechnischen Maßstab produzierten Klärschlammaschen wurden analytisch auf ihre Zusammensetzung und die Löslichkeit des enthaltenen Phosphors hin untersucht. Die angewandten Methoden zur Auswertung der Analyseergebnisse waren für die Untersuchungen im Labor- und großtechnischen Maßstab gleich und werden in den jeweiligen Unterkapiteln vorgestellt.

#### 4.1.1 Probenvorbereitung

Für die durchgeführten Untersuchungen wurden Klärschlämme verschiedener Kläranlagen verwendet. Eine detaillierte Charakterisierung dieser Klärschlämme ist Kapitel 5 zu entnehmen. Die unterschiedlichen Klärschlämme standen im entwässerten oder im vorgetrockneten Zustand sowie teilweise nach weiterer Vorbehandlung, z. B. Pelletierung, zur Verfügung. Die Klärschlammproben wurden zunächst in einem Trockenschrank bei 70 °C auf einen TR-Gehalt von ca. 95-99 % vorgetrocknet. Die Trocknungszeit variierte je nach Anlieferungszustand der Klärschlämme. Die angewandte Methodik zur Bestimmung des Wassergehaltes der Klärschlämme ist in Kapitel 4.1.2 beschrieben. Die Vortrocknung diene im Wesentlichen der Ermöglichung einer Zerkleinerung der Klärschlammproben zur Vorbereitung der weiteren Analytik und Untersuchungen. Die Zerkleinerung des Klärschlammes erfolgte in einer Scheibenschwingmühle für 30 s bzw. auf Korngrößen < 0,25 mm. Exemplarisch sind in Abbildung 4.1 Proben eines entwässerten Klärschlammes (links), eines getrockneten und pelletierten Klärschlammes (Mitte) sowie eines zerkleinerten Klärschlammes aus der Scheibenschwingmühle (rechts) dargestellt.



Abbildung 4.1: Stichprobe von entwässertem Klärschlamm (links), Klärschlamm pellets (Mitte) und Zerkleinerungsrückstand aus der Scheibenschwingmühle (rechts).

Die Klärschlamm-Additiv-Mischungen zur Durchführung der Laboruntersuchungen wurden aus vorgetrocknetem und zerkleinertem Klärschlamm sowie verschiedenen Additiven hergestellt. Alle eingesetzten Additive, die auf Basis des Stands der Forschung in Kapitel 3 ausgewählt wurden, sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Es handelt sich um Chloride, Karbonate und Sulfate. Neben verschiedenen Alkali- und Erdalkaliverbindungen wurden Ammoniumchlorid, welches eine geringe Sublimationstemperatur aufweist und PVC (gepulvert, Partikelgröße  $< 50 \mu\text{m}$ ) getestet. PVC weist neben einem hohen Chlorgehalt auch einen hohen Heizwert auf und bietet somit potenziell Vorteile bei der energetischen Optimierung der Klärschlammverbrennung. Alle Additive lagen als Pulver oder in kristalliner Form (Magnesiumchlorid Hexahydrat und Calciumchlorid Dihydrat) als Feststoff vor. Neben der Reinheit gemäß Hersteller- bzw. Lieferantenangaben sind in Tabelle 4.1 die Chlorgehalte sowie die Schmelz- und Siedepunkte angegeben. Diese Additive wurden den Klärschlämmen für die Laboruntersuchungen in fester Form in verschiedenen Konzentrationen zugemischt.

Die Zugabemenge der Additive erfolgte in Abhängigkeit der einzustellenden Konzentration bezogen auf die TM der Klärschlämme (vgl. Kapitel 4.1.1). Bei chlorhaltigen Additiven bezieht sich die angegebene Konzentration zudem immer auf den Chlorgehalt, um die Vergleichbarkeit verschiedener Chloride miteinander zu gewährleisten. Die Berechnung der Konzentration für chlorhaltige Additive ist in Gleichung 4.1 sowie für die weiteren verwendeten Additive in Gleichung 4.2 angegeben.

$$x_{\text{Cl,KS}} = \frac{x_{\text{Cl,Add}} \cdot m_{\text{Add}}}{m_{\text{TM,KS}}} \quad (4.1)$$

$$x_{\text{Add,KS}} = \frac{m_{\text{Add}}}{m_{\text{TM,KS}}} \quad (4.2)$$

Nach Zugabe der Additive zum Klärschlamm wurden die Mischungen erneut in der Scheibenschwingmühle für 30 Sekunden pulverisiert, sodass ein homogenes Pulver entstand.

Tabelle 4.1: In den Laboruntersuchungen zum additivgestützten thermochemischen Phosphor-Recycling eingesetzte Additive. Die aufgeführten Daten entstammen Hersteller- bzw. Lieferantenangaben sowie [126].

Additiv	Summenformel	Reinheit [%]	Chlorgehalt [%]	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]
Magnesiumchlorid	MgCl <sub>2</sub>	100	74,47	714	1.412
Magnesiumchlorid Hexahydrat	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	100	34,89	118 (Dehydration)	-
Calciumchlorid	CaCl <sub>2</sub>	98	63,89	772	1.670
Calciumchlorid Dihydrat	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	99,8	48,24	176 (Dehydration)	-
Natriumchlorid	NaCl	100	60,66	801	1.413
Kaliumchlorid	KCl	100	47,55	773	1.413
Ammoniumchlorid	NH <sub>4</sub> Cl	100	66,28	338-340 (Sublimation)	-
Polyvinylchlorid	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	99,7	32,41	ca. 210	-
Natriumsulfat	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	0	884	1.429
Natriumcarbonat	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	0	851	1.600
Kaliumsulfat	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	0	1.069	1.689
Kaliumcarbonat	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	0	891	-
Calciumcarbonat	CaCO <sub>3</sub>	99	0	825	-

#### 4.1.2 Brennstoffanalytik

Die für die Charakterisierung von Brennstoffen besonders relevanten Parameter werden durch Immediat-, Heizwert- und Elementaranalysen (Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Chlor) abgedeckt. Diese Analysen wurden für alle Klärschlammproben durchgeführt. Die Immediatanalyse beinhaltet die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile sowie des Wasser- und Aschegehaltes. Flüchtige Bestandteile entweichen bei der Pyrolyse von Festbrennstoffen in die Gasphase. Es handelt sich überwiegend um brennbare Gase. Die flüchtigen Bestandteile wurden in Anlehnung an DIN ISO 18123 in einem Muffelofen (Nabertherm LH30/14) bestimmt. Eine Probe mit einer nominellen Siebgröße von weniger als 1 mm und mit einer Einwaage von  $1 \pm 0,1$  g wurde für eine Dauer von sieben Minuten bei 900 °C unter Luftabschluss in einem Tiegel mit Deckel, aus dem austretende Gase entweichen können, erhitzt. Anschließend wurde die Massendifferenz bestimmt und die flüchtigen Bestandteile berechnet. Die Ermittlung der flüchtigen Bestandteile erfolgte für alle untersuchten Klärschlammproben als Doppelbestimmung. [127]

Der Wassergehalt von Brennstoffen ist definiert als die Masse, die aus einer Probe bei einer Temperatur von  $105 \pm 2$  °C ausgetrieben wird [128, S. 4]. Bei Klärschlamm wird gemäß AbfklärV (Anlage 2) abweichend der TR-Gehalt ermittelt, welcher als der Massenanteil definiert ist, der zurückbleibt, wenn eine Probe bei  $105 \pm 2$  °C getrocknet wird [129, S. 5]. Der TR-Gehalt entspricht somit der Differenz des Wassergehaltes zu 100 %. Zur Bestimmung des TR-Gehaltes von entwässertem Klärschlamm, erfolgte zunächst eine Vortrocknung des unzerkleinerten Materials im Trockenschrank bei  $70 \pm 2$  °C für ca. 24 h. Anschließend wurde der vorgetrocknete Klärschlamm in der Scheibenschwingmühle zerkleinert und erneut im Trockenschrank bei  $105 \pm 2$  °C bis zur

Massenkonstanz getrocknet. Der so in Anlehnung an DIN EN ISO 18134-1 und DIN EN 15934 ermittelte Wassergehalt bezieht sich auf die Originalsubstanz des Klärschlammes. Der Wassergehalt bzw. TR-Gehalt wurde für alle untersuchten Klärschlammproben mit einer Einwaage von  $25 \pm 1$  g in Doppelbestimmungen ermittelt. [128; 129]

Als Asche von Brennstoffen werden die anorganischen festen Rückstände der Verbrennung bezeichnet. Asche besteht im Wesentlichen aus mineralischen Bestandteilen, welche z. B. als Oxide, Sulfate oder Karbonate vorliegen. Für biogene Festbrennstoffe wird der Aschegehalt standardmäßig bei einer Temperatur von  $550 \pm 10$  °C bestimmt [130, S. 6]. Bei Klärschlamm erfolgt nach AbklärV (Anlage 2) die Bestimmung des Glühverlustes. Dieser ist definiert als der Massenanteil, der nach Verglühen einer Probe bis zur Massenkonstanz bei einer festgelegten Temperatur ( $550 \pm 25$  °C) verbleibt [131, S. 5]. Der Glühverlust entspricht somit der Differenz aus 100 % und dem Aschegehalt. Der Aschegehalt aller untersuchten Klärschlammproben wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 18122 bei einer Temperatur von 550 °C im Muffelofen (LH30/14 der Firma Nabertherm) und einer Einwaage von  $1 \pm 0,1$  g in Doppelbestimmungen ermittelt. [130; 131]

Mithilfe des Heizwertes wird die freisetzbare Wärmeenergie durch vollständige Oxidation eines Brennstoffes angegeben. Beim Heizwert wird im Gegensatz zum Brennwert die Wärme aus der Kondensation des im Abgas enthaltenen Wasserdampfes nicht berücksichtigt. Die Bestimmung des Brennwertes erfolgte in Anlehnung an DIN EN ISO 18125 mithilfe eines Bombenkalorimeter (C200 der Firma IKA). Zwei Proben mit einer Einwaage von  $1 \pm 0,1$  g wurden nacheinander in komprimierter Sauerstoffatmosphäre im Druckgefäß (Bombe) bei 40 bar verbrannt. Die bei der Verbrennung einer Probe freigewordene Wärme wurde mithilfe der aus dem Aufheizen eines umliegenden Wasserbades resultierenden gemessenen Temperaturerhöhung ermittelt. Weil in dieser Analysemethode auch die Kondensation des in der Gasphase enthaltenen Wassers enthalten ist, erfolgte eine Umrechnung des Brennwertes auf den Heizwert unter Berücksichtigung des Wasserstoffgehaltes aus der Elementaranalyse. [132]

Die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff der untersuchten Klärschlammproben wurden in Anlehnung an die DIN EN ISO 16948 im Analysegerät CHN-628 der Firma LECO bestimmt. Dazu wurden getrocknete Klärschlammproben mit einer Einwaage von  $0,1 \pm 0,01$  g bei 950 °C in Sauerstoffatmosphäre verbrannt. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden über die Gaskomponenten CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O mittels Infrarotspektroskopie gemessen. Der zu NO<sub>2</sub> oxidierte Stickstoff wird im Gerät erneut zu Stickstoff reduziert und mittels Wärmeleitdetektor gemessen. Die Analysen des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalts wurden in Dreifachbestimmungen durchgeführt. [133]

Die Bestimmung des Schwefelgehaltes der untersuchten Klärschlammproben erfolgte in Anlehnung an DIN 51724-1 im Analysegerät SC-144DR der Firma LECO. Dazu wurden drei Proben mit einer Einwaage von jeweils 0,18 g bei 1.350 °C nacheinander im Sauerstoffstrom verbrannt und der Schwefelgehalt über die Messung von SO<sub>2</sub> mittels Infrarotspektroskopie bestimmt. [134]

Der Chlorgehalt wurde in Anlehnung an DIN 51727 mithilfe des Analysegerät Schott Titroline alpha bestimmt. Zunächst wurden zwei Proben mit einer Einwaage von jeweils 1 g im Sauerstoffstrom in

einem Ofen der Firma Vecstar (VTP4) verbrannt. Die entstehenden Abgase wurden absorbiert und das enthaltene Chlor mittels Silbernitrat-Lösung potentiometrisch titriert, sodass anhand des Silberionen-Verbrauchs der Chlorgehalt bestimmt wurde [135].

### 4.1.3 Elementaranalytik mineralischer Bestandteile und Schwermetalle

Die AbklärV sowie die DüMV geben über die klassische Brennstoffanalytik eine Vielzahl weiterer zu analysierender Bestandteile in Klärschlamm und Klärschlammasche vor. Dies sind insbesondere Bestandteile, für die Grenzwerte oder Kennzeichnungsschwellen bestehen (vgl. Kapitel 2.3). Neben organischen Schadstoffen sind dies überwiegend Nährstoffe und Schwermetalle. Die Bestimmung der jeweiligen Elementgehalte erfolgte aufgrund des im Vergleich zur ICP-Analyse deutlich geringeren Aufwandes überwiegend mittels RFA. Zur Validierung der RFA-Ergebnisse sowie zur Bestimmung von Elementen mit besonders geringen Konzentrationen wurden zusätzlich für exemplarische Proben auch ICP-Analysen durchgeführt.

#### RFA

Die RFA wird zur Multielementanalytik für flüssige und feste Materialproben eingesetzt. Die Methode ist zerstörungsfrei, da kein Probenaufschluss erforderlich ist, und mit vergleichsweise geringem Aufwand durchführbar. Das Messprinzip beruht auf der Detektion von elementspezifischer Röntgenfluoreszenzstrahlung. Dazu wird zunächst Röntgenstrahlung mit hoher Intensität und kleiner Wellenlänge erzeugt. Das zu untersuchende Probenmaterial wird mit dieser Röntgenstrahlung bestrahlt, wodurch Elektronen aus der inneren Schale eines Atoms entfernt werden. Zur Stabilisierung des Atoms schließt ein Elektron einer höheren Schale die entstandene Lücke auf. Dabei wird, aufgrund des Übergangs des Elektrons von einem höheren auf ein niedrigeres Energieniveau, Energie in Form von Röntgenfluoreszenzstrahlung abgegeben. Da die Röntgenfluoreszenzstrahlung charakteristisch für jedes einzelne Element ist, ist über Detektion der wellenlängenabhängigen Strahlungsintensität eine Bestimmung der Elementgehalte möglich. Die Quantifizierung erfolgt durch den Abgleich mit den in einer Auswertesoftware hinterlegten Kalibrierproben aus Datenbanken. [136; 137; 138, S. 41–48]

Anhand der Art der Dispersion des Fluoreszenzspektrums erfolgt eine Unterteilung von RFA-Geräten in wellenlängendispersive Spektrometer (WDS) und energiedispersive Spektrometer (EDS). Beim WDS wird die Strahlung anhand ihrer Wellenlänge dispergiert und in Strahlenbündeln vom Detektor erfasst. WDS ermöglichen dadurch zwar eine geringere Messunsicherheit, sind aber mit deutlich höheren Analysezeiten verbunden. Bei EDS wird die gesamte Strahlung gleichzeitig vom Detektor erfasst wodurch eine Simultanauswertung ermöglicht wird, was mit hohen Zeitersparnissen einhergeht. Allerdings ist die Separation von benachbarten Elementlinien nicht so eindeutig möglich wie bei WDS. Durch die Entwicklung neuer Möglichkeiten zur Verstärkung der Messsignale bei gleichzeitiger Unterdrückung von Rauschen durch entsprechende Filtertechniken sind die Nachteile der EDS heutzutage gegenüber der WDS marginal [139, S. 60].

Mit Hilfe von RFA wurden die Gehalte an mineralischen Bestandteilen, Spurenelementen und Schwermetallen im Klärschlamm, in den Klärschlamm-Additiv-Mischungen und in den aus

Verbrennungsversuchen resultierenden Klärschlammaschen bestimmt. Die Proben wurden zunächst in einer Scheibenschwingmühle gemahlen und mit Hoechst Wachs Mikropulver als Bindemittel vermischt. Der Verdünnungsfaktor wurde auf Basis der Proben- und Wachseinwaage, welche mit einer Auflösung von 0,1 mg eingewogen wurden, bestimmt. Die Proben-Wachs-Mischungen wurden anschließend mit einer hydraulischen Presse zu Tabletten mit einem Durchmesser von 32 mm, einer Höhe von ca. 4 mm und möglichst glatter Oberfläche gepresst. In Abbildung 4.2 sind exemplarisch die gepressten Tabletten für eine Klärschlamm- und Klärschlammascheprobe (ohne Additive, Verbrennungstemperatur 850 °C) zur Durchführung der RFA dargestellt.

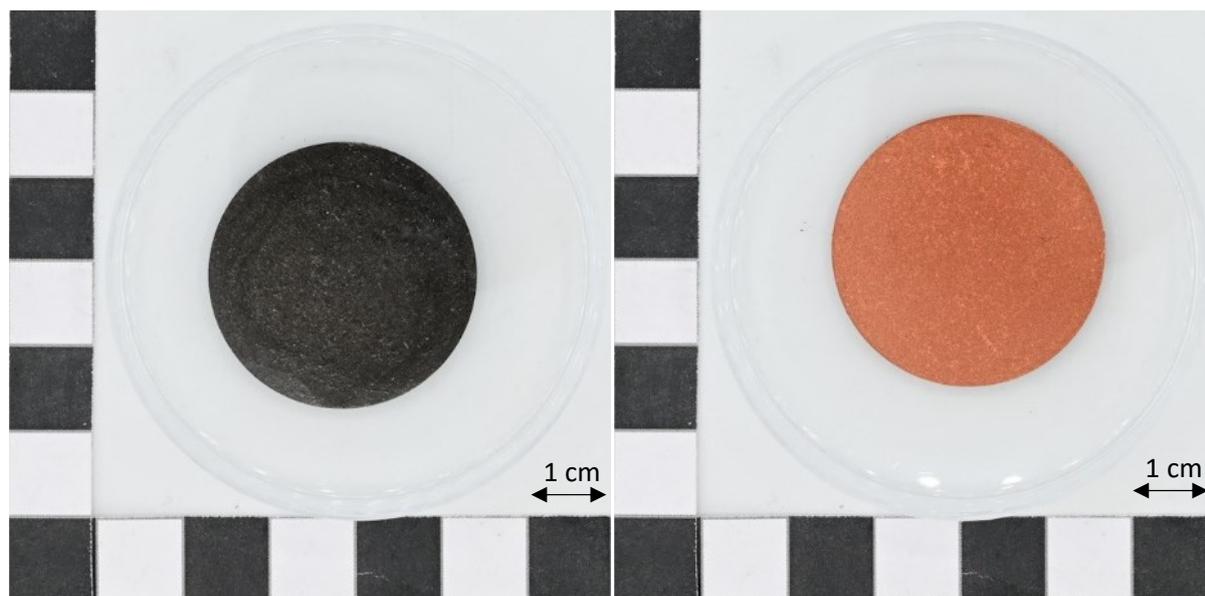


Abbildung 4.2: Zu Tabletten gepresste Klärschlamm- (links) und Klärschlammascheprobe (rechts) für die RFA.

Die RFA wurden mittels EDS (Spectro XEPOS) und Messung im Vakuum durchgeführt. Zur Verringerung der Messunsicherheiten ist es erforderlich Referenzproben mit bekannter Zusammensetzung als Vergleichsmessung durchzuführen [139, S. 9]. Für die Probenmaterialien Klärschlamm und Klärschlammasche sind diese Vergleichsanalysen in der verwendeten Auswertedatenbank hinterlegt. Aufgrund der einstoffbedingten Inhomogenität von Klärschlamm und Klärschlammasche wurden die Analysen in vierfacher Ausführung ermittelt und die Messunsicherheit in der weiteren Auswertung berücksichtigt (vgl. Kapitel 4.3).

## ICP

Mittels induktiv gekoppelten Plasmas mit optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES) oder Massenspektrometrie (ICP-MS) wird die Multielementanalytik wässriger Proben durchgeführt. Zur Analytik von festen Proben müssen diese zunächst mithilfe von Säuren aufgeschlossen und in eine flüssige Phase überführt werden. Anschließend werden die Probenlösungen zerstäubt und in ein induktiv gekoppeltes Argonplasma eingebracht. Durch die vorherrschenden Temperaturen von 6.000–8.000 K werden die in der Probe enthaltenen Atome angeregt und ionisiert. Bei der ICP-OES werden die elementspezifischen Strahlungen, die beim Zurückfallen der Atome in den Ausgangszustand emittiert werden, detektiert. Auf Basis der Strahlungsintensität, welche proportional zur

Elementkonzentration ist, wird durch den Abgleich mit Kalibrierlösungen die quantitative Bestimmung durchgeführt. Bei der ICP-MS werden die ionisierten Atome in ein Massenspektrometer geleitet. Auch in diesem Fall erfolgt die quantitative Bestimmung der Elementgehalte durch den Abgleich mit Kalibrierlösungen. [140, S. 255–257]

Die Analyseergebnisse der ICP-OES und ICP-MS werden im Gegensatz zur RFA maßgeblich durch den Probenaufschluss beeinflusst. In der AbfklärV und DüMV wird der Königswasseraufschluss für die Klärschlamm- und Klärschlammascheanalytik vorgegeben [39, S. 25; 141, S. 3]. Allerdings werden einige Elemente mittels Königswassers (KW) nicht vollständig aufgeschlossen (z. B. Aluminium, Natrium, Silizium). Durch Aufschlüsse mit Perchlorsäure oder Flusssäure (HF) werden für einige Elemente (insbesondere Schwermetalle) im Vergleich zum Königswasseraufschluss höhere Konzentrationen ermittelt [39, S. 62–65]. Die in dieser Arbeit ausgewerteten Analyseergebnisse, die mittels ICP-OES und ICP-MS bestimmt wurden, stammen aus externen Laboratorien und wurden nach bzw. in Anlehnung an jeweilige Normen [142; 143; 144; 145; 146] durchgeführt. In den Auswertungen in dieser Arbeit ist die angewandte Analysemethode (ICP-OES oder ICP-MS) sowie der durchgeführte Probenaufschluss (KW oder HF) angegeben.

Gegenüber der Elementanalytik mittels RFA bestehen insbesondere bei der Bestimmung von Elementen mit besonders geringen Konzentrationen (z. B. Quecksilber und Thallium) Vorteile, da diese teilweise unterhalb der Nachweisgrenzen der RFA liegen. Nachteile bestehen hingegen hinsichtlich des erforderlichen Probenaufschlusses bei der ICP-OES und ICP-MS. Insbesondere beim Königswasseraufschluss sind Minderbefunde durch unvollständigen Aufschluss einzelner Elemente möglich. Mittels RFA ist eine Erfassung der vollständigen Elementgehalte möglich [139, S. 212]. Dennoch wurden in publizierten Untersuchungen gute Übereinstimmungen von Klärschlammascheanalysen festgestellt, die vergleichend mittels ICP und RFA durchgeführt wurden [39, S. 56]. Zur Bewertung der Übereinstimmungen bzw. Abweichungen der Ergebnisse der RFA- und ICP-Analytik wurde die prozentuale Abweichung nach Gleichung 4.3 berechnet.

$$\Delta x_{\text{RFA-ICP},i} = \left| \frac{x_{i(\text{ICP})}}{x_{i(\text{RFA})}} - 100 \% \right| \quad (4.3)$$

#### 4.1.4 Thermogravimetrische Analytik

Die thermogravimetrischen Analysen von Klärschlamm, Klärschlamm-Additiv-Mischungen und Additiven wurden in einer STA PT1600 der Firma Linseis durchgeführt. Der Aufbau des Gerätes ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

Die zerkleinerten und homogenisierten Proben wurden zu  $20 \pm 1$  mg in Aluminiumoxid-Tiegeln eingewogen. Die Proben wurden anschließend in Luftatmosphäre, welche durch einströmendes Spülgas in das Ofeninnere (synthetische Luft, 79 Vol.-%  $\text{N}_2$  und 21 Vol.-%  $\text{O}_2$ ) eingestellt wurde, mit einer Aufheizrate von 30 K/min auf 1.050 °C durch äußere Wärmezufuhr erhitzt. Die Masse der Probe wurde in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit aufgezeichnet. Dadurch konnten chemische Reaktionen und physikalische Effekte in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit detektiert und

mittels gravimetrischer Messung quantifiziert werden. Die Verweilzeit bei Zieltemperatur betrug zehn Minuten. Abweichende Versuchsparameter sind an den jeweiligen Auswertungen angegeben. Alle Untersuchungen wurden als Doppelbestimmung durchgeführt. [140, S. 611–615]

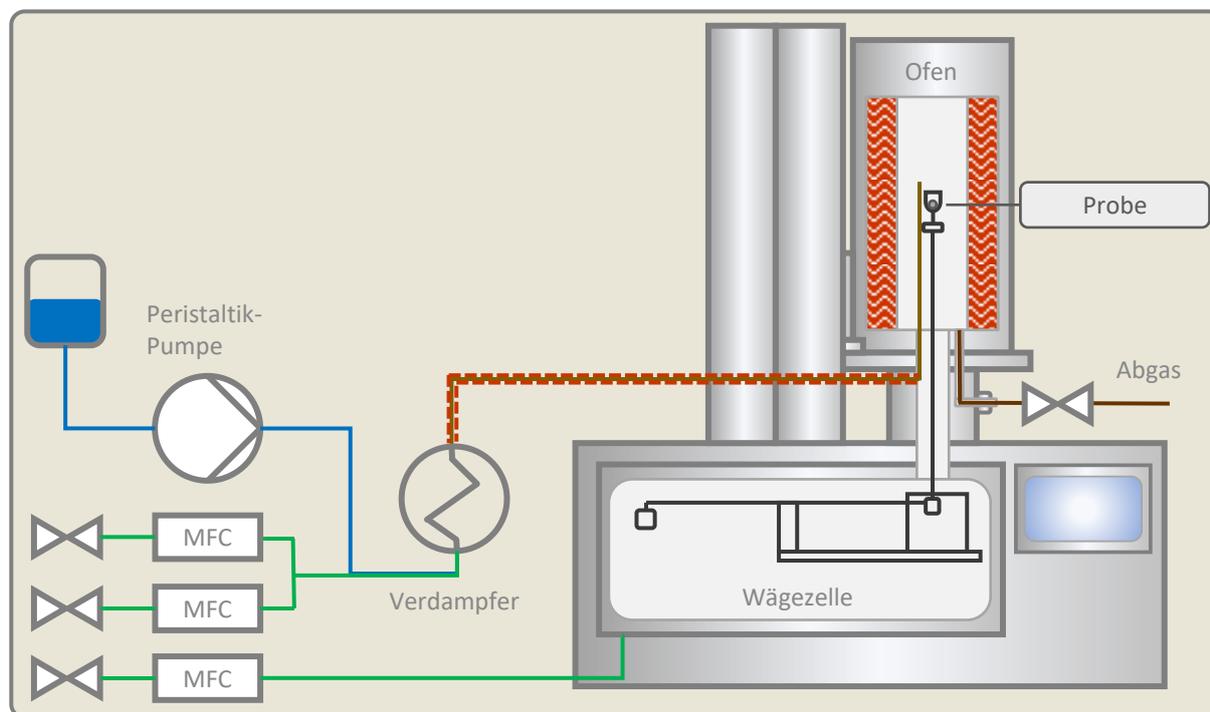


Abbildung 4.3: Aufbau der Thermowaage Linseis STA PT1600. Quelle: Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe an der RWTH Aachen.

#### 4.1.5 Analytik des Ascheschmelzverhaltens

Das Ascheschmelzverhalten wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 21404 mittels Erhitzungsmikroskop EM301 der Firma Hesse Instruments (Abbildung 4.4) mit softwaregestützter Bildauswertung analysiert. Die pulverisierten und homogenisierten Klärschlammgemische wurden dazu in einem Labormuffelofen bei 550 °C und 815 °C in Luftatmosphäre thermisch behandelt. Aus der entstandenen Asche wurde ein zylindrischer, scharfkantiger Probenkörper mit einem Durchmesser und einer Höhe von 3 mm geformt. Dieser Probenkörper wurde mit 50 K/min auf 450 °C und anschließend mit 10 K/min bis auf 1.500 °C oder bis zum Fließen der Probe im Erhitzungsmikroskop aufgeheizt. Währenddessen wurden Bilder der Probenkörper und deren Verformungen aufgezeichnet. Anhand der aufgezeichneten Bilder wurden gemäß DIN EN ISO 21404 und Abbildung 4.5 die charakteristischen Temperaturen bestimmt. Die Analysen zum Ascheschmelzverhalten wurden als Doppelbestimmung durchgeführt.

Das Ascheschmelzverhalten gibt Aufschluss darüber in welchen Temperaturbereichen die Bildung von Versinterungen, Verschlackungen und Ascheagglomeraten in Verbrennungsprozessen auftreten kann. Zur Vermeidung von Ablagerungen, Anbackungen oder Defluidisierungen (bei stationären Wirbelschichten) ist die Kenntnis über das Ascheschmelzverhalten wichtige Basis zum Betrieb der Verbrennungsanlagen. Das Ascheschmelzverhalten ist neben der Verbrennungstemperatur abhängig von der Brennstoffzusammensetzung, insbesondere der aschebildenden Komponenten. Die

Bewertung des Ascheschmelzverhaltens erfolgt nach DIN EN ISO 21404 über die Bestimmung der vier charakteristischen Temperaturen – Schrumpfungsbeginn (Sinterstarttemperatur), Erweichungs-, Halbkugel- und Fließtemperatur. Eine schematische Darstellung zur Beschreibung der charakteristischen Temperaturen während des Schmelzvorgangs von Aschen ist in Abbildung 4.5 zu sehen.



Abbildung 4.4: Darstellung des Erhitzungsmikroskops EM201 der Firma Hesse Instruments. Quelle: Hesse Instruments [147].

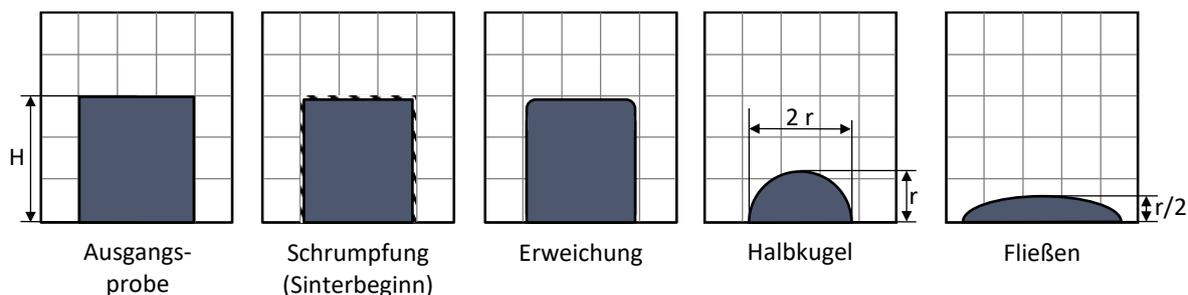


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung zur Bestimmung der charakteristischen Temperaturen während des Schmelzvorgangs. Eigene Abbildung nach [148].

Der Sinterbeginn beschreibt die Temperatur, bei der die Querschnittsfläche der Probe auf 95 % der Ausgangsgröße geschrumpft ist. Die Erweichungstemperatur ist erreicht, wenn erste Rundungen an den Oberkanten des Probekörpers auftreten. Die Halbkugeltemperatur beschreibt die Temperatur, bei der der Probekörper eine runde Form annimmt und die Probenhöhe dem Radius der Grundfläche entspricht. Die Fließtemperatur ist erreicht, sobald die Höhe des Probekörpers der Hälfte des bei der Halbkugeltemperaturbestimmung ermittelten Radius entspricht. [148, S. 6–7]

#### 4.1.6 Verbrennungsversuche (Muffelofen)

Die Verbrennungsversuche zum additivgestützten thermochemischen Phosphor-Recycling wurden im ersten Schritt im Labormaßstab im Muffelofen durchgeführt. Dies ist in dem erheblich geringeren Versuchsaufwand gegenüber großtechnischer Versuche begründet und dient der Eingrenzung der Versuchsparameter. Die pulverisierten und homogenisierten Proben (Klärschlamm und Klärschlamm-Additiv-Mischungen) wurden zu  $10 \pm 1$  g in Porzellantiegeln eingewogen und anschließend im Muffelofen verbrannt. Bei der thermischen Behandlung in Luftatmosphäre wurde diese als Umgebungsluft in den Ofen eingeleitet. Das entstandene Rauchgas wurde über einen Abzug aus dem Ofen abgeleitet. Zur Einstellung reduzierender Bedingungen im Muffelofen wurde anstelle von Umgebungsluft Stickstoff in den Ofen eingeleitet. Unabhängig von der Zieltemperatur wurde der Ofen zunächst mit etwa 10 K/min auf 250 °C aufgeheizt. Die Verweilzeit bei dieser Temperatur betrug 30 min, um eine übermäßige Rauchentwicklung im Ofenraum zu vermeiden. Anschließend wurde der Ofen weiter auf Zieltemperatur (550–1.150 °C, Ofeninnenraumtemperatur) aufgeheizt. Die Verweilzeit bei der Zieltemperatur betrug je nach Versuchsparameter 0,5–2,5 h. Nach dem Abkühlen auf ca. 500 °C wurden die Proben aus dem Ofen entnommen und in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Proben wurden anschließend gewogen und der prozentuale Rückstand nach Gleichung 4.4 berechnet.

$$x_{\text{KSA},i} = \frac{m_{\text{KSA},i}}{m_{\text{KS},i}} \quad (4.4)$$

Die produzierte Asche wurde anschließend einerseits mittels RFA auf ihre Zusammensetzung untersucht, um die Schwermetallreduktion bei den vorgegebenen Prozessbedingungen zu bestimmen (vgl. Kapitel 4.3). Andererseits wurde die Asche für Löslichkeitsversuche zur Bewertung der Phosphorverfügbarkeit verwendet (vgl. Kapitel 4.4).

## 4.2 Tastversuche Industriemaßstab (stationäre Wirbelschicht)

Zur Machbarkeitsprüfung und Überführung erster Versuchsreihen aus dem Labormaßstab auf eine großtechnische Verbrennungsanlage wurden Tastversuche an einer Klärschlammverbrennungsanlage mit stationärer Wirbelschichttechnik durchgeführt. Der Versuchszeitraum war zeitlich begrenzt und erfolgte in enger Abstimmung mit der zuständigen Genehmigungsbehörde, sodass nicht alle Erkenntnisse aus den Laboruntersuchungen direkt auf den Großmaßstab übertragen werden konnten.

### 4.2.1 Anlagen- und Versuchsaufbau

Die Tastversuche wurden an einer Klärschlammmonoverbrennungsanlage am Standort einer Kläranlage durchgeführt. In Abbildung 4.6 ist die Anlage in ihrem Aufbau zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung schematisch skizziert. Im Standardbetrieb der Anlage wird der Klärschlamm nach Entwässerung durch Zentrifugen und Trocknung in einem Scheibentrockner über Dickstoffpumpen und Lanzen direkt in die stationäre Wirbelschichtverbrennung zudosiert. Im Ofen ist lediglich die Zugabe von Primärluft möglich. Eine Sekundärluftzugabe, wie sie heutzutage nach Stand

der Technik üblich ist (vgl. Kapitel 2.4.2), erfolgt nicht. Zur sicheren Einhaltung der Mindesttemperatur von 850 °C wird ein mit Erdgas betriebener Stützbrenner eingesetzt. Die Rauchgasreinigung besteht aus einer SNCR-Anlage, einem Radialstromwäscher als Nassabscheider, einem SO<sub>2</sub>-Wäscher mit Eindüsung von Natronlauge, einem Nass-Elektroabscheider und einem mit Aktivkohle gefüllten Festbettadsorber. Die im Radialstromwäscher und Nass-Elektroabscheider aus dem Rauchgas abgetrennte Asche wird gemeinsam mit dem Waschwasser, dem zyklisch ausgeschleusten Abwasser des SO<sub>2</sub>-Wäschers, dem Spülwasser und Kondensat aus dem Festbettfilter sowie dem im Kamin anfallenden Kondensat in einem Ascheabsatzbecken aufgefangen. Die sedimentierte Asche wird in regelmäßigen Zeitabständen mechanisch mithilfe eines Baggers aus dem Becken gehoben. Das Abwasser aus dem Absatzbecken wird zurück zum Kläranlagenzulauf geleitet. Die wichtigsten Betriebsparameter der Anlage sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die Charakterisierung des in dieser Anlage verbrannten Klärschlammes ist Kapitel 5.1 zu entnehmen.

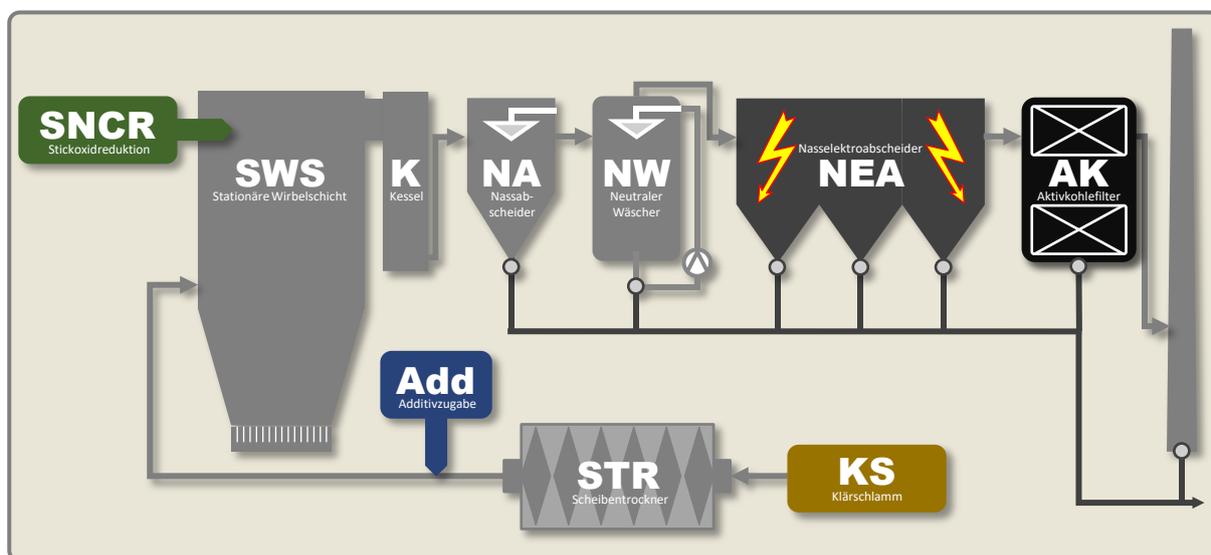


Abbildung 4.6: Verfahrensschema der großtechnischen Klärschlammverbrennungsanlage, an der die Tastversuche durchgeführt wurden.

Tabelle 4.2: Betriebsdaten der Klärschlamm-Monoverbrennungsanlage.

Parameter	Einheit	Werte (TM)	Quelle
Klärschlammthroughsatz (TM)	kg/h	1.086	Hochrechnung aus KS-Aufkommen
TR-Gehalt nach Trocknung	%	37,3	Wert aus KS-Analyse
Heizwert Klärschlamm (OS)	MJ/kg	2,6	Wert aus KS-Analyse
Erdgasdurchsatz	m <sup>3</sup> /h	66	Erfahrungswert (Leitwarte)
Feuerungswärmeleistung (gesamt)	MW	3	Berechnet aus KS-Durchsatz
Rauchgasvolumenstrom	m <sup>3</sup> /h <sub>i.N.,tr.</sub>	9.500	Berechnet aus KS-Durchsatz
Sauerstoffgehalt Rauchgas (Kamin)	Vol. % <sub>i.N.,tr.</sub>	11,1	Mittelwert Emissionsmessung Reingas
Feuchtegehalt Rauchgas (Kamin)	Vol. %	13,7	Mittelwert Emissionsmessung Reingas
Rauchgastemperatur (Kamin)	°C	56,7	Mittelwert Emissionsmessung Reingas
Durchfluss Radialstromwäscher	m <sup>3</sup> /h	65	Erfahrungswert (Leitwarte)

## Additivzugabe

In den durchgeführten Tastversuchen wurden auf Basis des Stands der Forschung und in Abstimmung mit der zuständigen Genehmigungsbehörde als Additive  $MgCl_2$  und  $CaCl_2$  verwendet. Die Zugabe zum Klärschlamm erfolgte zur besseren Dosierbarkeit im kontinuierlichen Prozess in wassergelöster Form. In Tabelle 4.3 sind relevante Informationen zu den beiden verwendeten Additiven zusammengefasst. Die Dosierung erfolgte mittels digitaler Membran-Dosierpumpe. Die Lösung wurde am Trocknerausgang zum Klärschlamm zugegeben. An dieser Stelle wird der Klärschlamm mittels Schnecken in einen Fallschacht gefördert, bevor er mit Dickstoffpumpen direkt in die Verbrennung eingebracht wird. In Rücksprache mit der zuständigen Genehmigungsbehörde wurde die maximale Additivzugabe auf 2 % der Salzlösungen, bezogen auf den Durchsatz der Klärschlamm-trockenmasse, begrenzt.

Tabelle 4.3: Informationen zur Magnesium- und Calciumchlorid-Lösung.

Parameter	Einheit	$MgCl_2$ -Lösung	$CaCl_2$ -Lösung
Additiv-Konzentration	%	33	34
$MgCl_2$ -Gehalt	g/l	436	0,1
$CaCl_2$ -Gehalt	g/l	0	455
Dichte (20 °C)	kg/m <sup>3</sup>	1.330	1.340
Chlorgehalt	%	23,2	21,7

## Probenahme

Da durch die Abscheidung der Asche im Standardbetrieb der Anlage über den Radialstromwäscher (Lösungs-)Reaktionen mit dem Waschwasser nicht ausgeschlossen werden konnten, erfolgte während der Versuchszeiten die Entnahme von trockener Asche durch Extraktion am Rauchgaskanal vor dem Radialstromwäscher. Dazu wurde ein Teilvolumenstrom des Rauchgases in Anlehnung an VDI 2066 Blatt 1 abgesaugt [149]. Das Rauchgas wurde isokinetisch mithilfe einer Absaugpumpe aus dem Rauchgaskanal entnommen und zunächst über einen Zyklon zur Abtrennung der Partikel (Klärschlamm-asche) geleitet. Anschließend erfolgte eine zusätzliche Abscheidung kleinster Partikel mittels Planfilter. Durch den Einsatz einer Kondensatabscheidung – bestehend aus zwei Waschflaschen und einem wassergekühlten Doppelrohr-Wärmeübertrager – sowie eines Aktivkohle- und eines Kieselgelfestbettadsorbers wurde das Rauchgas zum Schutz der eingesetzten Pumpe und der Umwelt getrocknet und gereinigt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.7 gezeigt.

## Emissionsmessung

Zur Untersuchung der Auswirkungen der Additivzugabe im Verbrennungsprozess auf die HCl-Bildung wurden während der Versuche die Rohgase vor Einleitung in den Radialstromwäscher kontinuierlich gemessen. Dazu wurde ein Messsystem nach dem Prinzip der Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometrie der Firma Gasmet verwendet. Durch die Aufzeichnung charakteristischer Absorptionsspektren ist die Bestimmung einzelner Gasbestandteile möglich. Die wellenlängenspezifische Absorptionsstärke ist proportional zur Konzentration dieser Gasbestandteile. Mittels FTIR werden zudem alle IR-Wellenlängen gleichzeitig gemessen und so ein vollständiges

Absorptionsspektrum erzeugt. Dadurch ist die Bestimmung verschiedener Gaskonzentration in einer einzelnen Messung bei gleichzeitiger Kompensation von Interferenzen möglich [150, S. 465–473].

Neben HCl wurden im Rohgas weitere Gasbestandteile (z. B.  $\text{SO}_2$ ) im Rohgas über die Versuchszeiten aufgezeichnet. Zum Nachweis der Einhaltung der Emissionsgrenzwerte gemäß 17. BImSchV wurde die bestehende Reingasmessung der Anlage für die Komponenten Hg,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , CO und Staub genutzt. Zusätzlich wurden während der ersten beiden Versuchstage über einen Zeitraum von jeweils sechs Stunden Emissionsmessungen zur Überwachung der HCl-Gehalte im Reingas, ebenfalls mittels FTIR-Abgasanalysators der Firma Gasmet, aufgenommen.

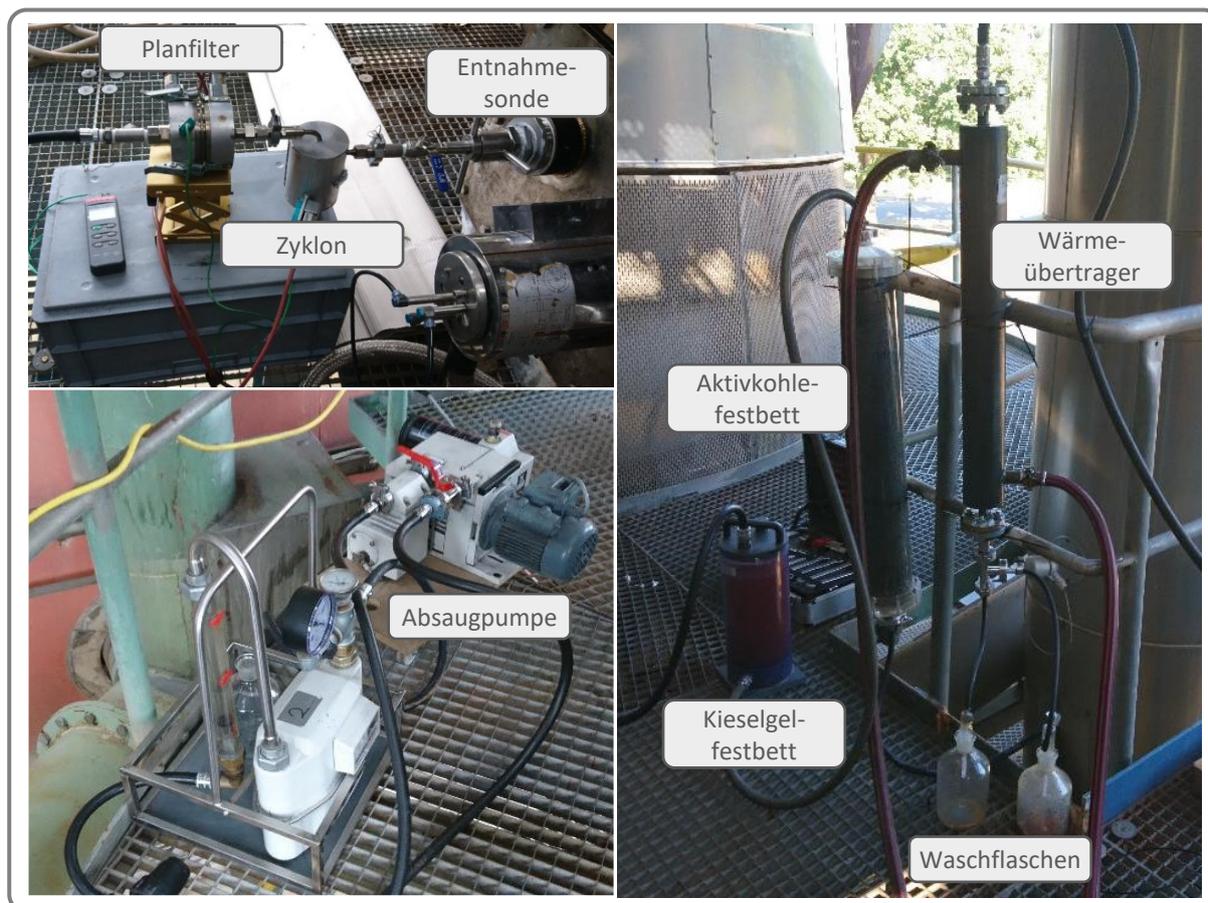


Abbildung 4.7: Versuchsaufbau zur Rauchgasextraktion und Partikelabscheidung. Oben links: Rauchgasentnahme und Partikelabtrennung mittels Zyklons und Planfilter. Rechts: Rauchgaskühlung und -reinigung mittels Wärmeübertrager, Waschflaschen, Aktivkohle- und Kieselgelfestbettadsorber. Unten links: Volumenstrommessung und Absaugeinheit.

#### 4.2.2 Versuchsablauf

Die Versuchsdurchführung erfolgte über einen Versuchszeitraum von drei Tagen. In Tabelle 4.4 ist der zeitliche Ablauf der Additivzugabe während der drei Versuchstage gezeigt. Zu Versuchsbeginn wurde die Einhaltung der Grenzwerte für HCl im Reingas nach 17. BImSchV geprüft. Dazu wurde die Additiv-Dosierung der  $\text{CaCl}_2$ -Lösung schrittweise von 0,5 % auf die höchste einzustellende Dosierung von 2 %, bezogen auf den Klärschlammdurchsatz (TM), gesteigert. Währenddessen wurden die HCl-Emissionen im Reingas am Kamin kontinuierlich überwacht. Die Probenahmen von Klärschlammmasche erfolgten

am ersten Versuchstag erst ab Erreichen der Maximaldosierung von 2 % und dem Nachweis zur Einhaltung des HCl-Emissionsgrenzwertes. Bei Zugabe von  $\text{MgCl}_2$  wurden Proben sowohl bei einer eingestellten Dosierung von 1 % als auch bei 2 % genommen, um auch den Einfluss der Additivkonzentration im großtechnischen Maßstab bewerten zu können. In Tabelle 4.5 sind die resultierenden Massen- und Volumenströme der Salzlösungen aufgelistet.

Tabelle 4.4: Zeitlicher Ablauf der Additivzugabe.

Uhrzeit [hh:mm]	Additiv	Additivdosierung [%]	Probenanzahl (Nummerierung)
<b>Tag 1</b>			
10:30-11:00	$\text{CaCl}_2$	0,5	0
11:00-11:30	$\text{CaCl}_2$	1	0
11:30-12:00	$\text{CaCl}_2$	1,5	0
12:00-16:20	$\text{CaCl}_2$	2	3 (V1, V2, V3)
16:20-18:00	-	-	1 (V4)
<b>Tag 2</b>			
09:15-11:15	$\text{CaCl}_2$	2	1 (V5)
11:15-17:00	$\text{MgCl}_2$	2	4 (V6, V7, V8, V9)
17:00-18:00	$\text{MgCl}_2$	1	1 (V10)
<b>Tag 3</b>			
08:00-09:00	-	-	1 (V11)
09:00-10:00	$\text{MgCl}_2$	1	1 (V12)

Tabelle 4.5: Massen- und Volumenströme der zuzugebenden Additive.

Parameter	Einheit	Klärschlamm (TM)	$\text{MgCl}_2$ -Lösung (33 %)			$\text{CaCl}_2$ -Lösung (34 %)		
			0,5 %	1 %	2 %	0,5 %	1 %	2 %
Massenstrom	kg/h	1.086	16,5	33	66	16	32	64
Volumenstrom	l/h	-	12,4	24,7	49,5	12	24	48

Während der Versuchsdurchführung wurden insgesamt zwölf Proben von Klärschlammasche mittels des in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Aufbaus vor der Rauchgasreinigung entnommen. Dabei wurde jeweils ein Teilvolumenstrom von  $3,5 \text{ m}^3_{\text{i.N.}}/\text{h}$  über einen Zeitraum von 40 Minuten extrahiert. Der Abscheidegrad im Zyklon bezogen auf den Gesamtstaubgehalt (Planfilter und Zyklon) betrug im Mittel 99,5 %. Die im Zyklon abgeschiedenen Aschen wurden für die Auswertung zur Schwermetallreduktion (vgl. Kapitel 4.3) und Steigerung der Phosphorverfügbarkeit (vgl. Kapitel 4.4) verwendet.

### 4.3 Bestimmung der Schwermetallreduktion

Anhand der RFA-Ergebnisse wurde die Reduktion einzelner Elemente bei der Verbrennung von Klärschlamm bzw. Klärschlamm-Additiv-Gemischen in der entstandenen Asche ermittelt. Der Schwerpunkt der Untersuchung lag auf den Schwermetallen Blei, Nickel, Kupfer und Zink, da diese hinsichtlich der Einhaltung der Grenzwerte der DÜMV besonders kritisch sind. Die Reduktion  $r$  der

Elemente  $i$  wurde auf Grundlage der Elementkonzentrationen  $x$  der Input- und Outputmaterialien der Verbrennungsversuche nach Gleichung 4.4 berechnet.

$$r_i = 1 - \frac{m_{\text{KSA}} \cdot x_{\text{KSA},i}}{m_{\text{KS}} \cdot x_{\text{KS},i}} \quad (4.5)$$

Aufgrund der einatzstoffbedingten Inhomogenitäten von Klärschlamm und damit auch von Klärschlammasche ist bei dieser Betrachtung von hohen Messunsicherheiten auszugehen. Daher wurde die Messunsicherheit für die Reduktion der einzelnen Elemente  $\Delta r_i$  in der Auswertung berücksichtigt. Mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzungsrechnung mit den Elementkonzentrationen des Klärschlammes als Input- und der Klärschlammasche als Outputmaterial als unabhängige fehlerbehaftete Messgrößen wurde die Messunsicherheit nach Gleichung 4.6 berechnet.

$$\Delta r_i = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial r_i}{\partial x_{\text{KSA},i}} \cdot \Delta x_{\text{KSA},i}\right)^2 + \left(\frac{\partial r_i}{\partial x_{\text{KS},i}} \cdot \Delta x_{\text{KS},i}\right)^2} \quad (4.6)$$

Für  $\Delta x_{\text{KSA},i}$  und  $\Delta x_{\text{KS},i}$  wurden die Standardabweichungen der jeweiligen Vierfachbestimmung der RFA nach Gleichung 4.7 verwendet.

$$\Delta x_i = \pm \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{m=1}^n (x_{i,m} - \bar{x}_i)^2} \quad (4.7)$$

Die berechneten Messunsicherheiten für die Reduktionen der einzelnen Elemente  $\Delta r_i$  ist in den Ergebnissen angegeben oder in graphischen Auswertungen als Fehlerbalken visuell dargestellt (siehe Kapitel 6.1).

## 4.4 Bestimmung der Phosphorlöslichkeit

Löslichkeitsuntersuchungen wurden mit den hergestellten Klärschlammaschen zur Bewertung des Einflusses der additivgestützten thermochemischen Klärschlammbehandlung auf die Verbesserung der Phosphorverfügbarkeit bzw. -löslichkeit durchgeführt. Auf Grundlage der Vorgaben der DÜMV und des Stands der Forschung wurden die Löslichkeiten in Wasser, in Neutral-Ammoncitrat und in zweiprozentiger Zitronensäure untersucht.

### Lösung in Wasser

Der in Wasser lösliche Phosphoranteil in der Klärschlammasche wurde in Anlehnung an DIN EN 15958 ermittelt. Dazu wurden ca. 4 g Asche mit einer Präzision von 1 mg in einem Erlenmeyerkolben eingewogen. Diesem wurden anschließend 500 ml destilliertes Wasser zugegeben. Zur Vermeidung von Verklumpungen wurde nach Zugabe einer geringen Wassermenge zunächst kräftig geschüttelt und anschließend das restliche Wasser zugegeben. Der mit einem Stopfen verschlossene Erlenmeyerkolben wurde anschließend für 30 min auf einem Plattformschüttler bei Raumtemperatur

geschüttelt. Das Klärschlammasche-Wasser-Gemisch wurde über eine Glasfilterfritte abgenutscht. Der Erlenmeyerkolben wurde anschließend zweimal mit 25 ml destilliertem Wasser ausgewaschen, damit darin keine Reste verbleiben. Der feste Klärschlammascherückstand wurde aufgefangen, bei  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  bis zur Massenkonstanz (für mindestens 2 h) getrocknet und anschließend in einem Exsikkator mit Silicagel abgekühlt. Nach Abkühlung wurde der feste Klärschlammascherückstand zurückgewogen und für die weitere Analytik aufbewahrt. [151]

### Lösung in Neutral-Ammoncitrat

Die Bestimmung der Löslichkeit in Neutral-Ammoncitrat erfolgte in Anlehnung an DIN EN 15957. Dazu wurde eine Ammoncitratlösung, bestehend aus reiner kristallisierter Zitronensäure und Ammoniaklösung, hergestellt. Es wurden 370 g Zitronensäuremonohydrat in 1,5 l destilliertem Wasser gelöst und mit 350 ml Ammoniaklösung (28 %  $\text{NH}_3$ ) vermischt. Die Lösung wurde anschließend auf  $20^\circ\text{C}$  abgekühlt und tropfenweise mit Ammoniaklösung titriert, bis ein pH-Wert von 7 erreicht wurde. Die Klärschlammasche wurde analog zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit in einem Erlenmeyerkolben eingewogen ( $4 \text{ g} \pm 1 \text{ mg}$ ). Anschließend wurden 100 ml Neutral-Ammoncitrat hinzugegeben und das Gemisch für 60 min geschüttelt. Nach dem Schütteln wurden 400 ml destilliertes Wasser zugegeben und das Gemisch über eine Glasfilterfritte abgenutscht, der feste Rückstand getrocknet, abgekühlt, zurückgewogen und für die weitere Analytik aufgehoben. [152]

### Lösung in zweiprozentiger Zitronensäure

Die Bestimmung der Löslichkeit in zweiprozentiger Zitronensäure erfolgte in Anlehnung an DIN EN 15920. Die zweiprozentige Zitronensäure wurde mit reiner kristallisierter Zitronensäure und destilliertem Wasser hergestellt. Die Klärschlammasche wurde im Erlenmeyerkolben eingewogen ( $4 \text{ g} \pm 1 \text{ mg}$ ), welchem zudem 500 ml Zitronensäurelösung zugegeben wurde. Anschließend wurde das Gemisch für 30 min geschüttelt und über eine Glasfilterfritte abgenutscht. Der feste Klärschlammascherückstand wurde anschließend, analog zur Löslichkeitsbestimmung in Wasser und Neutral-Ammoncitrat, getrocknet, abgekühlt, zurückgewogen und für die Analytik aufgehoben. [153]

### Analytik und Berechnung der Phosphorlöslichkeit

Für die Berechnung der Phosphorlöslichkeit der untersuchten Klärschlammaschen wurde der Phosphorgehalt der Klärschlammasche vor und nach Extraktion in den jeweiligen Lösemitteln mittels RFA bestimmt. Zur Validierung der Ergebnisse wurden einige dieser Proben zusätzlich mittels ICP-OES vor und nach Phosphorextraktion analysiert. Die Berechnung der relativen Phosphorlöslichkeit im jeweiligen Lösemittel (Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ), Neutral-Ammoncitrat (NAC) und zweiprozentige Zitronensäure (ZS)) bezogen auf den gemessenen Gesamtphosphorgehalt erfolgte nach Gleichung 4.8.

$$P_{\text{H}_2\text{O}/\text{NAC}/\text{ZS}} = 1 - \frac{m_{\text{FR}} \cdot x_{\text{FR,P}}}{m_{\text{KSA}} \cdot x_{\text{KSA,P}}} \quad (4.8)$$

Wie bei der Bestimmung der Schwermetallreduktion ist auch für die Phosphorlöslichkeit aufgrund der einstoffbedingten Inhomogenitäten eine hohe Messunsicherheit zu erwarten. Daher wurden die

Lösungen der Klärschlammasche in den drei betrachteten Lösungsmitteln (Wasser, Neutral-Ammoncitrat und zweiprozentige Zitronensäure) doppelt hergestellt. Die RFA der Klärschlammaschen und festen Rückstände wurde, wie in Kapitel 4.1.3 erläutert, in Vierfachbestimmung durchgeführt. Entsprechend wurde analog zur Bestimmung der Schwermetallreduktion auch bei der Bestimmung der Phosphorlöslichkeit die Messunsicherheit mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzungsrechnung mit der Phosphorkonzentration des Filtrückstandes und der Phosphorkonzentration der Klärschlammasche als fehlerbehaftete unabhängige Messgrößen ermittelt (Gleichung 4.9).

$$\Delta P_{\text{H}_2\text{O}/\text{NAC}/\text{ZS}} = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial P_{\text{H}_2\text{O}/\text{NAC}/\text{ZS}}}{\partial x_{\text{KSA,P}}} \cdot \Delta x_{\text{KSA,P}}\right)^2 + \left(\frac{\partial P_{\text{H}_2\text{O}/\text{NAC}/\text{ZS}}}{\partial x_{\text{FR,P}}} \cdot \Delta x_{\text{FR,P}}\right)^2} \quad (4.9)$$

Für  $\Delta x_{\text{KSA,P}}$  und  $\Delta x_{\text{FR,P}}$  wurden die Standardabweichungen der jeweiligen Vierfachbestimmung der RFA nach Gleichung 4.10 und 4.11 verwendet. Die berechneten Messunsicherheiten für die Phosphorlöslichkeiten in den betrachteten Lösemitteln sind in den Ergebnissen angegeben oder in graphischen Auswertungen als Fehlerbalken visuell dargestellt (siehe Kapitel 6.2.2).

$$\Delta x_{\text{KSA,P}} = \pm \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{m=1}^n (x_{\text{KSA,P},m} - \bar{x}_{\text{KSA,P}})^2} \quad (4.10)$$

$$\Delta x_{\text{FR,P}} = \pm \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{m=1}^n (x_{\text{FR,P},m} - \bar{x}_{\text{FR,P}})^2} \quad (4.11)$$

## 4.5 Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen

Die Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte basiert auf Grundlage des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. In abgeschlossenen Systemen nimmt bei allen real ablaufenden Prozessen die Entropie zu. Entsprechend wird mit Erreichen des Maximalwertes der Entropie ein Gleichgewichtszustand erreicht. Unter Berücksichtigung des chemischen Potentials einzelner Komponenten lässt sich für ein abgeschlossenes Mehrphasensystem so der Gleichgewichtszustand bestimmen. Das chemische Potenzial entspricht der partiellen molaren freien Enthalpie, welche auch als Gibbs-Energie bezeichnet wird. Mithilfe der Gibbs-Energie lässt sich die Bedingung des Entropiemaximums für geschlossene Systeme als Gleichungssystem formulieren. Mit maximaler Entropie nimmt die Gibbs-Energie einen Minimalwert an. Voraussetzung zur Lösung des Gleichungssystems ist Kenntnis über die Temperatur, den Druck und die Stoffmengen der im abgeschlossenen System enthaltenen chemischen Komponenten. [154, S. 440–450]

Die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen wurden mithilfe der Software FactSage 8.2 unter Verwendung der Datenbanken SGPS und GTX durchgeföhrt. Unter Vorgabe der in einem abgeschlossenen System enthaltenen Komponenten sowie der Temperatur und des Drucks des

Systems wird der Minimalwert der Gibbs-Energie bestimmt und so das thermodynamische Gleichgewicht berechnet [155, S. 8]. Die Berechnungen wurden anhand der laboranalytisch ermittelten Zusammensetzung der Probe eines Klärschlammes (KS 1) sowie der jeweiligen Additive durchgeführt. Da PVC in den verwendeten Datenbanken nicht enthalten ist, konnten die Berechnungen für dieses Additiv nicht durchgeführt werden.

Als Ausgabe erhält der Anwender die Zusammensetzung der Gasphase sowie der Flüssig- und Feststoffphase, jeweils unter Angabe der Masse bzw. Stoffmenge der enthaltenen Einzelkomponenten. Bei Interpretation der Ergebnisse ist zu beachten, dass die Geschwindigkeiten der im System ablaufenden Reaktionen (Kinetik) bei dieser Berechnungsmethodik nicht berücksichtigt werden. Vielmehr wird eine stoffliche Zusammensetzung unter Annahme einer theoretisch unendlich langen Aufenthaltszeit bei konstanten definierten intensiven Zustandsgrößen berechnet. Die Feststoffverweilzeit betrug in den Versuchen zur thermochemischen Klärschlammbehandlung im Muffelofen zwar 2,5 Stunden, die Verweilzeit der Gasphase war hingegen deutlich geringer, sodass auch die Reaktionskinetik einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die Feststoff- und Gaszusammensetzung hat. In der vorliegenden Arbeit wurden die Ergebnisse thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen zur Erläuterung und Validierung der experimentell ermittelten Zusammenhänge verwendet. Die Ergebnisse der durchgeführten Berechnungen können dem Anhang entnommen (Tabelle A.5) werden.

## 5 Charakterisierung der Einsatzstoffe und Rückstände

Für die Versuchsdurchführung zur additivgestützten thermochemischen Klärschlammbehandlung wurden verschiedene Klärschlämme und Klärschlammaschen umfassend untersucht. Die Kenntnis über die elementaren Zusammensetzungen der Klärschlämme und Klärschlammaschen bilden eine wichtige Grundlage zur Bewertung der Hauptuntersuchungskriterien, also der Schwermetallreduktion und der Verbesserung der Phosphorverfügbarkeit (vgl. Kapitel 6). Durch Untersuchung des thermischen Verhaltens von Klärschlamm, Additiven und Klärschlamm-Additiv-Mischungen mittels TGA wurde die jeweilige Massenabnahme in Abhängigkeit der Prozesstemperaturen quantifiziert. Dadurch wurden Rückschlüsse auf die ablaufenden thermochemischen Reaktionen bei Einsatz verschiedener Additive gezogen und diese mit Ergebnissen thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen verglichen sowie auf Plausibilität geprüft. Die Untersuchungen im Erhitzungsmikroskop dienen der Bewertung des Einflusses der Additive auf das Ascheschmelzverhalten. Darüber wurden Rückschlüsse auf Temperaturbegrenzungen für die Übertragbarkeit auf großtechnische Verbrennungsverfahren gezogen.

### 5.1 Zusammensetzung

Die Zusammensetzungen der Klärschlämme und Klärschlammaschen wurde mithilfe der in Kapitel 4.1 beschriebenen Analyseverfahren ermittelt. Zur Validierung und Qualitätssicherung der im Labor eingesetzten Analysemethoden wurden Vergleichsmessungen in Fremdlaboren durchgeführt.

#### 5.1.1 Klärschlamm

##### Übersicht der Analyseergebnisse

Insgesamt wurden die Klärschlämme 44 verschiedener kommunaler Kläranlagen mit Ausbaugrößen zwischen 27.500 und 1.570.000 EW untersucht. In Abbildung 5.1 sind die Ergebnisse der Immediat- und Elementanalyse für Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Chlor zusammengefasst. In Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3 sind die Ergebnisse der RFA und ICP-Analytik für die mineralischen Bestandteile und Schwermetalle zusammengefasst.

Die Analyseergebnisse der einzelnen Elemente und Schadstoffe liegen innerhalb der in der Literatur angegebenen Wertebereiche für kommunale Klärschlämme (vgl. Tabelle 2.1). Die Darstellungen als Boxplot verdeutlichen die große Heterogenität von Klärschlämmen. Dies gilt insbesondere für den Aschegehalt, die Kohlenstoffkonzentration und die Elementgehalte der mineralischen Bestandteile sowie Schwermetalle. Je nach Kläranlage variiert die Klärschlammzusammensetzung stark. Insbesondere der Eisengehalt fällt je nach Kläranlage sehr unterschiedlich aus, was auf den Einsatz eisenhaltiger Fällungsmittel in der chemischen Phosphorelimination zurückzuführen ist (vgl. Kapitel 2.5). Die Grenzwerte der AbfKlärV und DüMV für eine bodenbezogene Verwertung werden für die untersuchten Klärschlämme überwiegend eingehalten. Einzelne Überschreitungen bestehen bei den Elementen Nickel, Cadmium, Quecksilber, Thallium sowie bei den organischen Schadstoffen PCCD/F und dl-PCB sowie PCB. Der Schwellenwert zur zukünftigen Pflicht einer

Phosphorrückgewinnung von 20 g/kg<sub>TM</sub> wird nur von einem der untersuchten Klärschlämme unterschritten. In Tabelle 5.1 ist eine Gegenüberstellung der untersuchten Klärschlämme anhand des Medians und der Standardabweichung der jeweiligen Element- bzw. Schadstoffgehalte mit den Grenzwerten der AbfKlärV und der DüMV aufgeführt. Zusätzlich ist die Anzahl der analysierten Klärschlämme für die einzelnen Parameter und die Anzahl der Grenzwertüberschreitungen angegeben.

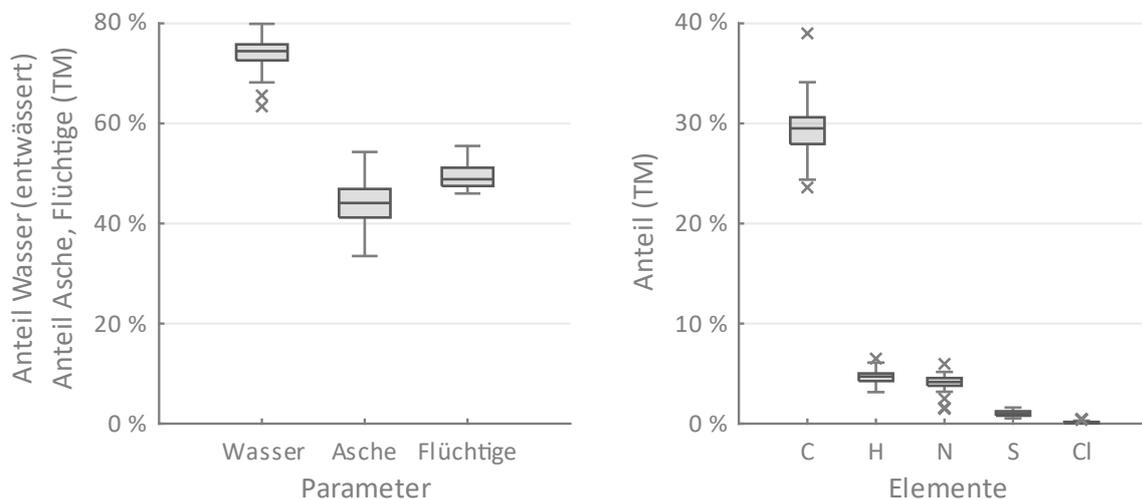


Abbildung 5.1: Ergebnisübersicht für die Klärschlammbestandteile Wasser, Asche und Flüchtige Bestandteile (links) und für die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Chlor (rechts). Die Anzahl der Analysenwerte für die einzelnen Parameter bzw. Elemente sind in Tabelle A.1 angegeben.

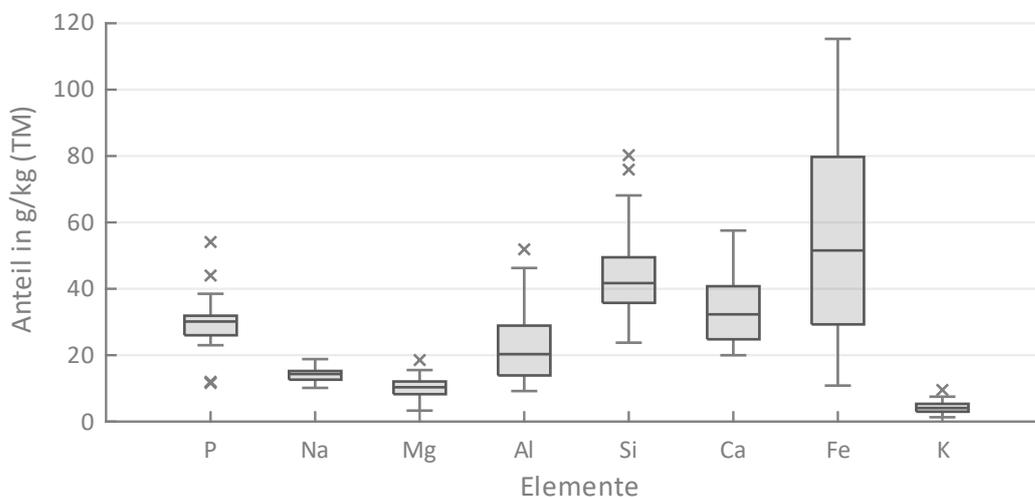


Abbildung 5.2: Ergebnisübersicht für die Elemente Phosphor, Natrium, Magnesium, Aluminium, Silizium, Calcium, Eisen und Kalium, die mittels RFA bestimmt wurden. Die Anzahl der Analysenwerte für die einzelnen Elemente sind in Tabelle A.1 angegeben.

Eine vollständige Auflistung für alle untersuchten Parameter ist dem Anhang Tabelle A.1 zu entnehmen. Für die Untersuchungen zur Schwermetallreduktion und Steigerung der Phosphorverfügbarkeit im Labor- und Industriemaßstab wurden die Klärschlämme von vier Kläranlagen verwendet, welche aufgrund der zum Untersuchungszeitpunkt verfügbaren Probenmengen ausgewählt wurden. Die Einzelanalyseergebnisse dieser Klärschlämme sind detailliert im Anhang in Tabelle A.2 aufgeführt.

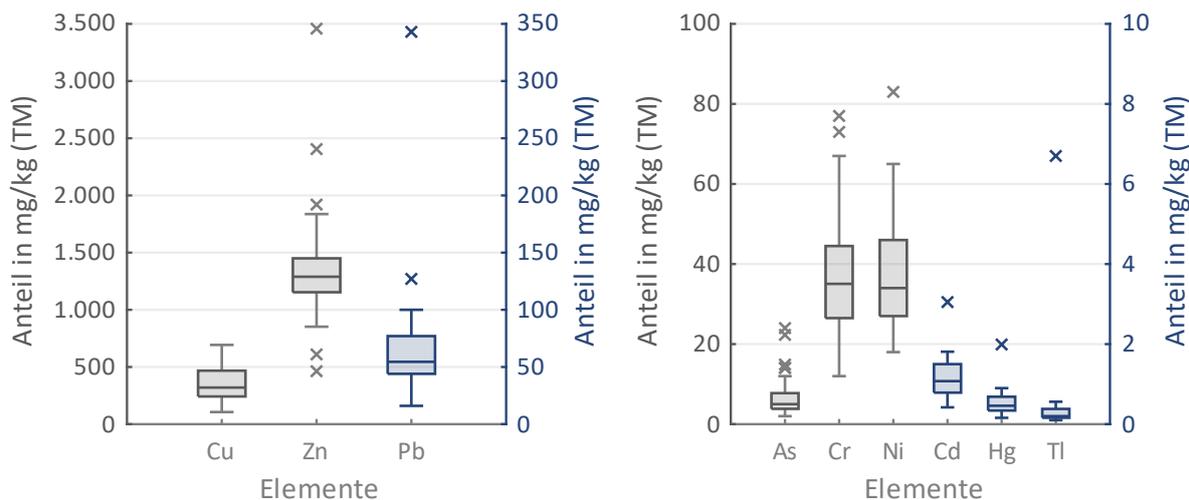


Abbildung 5.3: Ergebnisübersicht für die Elemente Kupfer, Zink, Blei, Arsen, Chrom, Nickel, die mittels RFA bestimmt wurden, sowie für die Elemente Cadmium, Quecksilber und Thallium, welche mittels ICP-Analytik bestimmt wurden. Die Anzahl der Analysenwerte für die einzelnen Elemente sind in Tabelle 5.1 angegeben.

Tabelle 5.1: Vergleich der Analyseergebnisse der untersuchten Klärschlämme mit den Grenzwerten der AbfklärV und DüMV. Für Phosphor ist der Schwellenwert angegeben, ab dem zukünftig eine Phosphorrückgewinnung erfolgen muss.

Parameter	Einheit	Median	Standardabweichung	Grenzwert AbfklärV	Grenzwert DüMV	Anzahl Klärschlämme	Anzahl Überschreitung
Phosphor	g/kg	30,1	6,7	(20)	-	44	43
Arsen	mg/kg	5	5	-	40	44	0
Blei	mg/kg	54,5	48	-	150	44	0
Cadmium	mg/kg	1,1	2,3	-	1,5	38	3
Chrom	mg/kg	35,1	19	-	-	44	0
Kupfer	mg/kg	320	136	900	-	44	0
Nickel	mg/kg	34	14	-	80	44	1
Quecksilber	mg/kg	0,5	0,3	-	1	44	1
Thallium	mg/kg	0,2	1,1	-	1	32	1
Zink	mg/kg	1.289	462	4.000	5.000	44	0
PFT	µg/kg	0,1	6,0	-	100	30	0
Summe PCDD, dl-PCB	ng/kg	8	6,4	-	30	32	1
AOX	mg/kg	260	54	-	400	33	0
B(a)P	mg/kg	0,2	0,1	1	-	8	0
PCB	mg/kg	0,05	0,03	0,1	-	29	1

### Validierung der Analyseergebnisse

Zur Validierung der Analyseergebnisse, die mittels RFA bestimmt wurden, wurden die Klärschlammproben verschiedener Kläranlagen zusätzlich mittels ICP-OES/MS analysiert. Auf Basis der zum Untersuchungszeitpunkt verfügbaren Probenmengen wurden dafür neun Kläranlagen ausgewählt. Die Gegenüberstellung der RFA und ICP-Analyseergebnisse für die Elemente Phosphor,

Blei, Nickel, Kupfer und Zink, die im weiteren Verlauf der Arbeit im Fokus stehen, ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Für die RFA ist der Mittelwert der Vierfachbestimmung unter Angabe der Standardabweichung als Fehlerbalken dargestellt. Die ICP-Analysen wurden in externen Laboratorien durchgeführt. Die Ergebnisse sind als Mittelwerte aus Doppelbestimmungen angegeben.

Die Übereinstimmung der Ergebnisse aus den RFA und ICP-Analysen für die Elemente Phosphor, Kupfer und Zink wird als gut eingeschätzt. Die Abweichungen zwischen den RFA- und ICP-Analyse-Ergebnissen betragen im Mittel  $\Delta x_{\text{RFA-ICP,P}} = 7 \%$ ,  $\Delta x_{\text{RFA-ICP,Cu}} = 15 \%$  und  $\Delta x_{\text{RFA-ICP,Zn}} = 11 \%$ . Die Elementgehalte der RFA für Kupfer und Zink sind dabei mit einer Ausnahme (Kupfergehalt von KS 2) höher als die Werte, die mittels ICP-Analysen bestimmt wurden. Bei Blei ist die Übereinstimmung für zwei Klärschlämme ebenfalls gut ( $\Delta x_{\text{RFA-ICP,Pb}} = 11 - 13 \%$ ), bei den weiteren Proben wurden mittels RFA höhere Bleigehalte im Vergleich zur ICP-Analyse ermittelt ( $\Delta x_{\text{RFA-ICP,Pb}} = 16 - 40 \%$ ). Im Fall von Nickel wurden mittels RFA durchgehend höhere Gehalte ( $\Delta x_{\text{RFA-ICP,Pb}} = 22 - 58 \%$ ) gegenüber der ICP-Analyse bestimmt. Auch in anderen publizierten Untersuchungen wurde die Übereinstimmung von ICP-Analysen mit denen der RFA verglichen. Dabei wurden ebenfalls mittels RFA höhere Gehalte für Nickel, Blei, Kupfer und Zink im Vergleich zu ICP-Analysen mit Königswasseraufschluss bestimmt [39, S. 56–57]. Eine mögliche Begründung hierfür liegt im für die ICP-Analytik erforderlichen Probenaufschluss. Bei der ICP wird nur der aufgeschlossene Probenanteil analysiert, wohingegen bei der RFA das vollständige Probenmaterial erfasst wird (vgl. Kapitel 4.1.3).

In Abbildung A.1 und Abbildung A.2 im Anhang sind Vergleiche weiterer Elementgehalte aus RFA und ICP-Analysen dargestellt. Auch für die Elemente Natrium, Magnesium, Calcium, Kalium, Aluminium, Silizium, Eisen und Arsen wurden mittels RFA höhere Elementgehalte gegenüber der ICP-Analytik bestimmt. Besonders hervorzuheben sind die Elemente Natrium und Silizium. Die Analytik von Silizium ist mittels Königswasseraufschluss nicht möglich, da diese Komponenten nicht aufgeschlossen werden [39, S. 64]. Entsprechend wurden bei der ICP-Analytik nur sehr geringe Werte analysiert. Natrium wird mit Königswasser ebenfalls nicht vollständig aufgeschlossen [156, S. 68]. Die mittels ICP-Analytik bestimmten Gehalte sind geringer als die mittels RFA bestimmten Gehalte. Allerdings ist bei der RFA für das Element Natrium und in geringerem Maße auch für Magnesium von einer Überbestimmung auszugehen, da Natrium und Magnesium die leichtesten Elemente sind, die mit der verwendeten RFA (EDS) analysiert werden können. Entsprechend gering fällt die Energie der von Natrium- und Magnesiumatomen emittierten Röntgenfluoreszenzstrahlung aus. Aus der folglich geringeren Signalstärke resultieren deutlich höhere Messunsicherheiten, was auch aus den im Vergleich zu den anderen Elementen größeren Fehlerbalken deutlich wird.

Weiterhin wurde für eine Klärschlammprobe (KS 1) eine weitere Vergleichsanalyse mittels ICP-OES und Totalaufschluss (HF) durch ein externes Labor durchgeführt. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse der RFA, ICP-OES/MS (KW) und ICP-OES (HF) ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Für das Element Nickel wurde mit HF-Aufschluss in der ICP-Analytik ein deutlich höherer Gehalt gegenüber dem KW-Aufschluss ermittelt, welcher mit dem in der RFA ermittelten Wert besser übereinstimmt  $\Delta x_{\text{RFA-ICP(HF),Ni}} = 21 \%$ . Demgegenüber wurde für Zink mittels ICP-OES (HF) ein niedriger Wert im Vergleich zur RFA und ICP-OES/MS (KW) bestimmt. Geringere Zinkgehalte beim Aufschluss mit Perchlorsäure oder Flusssäure im

Vergleich zum Aufschluss mit Königswasser wurden ebenfalls in publizierten Untersuchungen festgestellt [39, S. 52]. Für Phosphor ( $\Delta x_{\text{RFA-ICP(HF),P}} = 5\%$ ), Blei ( $\Delta x_{\text{RFA-ICP(HF),Pb}} = 21\%$ ) und Kupfer ( $\Delta x_{\text{RFA-ICP(HF),Cu}} = 3\%$ ) stimmen die Ergebnisse aller drei Analysemethoden gut überein.

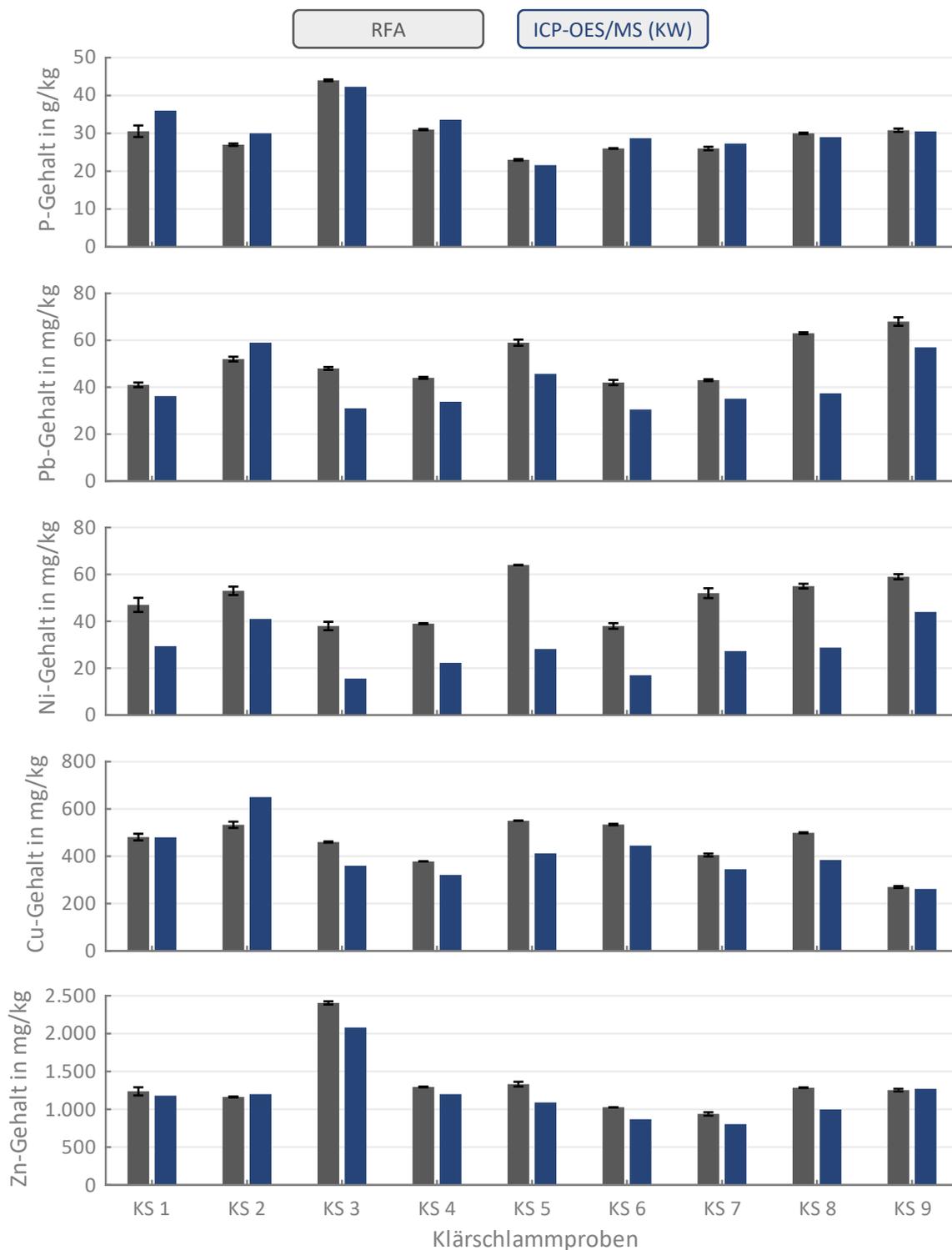


Abbildung 5.4: Gegenüberstellung der RFA- und ICP-Analyseergebnisse (KW-Aufschluss) für Phosphor, Blei, Nickel, Kupfer und Zink für neun verschiedene Klärschlammproben (Bezug TM).

Der vollständige Aufschluss aller gemäß AbfKlärV und DüMV relevanten Elemente aus Klärschlamm und Klärschlammmasche mit Königswasser ist nicht gewährleistet. Dies zeigen auch vergleichende ICP-

Analysen, in denen Königswasseraufschlüsse mit Perchlorsäureaufschlüssen verglichen wurden [39, S. 64]. Mittels Perchlorsäure wurden für die meisten Elemente höhere Analysewerte bestimmt [39, S. 62–65]. Dies gilt insbesondere auch für silikatische Komponenten, welche durch Königswasser nicht aufgeschlossen werden und zudem die Analytik der anderen Komponenten beeinflussen. Allerdings sind Aufschlüsse mittels Perchlorsäure oder Flusssäure mit einem deutlich höheren Aufwand und hohen Anforderungen an die Arbeitssicherheit verbunden [39, S. 64]. Entsprechend werden diese Aufschlussmethoden deutlich seltener durchgeführt. Auf Basis des Vergleichs der RFA-Ergebnisse mit denen der ICP-Analysen wird die Plausibilität der eigenen vorgestellten Analysen – auch vor dem Hintergrund der hohen einatzstoffbedingten Heterogenität des Probenmaterials Klärschlamm – als gut eingeschätzt.

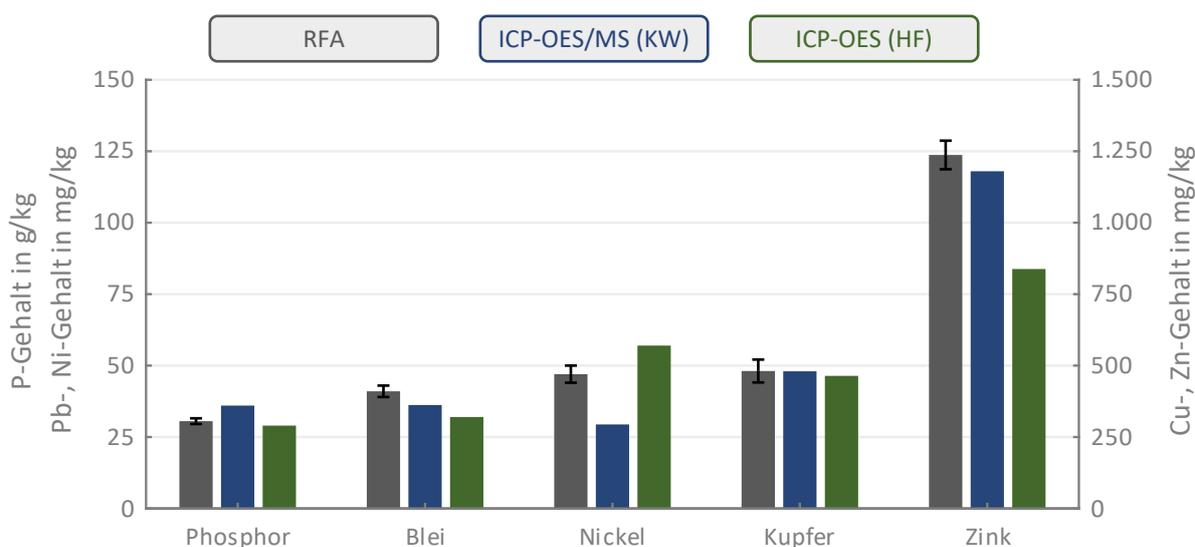


Abbildung 5.5: Gegenüberstellung der RFA, ICP-OES/MS (KW) und ICP-OES (HF) Analyseergebnisse für Phosphor, Blei, Nickel, Kupfer und Zink der Klärschlammprobe KS 1 (Bezug TM).

### 5.1.2 Klärschlammasche

Die Verbrennung von Klärschlamm ermöglicht die vollständige Oxidation der enthaltenen organischen Bestandteile. Die mineralischen Bestandteile sowie die nichtflüchtigen Schwermetalle werden hingegen in der Klärschlammasche aufkonzentriert. Einen wesentlichen Einflussfaktor auf die Zusammensetzung der bei der Verbrennung anfallenden Asche bildet die Temperatur. In Abbildung 5.6 sind exemplarisch die Klärschlammaschen nach Verbrennung von 10 g Klärschlamm im Muffelofen bei unterschiedlichen Temperaturen (850 °C, 950 °C, 1.050 °C) in Luftatmosphäre dargestellt. Auffällig ist einerseits die starke Volumenabnahme bei 1.050 °C sowie andererseits die zunehmend dunklere Verfärbung und Agglomeration mit steigender Temperatur.

Der Einfluss der Temperatur auf die Massenabnahme bei der Verbrennung wird ausführlich in Kapitel 5.2 diskutiert. Rückschlüsse auf die Volumenabnahme lassen sich unter anderem aus den Untersuchungen des Ascheschmelzverhaltens ziehen, welches in Kapitel 5.3 behandelt wird. Weitergehende Einflüsse auf die Verfärbung der Aschen, auch unter Zugabe von Additiven, können dem Anhang (Abbildung A.5) entnommen werden. Die Zusammensetzungen verschiedener

Klärschlammaschen und deren Vergleich wurden anhand von im Muffelofen in Luftatmosphäre hergestellter Aschen untersucht.



Abbildung 5.6: Klärschlammasche nach Verbrennung von 10 g Klärschlamm ohne Zugabe von Additiven im Muffelofen bei 850 °C (links), 950 °C (Mitte) und 1.050 °C (rechts).

### Übersicht der Analyseergebnisse

Eine Übersicht der Analyseergebnisse 36 verschiedener Klärschlammaschen ist den nachfolgenden Abbildungen zu entnehmen. In Abbildung 5.7 sind die Elementgehalte für Schwefel, Phosphor, Natrium, Magnesium, Aluminium, Silizium, Calcium, Eisen und Kalium dargestellt. Abbildung 5.8 zeigt die Elementgehalte für Kupfer, Zink, Blei, Chrom, Arsen und Nickel, die mittels RFA bestimmt wurden, sowie für Cadmium, Quecksilber und Thallium, die per ICP-MS (KW) Analytik ermittelt wurden.

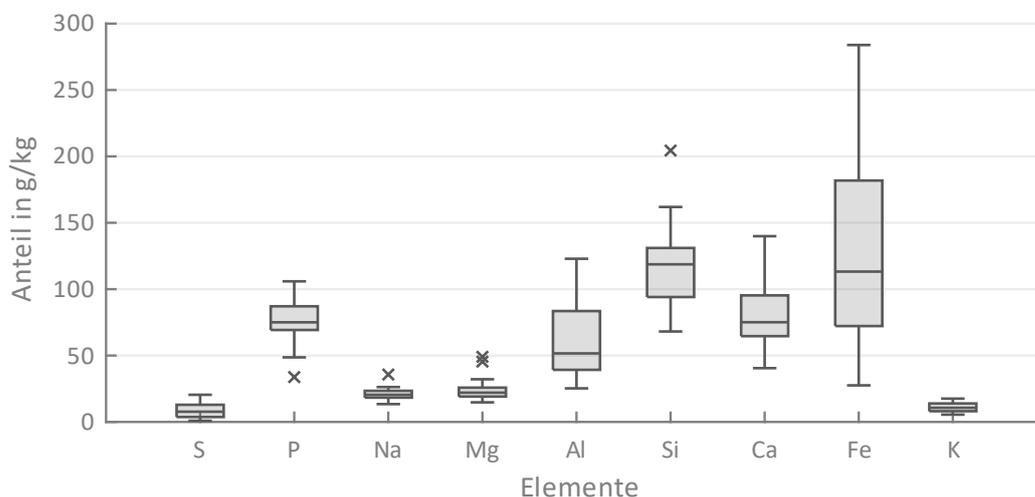


Abbildung 5.7: Ergebnisübersicht der Elementaranalysen (RFA) für Schwefel, Phosphor, Natrium, Magnesium, Aluminium, Silizium, Calcium, Eisen und Kalium in Klärschlammaschen (Anzahl: 36), die bei 850 °C im Muffelofen hergestellt wurden.

Aufgrund der großen Heterogenität von Klärschlamm besteht diese auch für die aus der Verbrennung resultierenden Klärschlammaschen. Dies verdeutlichen die Darstellungen als Boxplot zur Klärschlammaschezusammensetzung. Insbesondere für das Element Eisen sind wie bei Klärschlamm große Unterschiede im Elementgehalt erkennbar. Im Vergleich zur Klärschlammzusammensetzung ist die Aufkonzentrierung der mineralischen Bestandteile und Schwermetalle deutlich erkennbar.

Ausgenommen hiervon sind die Elemente Arsen, Cadmium, Quecksilber und Thallium. In Tabelle 5.2 sind die Mediane der Analyseergebnisse unter Angabe der Standardabweichung den Grenzwerten der AbfklärV und der DüMV gegenübergestellt. Weiterhin ist die Anzahl der analysierten Klärschlammaschen und die Anzahl der Grenzwertüberschreitungen angegeben. Die meisten Grenzwertüberschreitungen wurden für das Element Nickel festgestellt. Weiterhin wurden die Grenzwerte für Blei und Kupfer sowie in Einzelfällen für Arsen und Zink überschritten. Da für Cadmium ein zusätzlicher Grenzwert bezogen auf den Phosphatgehalt gilt (vgl. Kapitel 2.3.2), wurden für dieses Element keine Grenzwertüberschreitungen festgestellt.

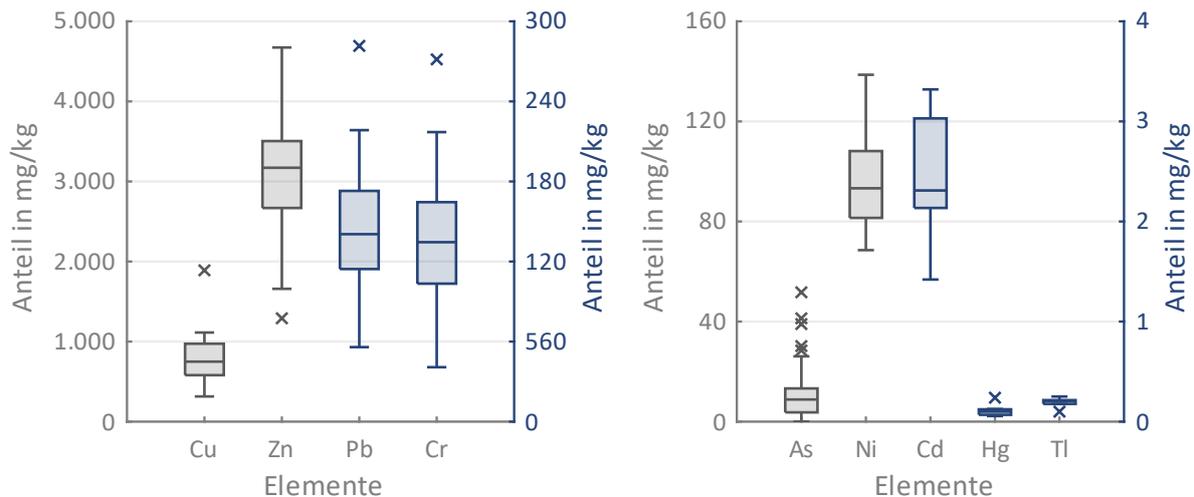


Abbildung 5.8: Ergebnisübersicht der Elementaranalysen von Kupfer, Zink, Blei, Chrom, Arsen und Nickel (n=36, RFA) sowie Cadmium, Quecksilber und Thallium (Anzahl: 7, ICP-MS (KW)) von Klärschlammaschen, die bei 850 °C im Muffelofen hergestellt wurden.

Tabelle 5.2: Vergleich der Analyseergebnisse von Klärschlammasche (850 °C) mit den Grenzwerten der AbfklärV und DüMV.

Parameter	Einheit	Median	Standardabweichung	Grenzwert AbfklärV	Grenzwert DüMV	Anzahl Aschen	Anzahl Überschreitung
Phosphor	g/kg	75	15,2	-	-	36	-
Arsen	mg/kg	8,9	12	-	40	36	2
Blei	mg/kg	140,5	116	-	150	36	14
Cadmium	mg/kg	2,3	0,7	-	(1,5) 50 mg/kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7	(6) / 0
Chrom	mg/kg	134,5	51	-	-	36	-
Kupfer	mg/kg	749,4	290	900	-	36	12
Nickel	mg/kg	93,3	44	-	80	36	28
Quecksilber	mg/kg	0,1	0,06	-	1	7	0
Thallium	mg/kg	0,2	0,05	-	1	7	0
Zink	mg/kg	3.171	1.296	(4.000)	5.000	36	(4) / 1

Eine vollständige Auflistung für alle untersuchten Parameter ist Tabelle A.3 im Anhang zu entnehmen. Die Zusammensetzungen der durch Verbrennung der vier Klärschlämme, die für die Untersuchungen

zur Schwermetallreduktion und Steigerung der Phosphorverfügbarkeit ausgewählt wurden, bei 850 °C hergestellten Klärschlammmaschen sind Tabelle A.4 im Anhang zu entnehmen.

Der Transfer der einzelnen Elemente vom jeweiligen Klärschlamm in die bei der Verbrennung resultierende Klärschlammasche lässt sich mithilfe von Transferkoeffizienten beschreiben. Diese geben an, welcher Anteil eines Elements bei der Verbrennung in den verbleibenden Feststoff bzw. in die Gasphase überführt wird. Eine entsprechende Auswertung wurde durch Ermittlung der Stoffbilanzen für die im Muffelofen bei 850 °C verbrannten Klärschlämme durchgeführt. In Abbildung 5.9 sind die resultierenden Transferkoeffizienten als Boxplot dargestellt.

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass die meisten mineralischen Bestandteile und Schwermetalle bei der Verbrennung zum überwiegenden Teil im Feststoff verbleiben. Die Elemente Schwefel und Chlor werden überwiegend in die Gasphase überführt, wobei die ermittelten Transferkoeffizienten für Schwefel einer großen Streuung unterliegen. Zudem wurde auch Natrium im Median bis zu ca. 65 % in die Gasphase überführt. Bei allen anderen Elementen verbleiben bei Betrachtung des Medians über 90 % im Feststoff. Einzelne Abweichungen hiervon sind als Ausreißer zu betrachten. Für die Elemente Cadmium, Quecksilber und Thallium war aufgrund der niedrigen Konzentrationen im Klärschlamm und der Klärschlammasche, welche teilweise unterhalb der Nachweisgrenze der RFA lagen, eine Auswertung hinsichtlich der Transferkoeffizienten nicht möglich.

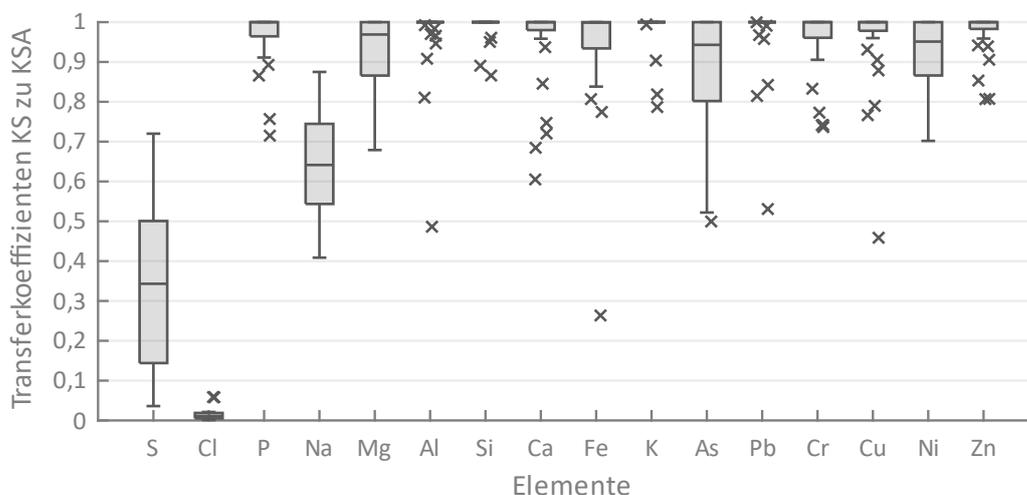


Abbildung 5.9: Koeffizienten für den Transfer einzelner Elemente vom Klärschlamm in die Klärschlammasche (Verbrennung bei 850 °C im Muffelofen in Luftatmosphäre).

## Validierung der Analyseergebnisse

Analog zur Validierung der eigenen Analysen für Klärschlamm, wurden die Ergebnisse der RFA von sieben Klärschlammaschen mit denen extern durchgeführter ICP-Analysen (ICP OES/MS (KW)) verglichen. Die Gegenüberstellung für die Elemente Phosphor, Blei, Nickel, Kupfer und Zink ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Für die RFA ist der Mittelwert der Vierfachbestimmung unter Angabe der Standardabweichung als Fehlerbalken dargestellt. Die Ergebnisse der ICP-Analysen sind als Mittelwerte aus Doppelbestimmungen angegeben. Die Klärschlammaschen entstammen der Verbrennung der Klärschlämme, die in Kapitel 5.1.1 zur Validierung der Analyseergebnisse für Klärschlamm verwendet wurden. Die Probennummer wurde zur Vergleichbarkeit beibehalten. Die Probe KSA 1 stammt aus der Verbrennung der Probe KS 1.

Die Übereinstimmung der Ergebnisse aus den RFA und ICP-Analysen für die Elemente Phosphor, Blei, Kupfer und Zink wird mit Ausnahme der Probe KSA 1 als sehr gut eingeschätzt. Die mittleren Abweichungen zwischen den RFA- und ICP-Analyse-Ergebnissen betragen  $\Delta x_{\text{RFA-ICP,P}} = 15 \%$ ,  $\Delta x_{\text{RFA-ICP,Cu}} = 7 \%$ ,  $\Delta x_{\text{RFA-ICP,Zn}} = 5 \%$ . Für die Probe KSA 1 wurden mittels ICP einerseits deutlich geringere Gehalte für Blei, Nickel, Kupfer und Zink ermittelt. Andererseits wurden höhere Phosphorgehalte bestimmt. Da sowohl die Standardabweichung der Vierfachbestimmung der RFA gering ist als auch die Einzelwerte der Doppelbestimmung der ICP-Analyse gut übereinstimmen, ist die Ursache für diese Abweichung unbekannt. Daher wurde für die Probe KSA 1 eine weitere Vergleichsanalyse mittels ICP-OES und Totalaufschluss (HF) durch ein externes Labor durchgeführt (siehe Abbildung 5.11). Die Gegenüberstellung der Ergebnisse der RFA, ICP-OES/MS (KW) und ICP-OES (HF) ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Insbesondere die Analyseergebnisse der RFA und der ICP-OES (HF) stimmen gut überein ( $\Delta x_{\text{RFA-ICP(HF),P}} = 7 \%$ ,  $\Delta x_{\text{RFA-ICP(HF),Pb}} = 18 \%$ ,  $\Delta x_{\text{RFA-ICP(HF),Ni}} = 1 \%$ ,  $\Delta x_{\text{RFA-ICP(HF),Cu}} = 5 \%$ ,  $\Delta x_{\text{RFA-ICP(HF),Zn}} = 23 \%$ ). Die Analytik mittels ICP-OES/MS (KW) für die Probe KSA 1 erscheint, wie nach der Auswertung in Abbildung 5.10 zu erwarten war, fehlerbehaftet zu sein.

Im Vergleich zur Gegenüberstellung der verschiedenen Analysemethoden für Klärschlamm, wurden für Klärschlammasche durchgehend höhere Phosphorgehalte (3-16 g/kg) mittels ICP bestimmt. Diese liegen allerdings in einer ähnlichen Größenordnung. Auch die Analyseergebnisse für Nickel stimmen für Klärschlammasche besser überein als für Klärschlamm. Allerdings sind auch in diesem Fall die mittels RFA bestimmten Nickelgehalte noch höher als die der ICP-Analytik, wenngleich die Differenz im Vergleich zur Gegenüberstellung für Klärschlamm geringer ist. Auch in diesem Fall ist eine Unterbestimmung aufgrund eines unvollständigen Aufschlusses mittels Königswassers eine mögliche Ursache (vgl. Kapitel 5.1.1). Im Anhang in Abbildung A.3 und Abbildung A.4 sind die Vergleiche weiterer Elementgehalte (Natrium, Magnesium, Calcium, Kalium, Aluminium, Silizium, Eisen, Arsen, Chrom) aus der Bestimmung mittels RFA und ICP gegenübergestellt. Für diese Elemente, mit Ausnahme von Natrium und Silizium, wird die Übereinstimmung ebenfalls als gut eingeschätzt. Die Begründungen für die Abweichung bei den Elementen Natrium und Silizium gelten analog zur Analytik der Klärschlammproben (vgl. Kapitel 5.1.1).

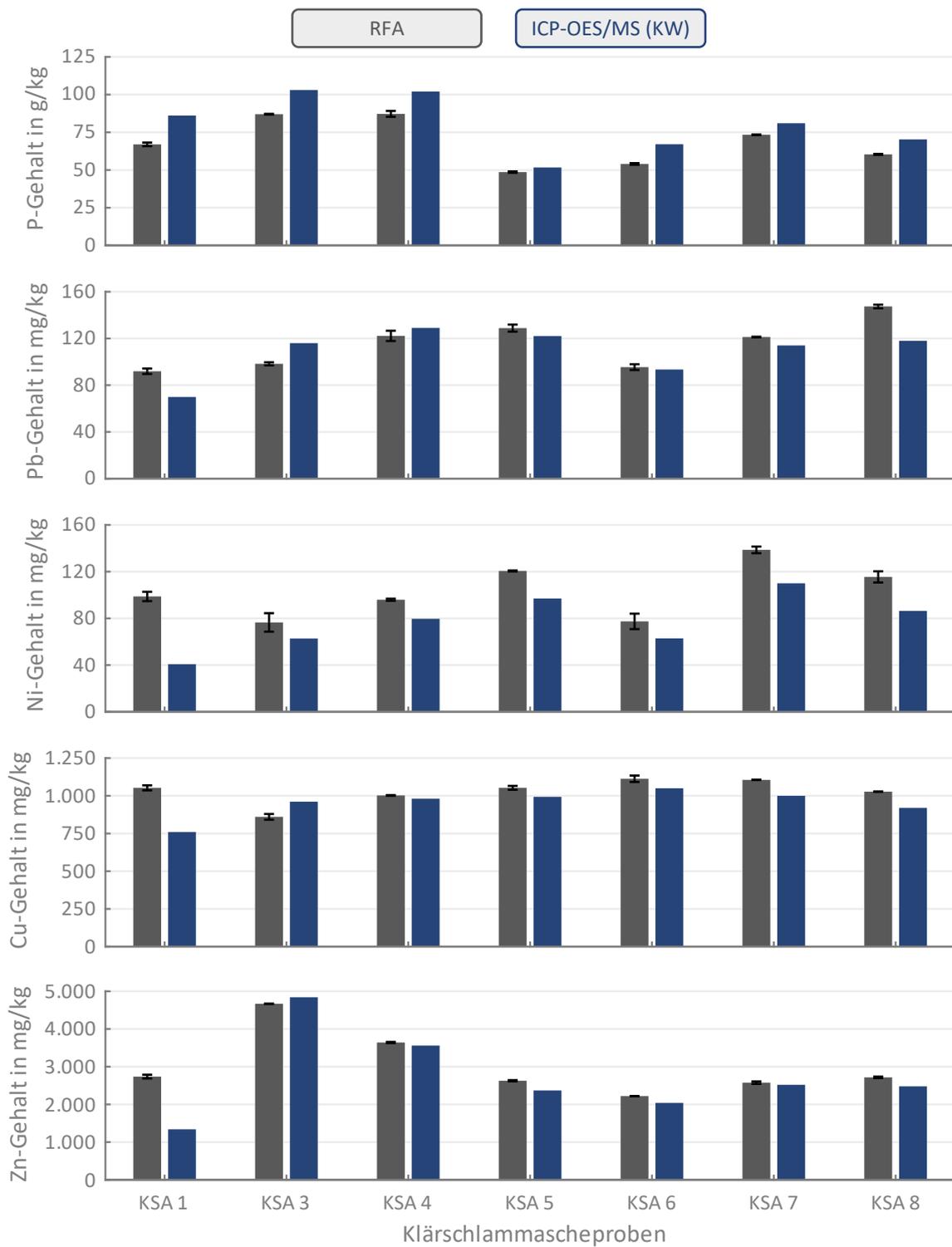


Abbildung 5.10: Gegenüberstellung der Analyseergebnisse für Phosphor, Blei, Nickel, Kupfer und Zink mittels RFA und ICP OES/MS (KW-Auflösung) in sieben verschiedenen Klärschlammproben.

Auf Basis der durchgeführten Analysen und dem Vergleich unterschiedlicher Analysemethoden wird die verwendete RFA sowohl für die Analytik von Klärschlamm als auch von Klärschlammmasche als geeignet eingeschätzt. Unter Berücksichtigung der Elementgehalte in den Klärschlämmen (Abbildung 5.4), der Aschegehalte und der Elementgehalte in den Klärschlammaschen (Abbildung 5.10) erscheinen die RFA-Ergebnisse sogar plausibler als die der ICP-Analytik. Dies gilt insbesondere für die Elemente

Blei, Nickel, Kupfer und Zink. Die Nickelgehalte der Klärschlammproben, die mittels ICP-Analytik und Königswasseraufschluss bestimmt wurden, sind im Vergleich zu den analysierten Nickelgehalten in den dazugehörigen Aschen zu gering. In diesen Fällen ist die Steigerung der Elementgehalte nur durch Aufkonzentrierung, auf Basis der jeweiligen Aschegehalte der Klärschlämme, nicht zu erklären. Für die Analytik der Elemente Cadmium, Quecksilber und Thallium ist die RFA aufgrund des Unterschreitens der Nachweisgrenze allerdings nicht geeignet. Zudem ist für das Element Natrium und in geringerem Maße auch für das Element Magnesium von einer Überbestimmung auszugehen.

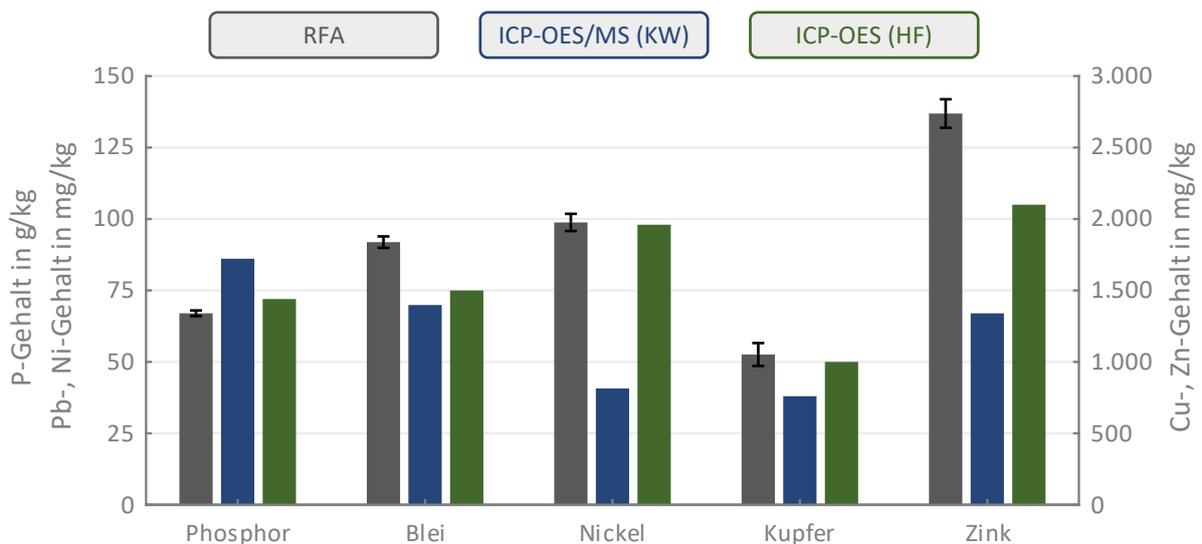


Abbildung 5.11: Gegenüberstellung der RFA, ICP-OES/MS (KW-Aufschluss) und ICP-OES (HF) Analyseergebnisse für Phosphor, Blei, Nickel, Kupfer und Zink der Klärschlammprobe KSA 1.

## 5.2 Thermisches Verhalten

Die Untersuchungen zum thermischen Verhalten mittels TGA wurden durchgeführt, um über die temperaturabhängige Massenabnahme Rückschlüsse auf die in Folge der Additivzugabe ablaufenden thermochemischen Reaktionen zu ziehen. Dafür ist zunächst Kenntnis über das thermische Verhalten von Klärschlamm ohne Additivzugabe erforderlich. Entsprechende Untersuchungen dienen als Vergleichsgrundlage für die Analysen der mit verschiedenen Additiven und Additivkonzentrationen versetzten Klärschlämme.

### Klärschlamm

In Abbildung 5.12 sind die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen drei verschiedener Klärschlämme ohne Verwendung von Zusatzstoffen dargestellt. Im Diagramm sind die Mittelwerte der Doppelbestimmungen aufgetragen. Die Abweichung der Einzelmessungen sind durch Fehlerbalken visualisiert. Der Ursprung der relativen Massenänderung wurde auf die Ausgangsmasse bei 100 °C normiert.

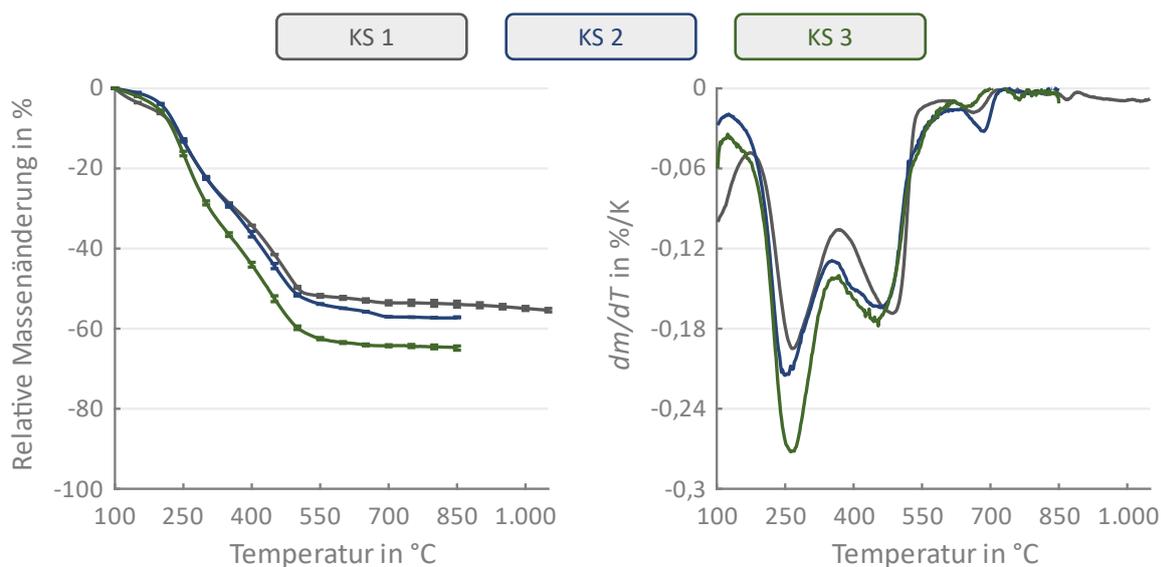


Abbildung 5.12: Thermogravimetrische Analyse drei verschiedener Klärschlämme ohne Zusatzstoffe (Erhitzung auf 1.050 °C (KS 1) bzw. 850 °C (KS 2, KS 3) mit Heizraten von 30 K/min und Verweilzeiten bei Zieltemperatur von 10 min in Luftatmosphäre, Anzahl der Versuchsdurchläufe: 2).

Nach vollständiger Trocknung der Restfeuchte im Temperaturbereich bis ca. 150 °C beginnt der Massenabbau durch thermische Zersetzung bei allen drei Klärschlämmen bei ca. 160 °C und ist bei ca. 700 °C abgeschlossen. Im rechten Teil der Abbildung ist der Differentialquotient aus Masse und Zeit, dargestellt. Mit Hilfe dieser Ableitung lassen sich die Temperaturbereiche identifizieren, in denen die höchste Massenabnahme durch Entgasung oder Oxidation stattfindet. Für die untersuchten Klärschlämme lassen sich die maximalen Massenverluste im Temperaturbereich 230–270 °C feststellen. Ein weiterer Peak der Massenänderung ist bei 475–550 °C zu erkennen. Bei ca. 680–700 °C ist ein weiterer kleinerer Massenverlust erkennbar. Bei weiter steigender Temperatur ist anschließend kein signifikanter Massenverlust mehr zu erkennen. Bei dieser Temperatur ist die Verbrennung daher nahezu abgeschlossen. Die Verläufe der drei untersuchten Klärschlämme sind ähnlich. Die größten Massenverluste finden in ähnlichen Temperaturbereichen statt. Lediglich der Gesamtmassenverlust bis zum Erreichen der Zieltemperatur (1.050 °C für KS 1 und 850 °C für KS 2 und KS 3) ist unterschiedlich, was auf die unterschiedlichen Aschegehalte der Klärschlämme zurückzuführen ist. Ähnliche Ergebnisse für thermogravimetrische Analysen von Klärschlämmen können auch der Literatur entnommen werden [157, S. 2053].

### Klärschlamm-Additiv-Gemische (chlorhaltig)

In den nachfolgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der TGA, die mit Klärschlamm unter Zugabe von chlorhaltigen Additiven ( $MgCl_2$ ,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CaCl_2$ ,  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ , NaCl, KCl,  $NH_4Cl$ , PVC) in verschiedenen Konzentrationen durchgeführt wurden, dargestellt. Jede Abbildung enthält auch die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen der reinen Additive und den Verlauf für Klärschlamm ohne Zusatzstoffe (Klärschlammprobe KS 1). Die Kurvenverläufe zeigen jeweils die Mittelwerte aus einer Doppelbestimmung. Die Standardabweichungen sind durch Fehlerbalken visualisiert.

In Abbildung 5.13 sind die Ergebnisse der TGA unter Einsatz des Additives  $\text{MgCl}_2$  dargestellt. Für reines  $\text{MgCl}_2$  ist bis zu einer Temperatur von ca. 250 °C eine erste Stufe des Massenverlust zu erkennen. Dieser ist auf Trocknungsvorgänge bzw. die Dehydratisierung des sehr hygroskopischen  $\text{MgCl}_2$  zurückzuführen [158, S. 1445]. Bis zu einer Temperatur von ca. 550 °C bleibt die Masse nahezu konstant. Ab 550 °C ist ein moderater und im Bereich von 700–900 °C ein großer Massenverlust zu beobachten. Bis zur Zieltemperatur von 1.050 °C nimmt die Probenmasse kontinuierlich auf ca. 40 % der Ausgangsmasse ab. Dieser Temperaturbereich umfasst auch den Schmelzpunkt von  $\text{MgCl}_2$  in Höhe von 714 °C (vgl. Tabelle 4.1). Die Massenabnahme des  $\text{MgCl}_2$  wird insbesondere durch Reaktionen mit Sauerstoff beeinflusst.

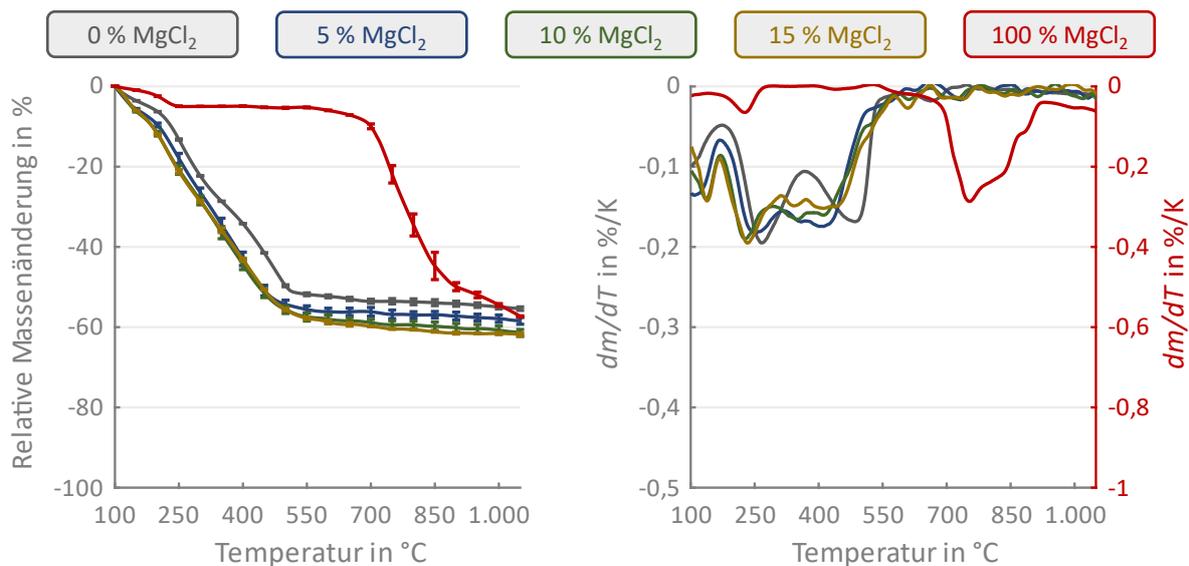


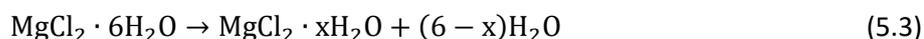
Abbildung 5.13: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm- $\text{MgCl}_2$ -Gemische (Erhitzung auf 1.050 °C mit einer Heizrate von 30 K/min und einer Verweilzeit bei Zieltemperatur von 10 min in Luftatmosphäre, Anzahl der Versuchsdurchläufe: 2).

Die mithilfe der Software FactSage durchgeführten thermodynamischen Gleichgewichtsberechnung geben Aufschluss über mögliche Verbindungen in der Gas- und Feststoffphase. Die wichtigsten Ergebnisse der durchgeführten thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen sind dem Anhang zu entnehmen. Bei Anwesenheit von Sauerstoff reagiert  $\text{MgCl}_2$  bei Temperaturen oberhalb von ca. 200 °C zu  $\text{MgO}$  und  $\text{Cl}_2$  (Gleichung 5.1). Gemäß thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen wird das Maximum der Reaktion von  $\text{MgCl}_2$  mit  $\text{O}_2$  zu  $\text{MgO}$  bei einer Temperatur von 750 °C erreicht. In diesem Bereich liegt der Massenverlust bei ca. 53 %. Ca. 9 % der Ausgangsmasse verbleiben bei dieser Temperatur als  $\text{MgCl}_2$  in flüssigem Zustand. Bei weiterem Temperaturanstieg bis 1.050 °C nimmt die Masse des  $\text{MgCl}_2$  weiter ab, sodass ein Massenverlust bei dieser Temperatur von ca. 61 % berechnet wurde. Dieser Wert stimmt mit den experimentell ermittelten Werten gut überein. Da bei der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnung die Reaktionskinetik nicht berücksichtigt wird, weichen die experimentell ermittelten Temperaturen des Reaktionsbeginns von denen der Berechnungen ab. Bei Anwesenheit von Wasser ist zudem die Reaktion zu  $\text{HCl}$  (Gleichung 5.2) oder  $\text{Mg(OH)Cl}$  (Gleichung 5.4) möglich [159, S. 374]. Das enthaltene Chlor wird gemäß thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen überwiegend als  $\text{Cl}_2$  in die Gasphase überführt.



Der Massenverlust des  $\text{MgCl}_2$  bis zum Erreichen der Zieltemperatur liegt in einem ähnlichen Bereich wie für den verwendeten Klärschlamm ohne Additivzugabe. Für die Klärschlamm- $\text{MgCl}_2$ -Gemische mit 5 %, 10 % und 15 % Chlorzugabe (bezogen auf die TM des Klärschlammes) ist bei allen Konzentrationen bis 550 °C ein höherer Massenverlust im Vergleich zum Klärschlamm ohne Additivzugabe zu beobachten. Die Massenabnahme beginnt zudem bereits bei etwas niedrigeren Temperaturen. Dies ist an den Verläufen der Differentialquotienten im rechten Teil des Diagramms zu erkennen. Bis zur Zieltemperatur ist kein signifikanter weiterer Massenverlust erkennbar, insbesondere im Bereich zwischen 700–900 °C, in dem der höchste Massenverlust für reines  $\text{MgCl}_2$  festzustellen ist. Entsprechend ist es wahrscheinlich, dass  $\text{MgCl}_2$  mit Komponenten des Klärschlammes bzw. der Klärschlammmasche zu weiteren Verbindungen reagiert, die im Feststoff verbleiben, da andernfalls die Massenabnahme im Bereich 700–900 °C für die Gemische im Diagramm sichtbar sein müsste. Der Gesamtmassenverlust der Klärschlamm- $\text{MgCl}_2$ -Gemische liegt unabhängig von der Additivkonzentration in einem ähnlichen Bereich und ist geringfügig höher als bei Klärschlamm ohne Additivzugabe.

In Abbildung 5.14 sind die Ergebnisse der TGA für die Verwendung von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  als Additiv dargestellt. Im Vergleich zu reinem  $\text{MgCl}_2$  wurde für  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  im Niedertemperaturbereich bis ca. 250 °C ein deutlich höherer Massenverlust ermittelt, der sowohl auf die Dehydratisierung als auch auf die Abspaltung von HCl zurückzuführen ist (Gleichungen 5.3 und 5.4). Bei der Zersetzung von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wird zudem  $\text{Mg(OH)Cl}$  gebildet [160, S. 607]. Der Peak des ersten Massenverlustes liegt bei etwa 180 °C. Im Temperaturbereich von 280–400 °C ist kein Massenverlust zu beobachten. Dies stimmt mit thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen überein, in denen ein Massenverlust bis 400 °C in Höhe von 62 % bestimmt wurde. Bei dieser Temperatur besteht die Feststoffphase vollständig aus  $\text{Mg(OH)Cl}$ .



Weitere Massenverluste sind im Temperaturbereich von 400–1.000 °C zu beobachten. Im Temperaturbereich oberhalb von 400 °C zerfällt  $\text{Mg(OH)Cl}$  zu  $\text{MgO}$  und HCl (Gleichung 5.5) [38, S. 8]. Gemäß thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen ist die vollständige Umsetzung zu  $\text{MgO}$  bereits bei einer Temperatur von 450 °C abgeschlossen. Die Unterschiede zum experimentellen Verlauf der Massenänderungen lassen sich wiederum über die Vernachlässigung der Reaktionskinetik in den Berechnungen begründen. Rechnerisch wurde der Großteil des enthaltenen Chlors als HCl in die Gasphase überführt.



Aufgrund des hohen Wassergehalts im Additiv beträgt der gesamte Massenverlust bezogen auf die Ausgangsmasse für  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ca. 80 %. Dieser Wert stimmt mit dem rechnerisch ermittelten Massenverlust von 80,2 % sehr gut überein. Der Massenverlust des Additivs ist in diesem Fall deutlich höher als der des reinen Klärschlammes. Die Verläufe der Klärschlamm- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Gemische liegen zwischen denen des reinen Zusatzstoffs und des reinen Klärschlammes. Wie zu erwarten war, steigt der Gesamtmassenverlust mit steigender Zugabe von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  an.

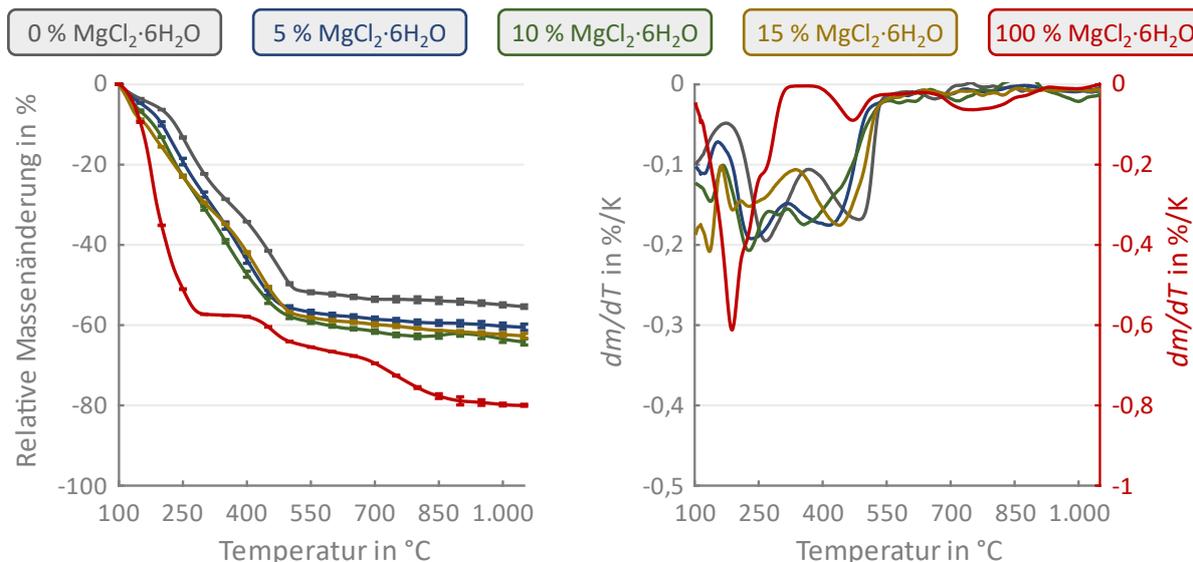


Abbildung 5.14: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm-  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  -Gemische (Erhitzung auf 1.050 °C mit einer Heizrate von 30 K/min und einer Verweilzeit bei Zieltemperatur von 10 min in Luftatmosphäre, Anzahl der Versuchsdurchläufe: 2).

In Abbildung 5.15 sind die Ergebnisse der TGA bei Einsatz von  $\text{CaCl}_2$  als Additiv dargestellt. Für reines  $\text{CaCl}_2$  ist im Temperaturbereich bis ca. 200 °C eine Massenabnahme zu erkennen, die auf Trocknungs- und Dehydratisierungsprozesse zurückzuführen ist. Die thermische Zersetzung des  $\text{CaCl}_2$  beginnt erst oberhalb einer Temperatur von ca. 700 °C und ist bei Erreichen der Zieltemperatur von 1.050 °C noch nicht vollständig abgeschlossen. Bei  $\text{CaCl}_2$  nimmt die Reaktion mit Sauerstoff unter oxidativen Bedingungen im Vergleich zu  $\text{MgCl}_2$  eine untergeordnete Rolle ein.  $\text{CaCl}_2$  reagiert bei Temperaturen oberhalb von ca. 750 °C teilweise mit Sauerstoff zu  $\text{CaO}$  und  $\text{Cl}_2$  (Gleichung 5.6) oder bei Anwesenheit von Wasser zu  $\text{CaO}$  und  $\text{HCl}$  (Gleichung 5.7) [161]. Gemäß thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen erfolgt im Temperaturbereich zwischen 750 °C und 850 °C der Übergang des  $\text{CaCl}_2$  vom festen in den flüssigen Zustand, was mit dem Schmelzpunkt in Höhe von 772 °C (vgl. Tabelle 4.1) übereinstimmt. Eine Umsetzung zu  $\text{CaO}$  findet allerdings nur in sehr geringem Umfang statt. Laut Berechnungen verbleiben über 99 % des  $\text{CaCl}_2$ , bezogen auf die Ausgangsmasse, im flüssigen Zustand. Im Gegensatz dazu wurde experimentell ein Massenverlust von 18 % ermittelt. Es ist davon auszugehen, dass der größte Teil des Rückstandes aus flüssigem  $\text{CaCl}_2$  und zu geringen Mengen aus festem  $\text{CaO}$  besteht und ein Teil des  $\text{CaCl}_2$  bereits verdampft wurde.



Der Einfluss der Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  auf die Massenänderung der Klärschlammgemische ist deutlich erkennbar. Höhere Additivkonzentration resultieren bis zu einer Temperatur von ca.  $650\text{ }^\circ\text{C}$  in geringeren Massenverlusten. Mit weiter steigender Temperatur kehrt sich dieser Effekt um, da im Temperaturbereich oberhalb von  $650\text{ }^\circ\text{C}$  insbesondere für die Klärschlamm-Additiv-Gemische ein weiterer Massenverlust zu beobachten ist. Dieser Bereich des Massenverlustes ist konsistent mit dem Temperaturbereich der Massenreduktion, die für reines  $\text{CaCl}_2$  experimentell ermittelt wurde.

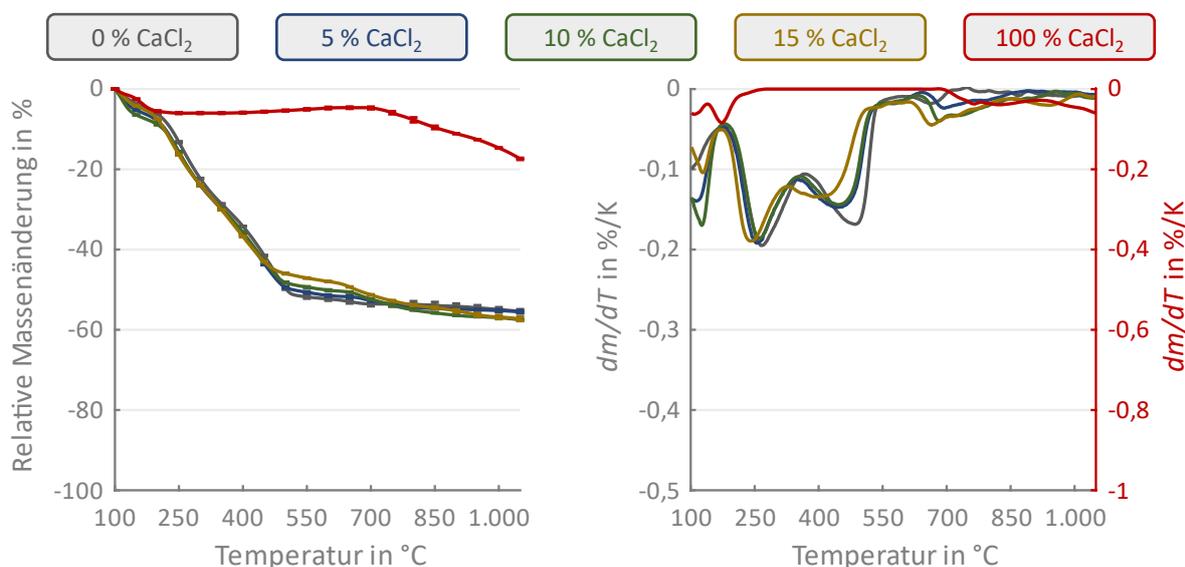


Abbildung 5.15: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm- $\text{CaCl}_2$ -Gemische (Erhitzung auf  $1.050\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von  $30\text{ K/min}$  und einer Verweilzeit bei Zieltemperatur von  $10\text{ min}$  in Luftatmosphäre, Anzahl der Versuchsdurchläufe: 2).

Die Ergebnisse für das Additiv  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sind vergleichbar mit denen für  $\text{CaCl}_2$  (siehe Abbildung 5.16). Der größte Unterschied besteht im größeren Massenverlust im Temperaturbereich bis ca.  $150\text{ }^\circ\text{C}$  aufgrund der Dehydratisierung. Gemäß thermodynamischer Gleichgewichtsberechnung ist die Dehydratisierung bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  abgeschlossen. Rechnerisch wurde im Temperaturbereich bis  $150\text{ }^\circ\text{C}$  ein Massenverlust in Höhe von  $24,5\%$  bezogen auf die Ausgangsmasse bestimmt, was mit dem experimentell ermittelten Wert von ca.  $23\%$  gut übereinstimmt. Im weiteren Verlauf der Kurve sind keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu  $\text{CaCl}_2$  zu erkennen. Auch im Gegensatz zur thermischen Zersetzung von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sind Zwischenprodukte von geringer Bedeutung. Lediglich bei sehr hohen Heizraten ist eine partielle Hydrolyse unter Bildung von Chlorwasserstoff möglich [158, S. 1460]. Gemäß thermodynamischer Gleichgewichtsberechnung besteht der Rückstand bei  $1.050\text{ }^\circ\text{C}$  nahezu vollständig aus flüssigem  $\text{CaCl}_2$  und geringen Mengen an festem  $\text{CaO}$ .

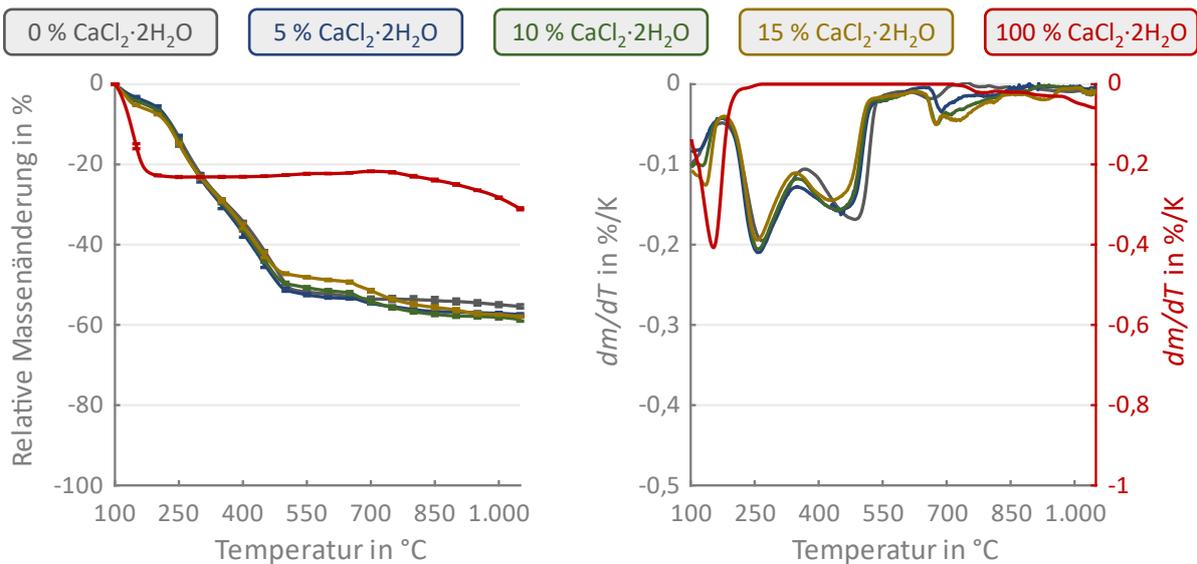


Abbildung 5.16: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Gemische (Erhitzung auf  $1.050\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von  $30\text{ K/min}$  und einer Verweilzeit bei Zieltemperatur von  $10\text{ min}$  in Luftatmosphäre, Anzahl der Versuchsdurchläufe: 2).

In Abbildung 5.17 sind die Ergebnisse der TGA für die Verwendung von NaCl als Additiv dargestellt. Für reines NaCl ist bis zu einer Temperatur von ca.  $850\text{ }^\circ\text{C}$  keine Massenabnahme feststellbar. Anschließend nimmt die Probenmasse bis zur Zieltemperatur um ca.  $55\%$  ab. Auch bei NaCl fällt der Beginn der Massenabnahme mit dem Schmelzpunkt in Höhe von  $801\text{ }^\circ\text{C}$  zusammen. Die Reaktivität von NaCl mit  $\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  ist gering [162, S. 181]. Vielmehr wird NaCl durch Verdampfung direkt in die Gasphase überführt [38, S. 8]. Dies wurde auch durch thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen bestätigt. Allerdings fällt die Massenänderung bei  $1.050\text{ }^\circ\text{C}$  rechnerisch mit ca.  $4\%$  deutlich geringer aus. Erst bei weiterer Temperaturerhöhung wird zunehmend NaCl verdampft. Nach den Berechnungen wird Chlor hauptsächlich als NaCl in die Gasphase überführt.

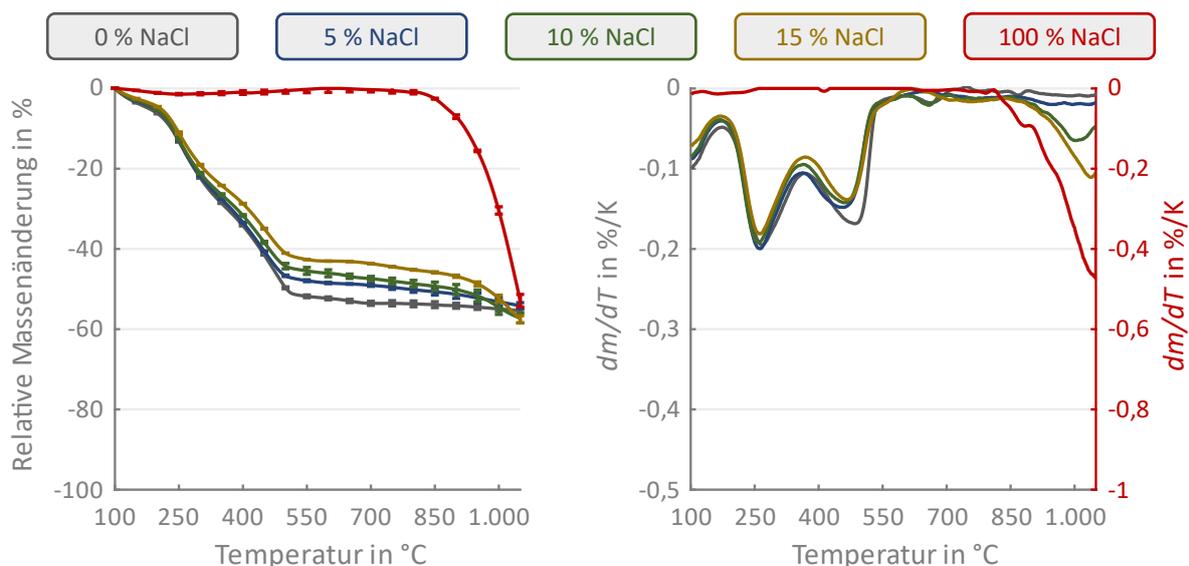


Abbildung 5.17: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm-NaCl-Gemische (Erhitzung auf  $1.050\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von  $30\text{ K/min}$  und einer Verweilzeit bei Zieltemperatur von  $10\text{ min}$  in Luftatmosphäre, Anzahl der Versuchsdurchläufe: 2).

Bei den Klärschlamm-NaCl-Gemischen findet der Massenverlust mit zunehmender Additivkonzentration bis in den Temperaturbereich von ca. 850 °C statt. Oberhalb dieser Temperatur ist bei allen Konzentrationen eine weitere Abnahme der Masse zu beobachten, die mit dem Temperaturbereich der Verdampfung des reinen NaCl übereinstimmt. Je höher die Additivkonzentration ist, desto höher ist auch der Massenverlust im oberen Temperaturbereich.

Die Verwendung von KCl als Additiv führte bei den TGA zu ähnlichen Ergebnissen (siehe Abbildung 5.18) wie im Falle von NaCl als Additiv. Der Massenverlust für reines KCl beginnt ebenfalls bei ca. 850 °C, also etwas oberhalb des Schmelzpunktes von KCl in Höhe von 773 °C (vgl. Tabelle 4.1). Bei 1.050 °C erreicht der Massenverlust einen Wert von ca. 75 % bezogen auf die Ausgangsmasse bei 100 °C. Auch die Reaktivität von KCl mit O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O ist gering, sodass der größte Teil des Massenverlustes auf Verdampfung und direkte Überführung als KCl in die Gasphase zurückzuführen ist. Die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen ergeben bei 1.050 °C eine Massenänderung in Höhe von 8 % und liegen somit wie im Fall von NaCl deutlich unterhalb der experimentell ermittelten Massenänderung. Das in die Gasphase überführte Chlor liegt rechnerisch hauptsächlich als KCl vor. Die Unterschiede zu den experimentell ermittelten Werten lassen durch Einschränkungen der Berechnungsmethodik (z. B. Vernachlässigung der Reaktionskinetik) erklären (vgl. Kapitel 4.5).

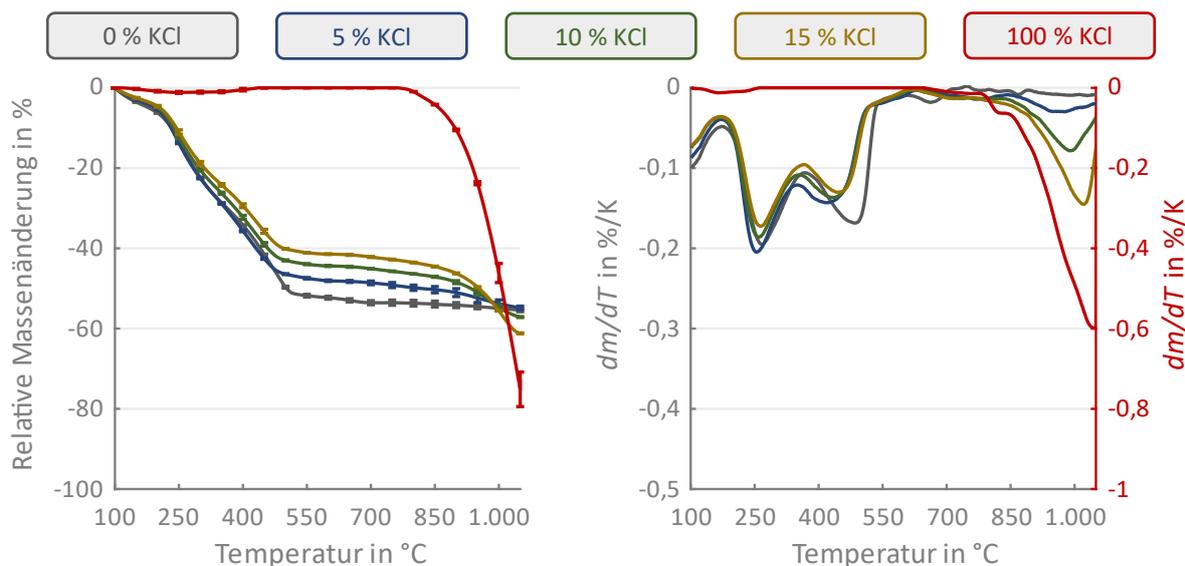


Abbildung 5.18: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm-KCl-Gemische (Erhitzung auf 1.050 °C mit einer Heizrate von 30 K/min und einer Verweilzeit bei Zieltemperatur von 10 min in Luftatmosphäre, Anzahl der Versuchsdurchläufe: 2).

Bei den Klärschlamm-KCl-Gemischen ist bis zu einer Temperatur von ca. 850 °C außer dem geringeren Massenverlust mit zunehmender Zusatzstoffkonzentration kein Einfluss erkennbar. Ab dieser Temperatur nimmt die Probenmasse weiter ab. Je höher die Additivkonzentration ist, desto höher ist der Gesamtmassenverlust bei der Zieltemperatur.

In Abbildung 5.19 sind die Ergebnisse der TGA unter Verwendung von NH<sub>4</sub>Cl als Additiv dargestellt. Reines NH<sub>4</sub>Cl wird bereits bei einer Temperatur von ca. 300 °C vollständig in die Gasphase überführt. Die Sublimationstemperatur von NH<sub>4</sub>Cl beträgt 338-340 °C (vgl. Tabelle 4.1). NH<sub>4</sub>Cl zersetzt sich nach

Gleichung 5.8 zu  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$  [158, S. 761]. Diese Zersetzung ist bereits bei  $350\text{ °C}$  vollständig abgeschlossen. Bei den durchgeführten thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen beträgt die Massenänderung bereits bei  $300\text{ °C}$  ebenfalls  $100\%$  und stimmt mit den TGA-Ergebnissen überein. Das enthaltene Chlor wird überwiegend als  $\text{HCl}$  in die Gasphase überführt.



Wie aufgrund der hohen Flüchtigkeit bzw. niedrigen Zersetzungstemperatur von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu erwarten ist, zeigt die TGA für die Klärschlamm- $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gemische mit zunehmender Additivkonzentration höhere Massenverluste. Oberhalb einer Temperatur von  $550\text{ °C}$  sind in allen Konzentrationsstufen nur noch geringe Massenverluste festzustellen.

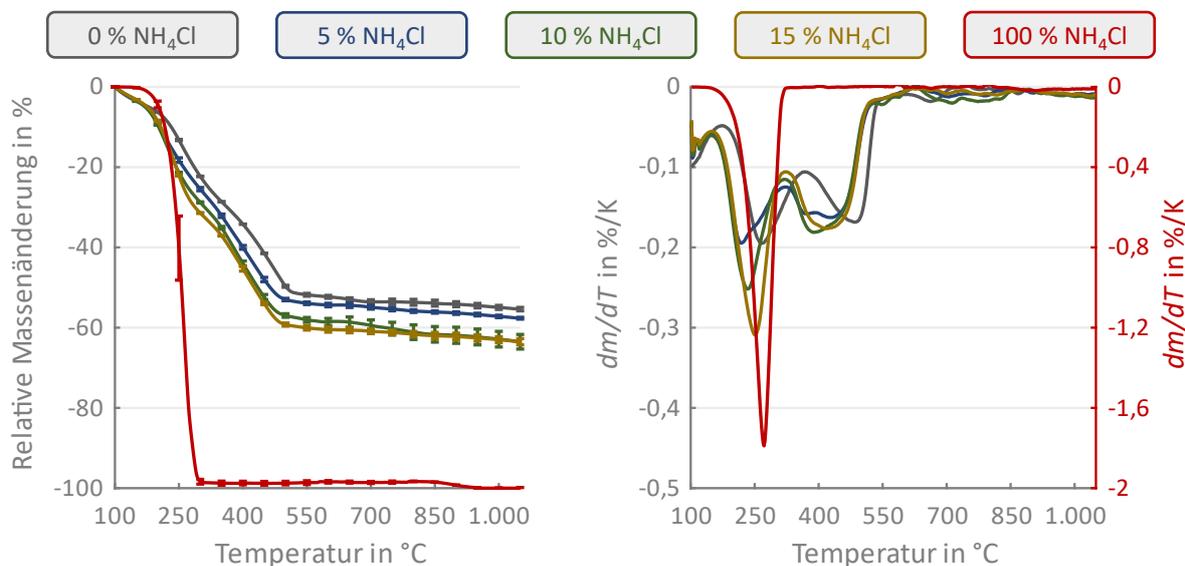


Abbildung 5.19: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm- $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gemische (Erhitzung auf  $1.050\text{ °C}$  mit einer Heizrate von  $30\text{ K/min}$  und einer Verweilzeit bei Zieltemperatur von  $10\text{ min}$  in Luftatmosphäre, Anzahl der Versuchsdurchläufe: 2).

Die TGA-Ergebnisse für die Verwendung von PVC als Additiv sind in Abbildung 5.20 dargestellt. Für reines PVC beginnt der erste Massenverlust bei ca.  $200\text{ °C}$ . Bei ca.  $300\text{ °C}$  wird eine Zwischenstufe erreicht, bis ab ca.  $350\text{ °C}$  die Masse stetig weiter abnimmt. Bei ca.  $600\text{ °C}$  beträgt die Massenänderung  $100\%$ . In der ersten Stufe findet überwiegend eine Dehydrochlorierung statt, bei der  $\text{HCl}$  abgespalten wird. Die Oxidation der verbleibenden Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen erfolgt anschließend oberhalb von  $350\text{ °C}$  in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, sodass kein fester Rückstand zurückbleibt [163, S. 10]. Eine thermodynamische Gleichgewichtsberechnung wurde aufgrund fehlender Datensätze für PVC nicht durchgeführt. Die stufenweise Massenabnahme von PVC ist auch in den Kurven für die Klärschlamm-PVC-Gemische zu erkennen. Im Wesentlichen entspricht diese zusätzliche Massenabnahme dem flüchtigen Material, das dem Klärschlamm zugesetzt wurde.

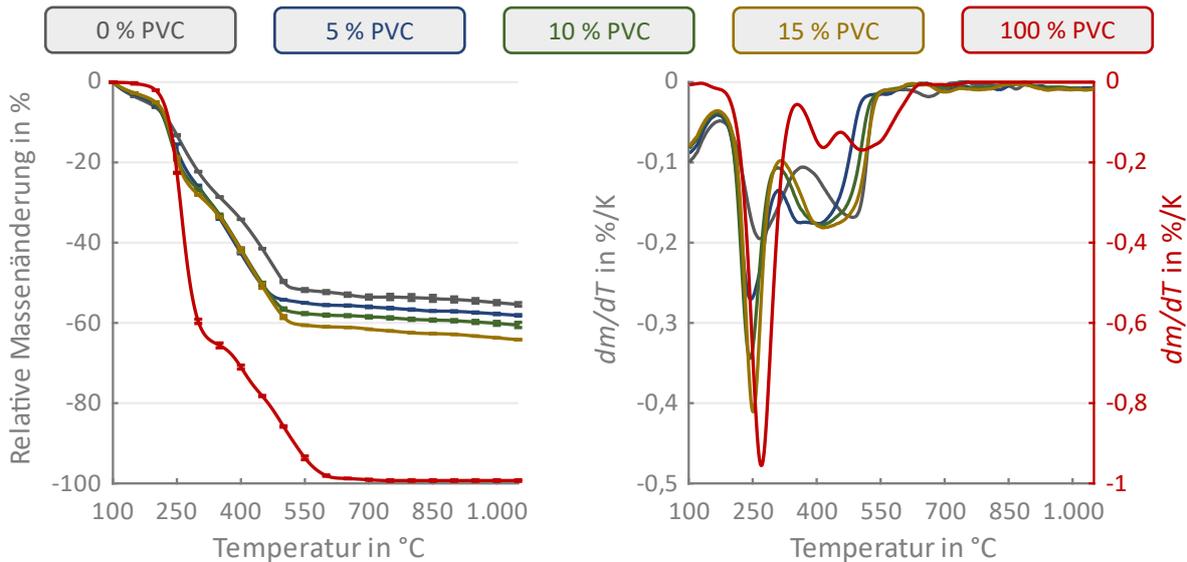


Abbildung 5.20: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm-PVC-Gemische (Erhitzung auf 1.050 °C mit einer Heizrate von 30 K/min und einer Verweilzeit bei Zieltemperatur von 10 min in Luftatmosphäre, Anzahl der Versuchsdurchläufe: 2).

### Klärschlamm-Additiv-Gemische (nicht chlorhaltig)

In Abbildung 5.21 sind die Ergebnisse der TGA bei Einsatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Additiv dargestellt. Für reines  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ist im Temperaturbereich bis 1.050 °C keine Massenänderung erkennbar. Dies wird auch durch die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen bestätigt, in denen bei 1.050 °C das  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  vollständig im flüssigen Zustand vorliegt. Der Phasenwechsel erfolgt rechnerisch zwischen 850 °C und 900 °C, was mit dem Schmelzpunkt in Höhe von 884 °C übereinstimmt (vgl. Tabelle 4.1).

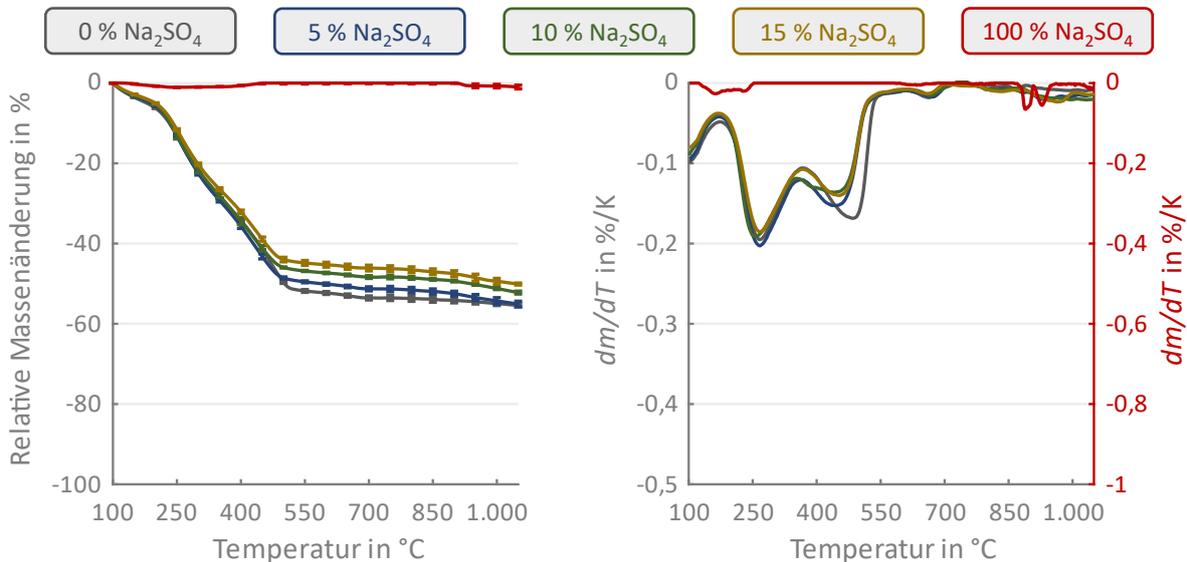


Abbildung 5.21: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Gemische (Erhitzung auf 1.050 °C mit einer Heizrate von 30 K/min und einer Verweilzeit bei Zieltemperatur von 10 min in Luftatmosphäre, Anzahl der Versuchsdurchläufe: 2).

Dementsprechend sind keine deutlichen Beeinflussungen der Massenänderungen der Klärschlamm- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Gemische im Vergleich zu reinem Klärschlamm erkennbar. Die Massenänderung fällt lediglich mit zunehmender Additivkonzentration geringer aus.

Die TGA-Ergebnisse unter Einsatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Additiv sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Die Massenänderung des reinen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  beginnt bei einer Temperatur von ca.  $850\text{ }^\circ\text{C}$  und ist bei der Zieltemperatur von  $1.050\text{ }^\circ\text{C}$  noch nicht abgeschlossen. Bei dieser Temperatur beträgt der Massenverlust ca. 30 %. Dementgegen wurden bei der thermodynamischen Berechnung bis zur Zieltemperatur von  $1.050\text{ }^\circ\text{C}$  lediglich eine minimale Massenänderungen ermittelt. Der Phasenwechsel von festem zu flüssigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erfolgt rechnerisch im Temperaturbereich zwischen  $850\text{ }^\circ\text{C}$  und  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , was mit dem Schmelzpunkt von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Höhe von  $851\text{ }^\circ\text{C}$  übereinstimmt (vgl. Tabelle 4.1).

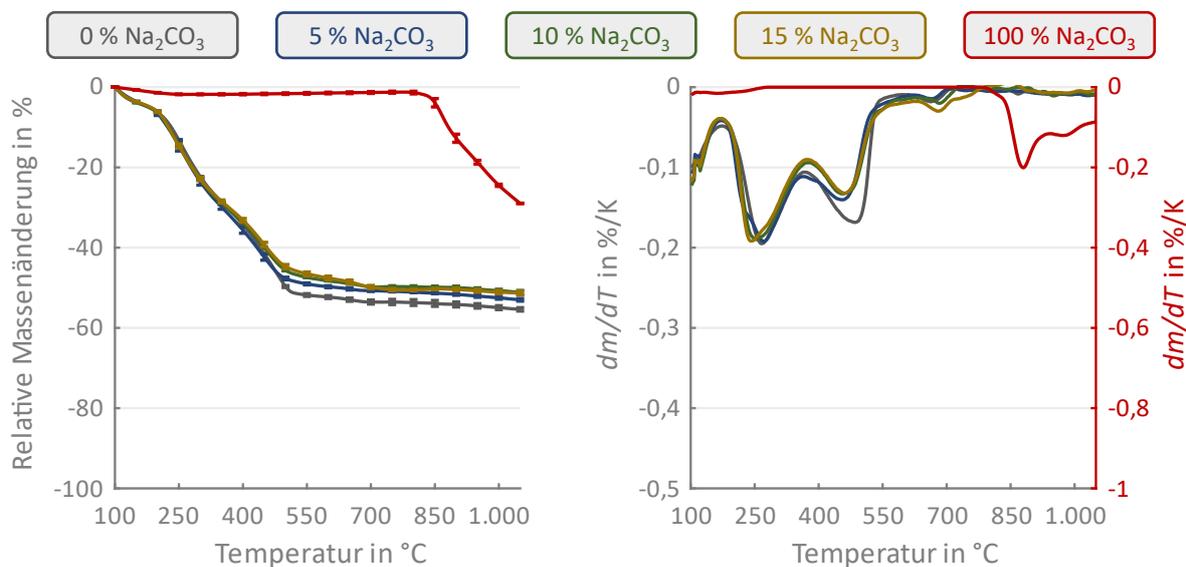


Abbildung 5.22: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Gemische (Erhitzung auf  $1.050\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von  $30\text{ K/min}$  und einer Verweilzeit bei Zieltemperatur von  $10\text{ min}$  in Luftatmosphäre, Anzahl der Versuchsdurchläufe: 2).

Für die Gemische von Klärschlamm mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sind hingegen keine über den Nachweis der Zudosierung des Additivs, also die Erhöhung des Mineralikanteils, hinausgehenden Erkenntnisse ableitbar. Die Massenverluste fallen mit steigender Additivkonzentration kleiner aus. Auch im Temperaturbereich oberhalb von  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , in dem der Massenverlust des reinen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  stattfindet, ist keine gesteigerte Massenänderung gegenüber dem reinen Klärschlamm erkennbar.

In Abbildung 5.23 sind die Ergebnisse der TGA für die Verwendung von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  als Additiv dargestellt. Für  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ist ähnlich wie für  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  keine wesentliche Massenänderung im Temperaturbereich bis  $1.000\text{ }^\circ\text{C}$  erkennbar. Bis zur Zieltemperatur von  $1.050\text{ }^\circ\text{C}$  deutet sich lediglich eine minimale Massenänderung an. Auch bei der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnung ergibt sich keine Massenänderung bis zur Zieltemperatur von  $1.050\text{ }^\circ\text{C}$ . Weiterhin findet bis zu dieser Temperatur kein Phasenwechsel statt. Der Schmelzpunkt von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  liegt mit  $1.069\text{ }^\circ\text{C}$  oberhalb dieser Temperatur (vgl. Tabelle 4.1).

Die Massenänderungen der Klärschlamm-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gemische spiegeln die Additivkonzentration gut wider. Je höher die Additivkonzentration ist, desto geringer fällt der Massenverlust aufgrund des zugefügten Additivs aus.

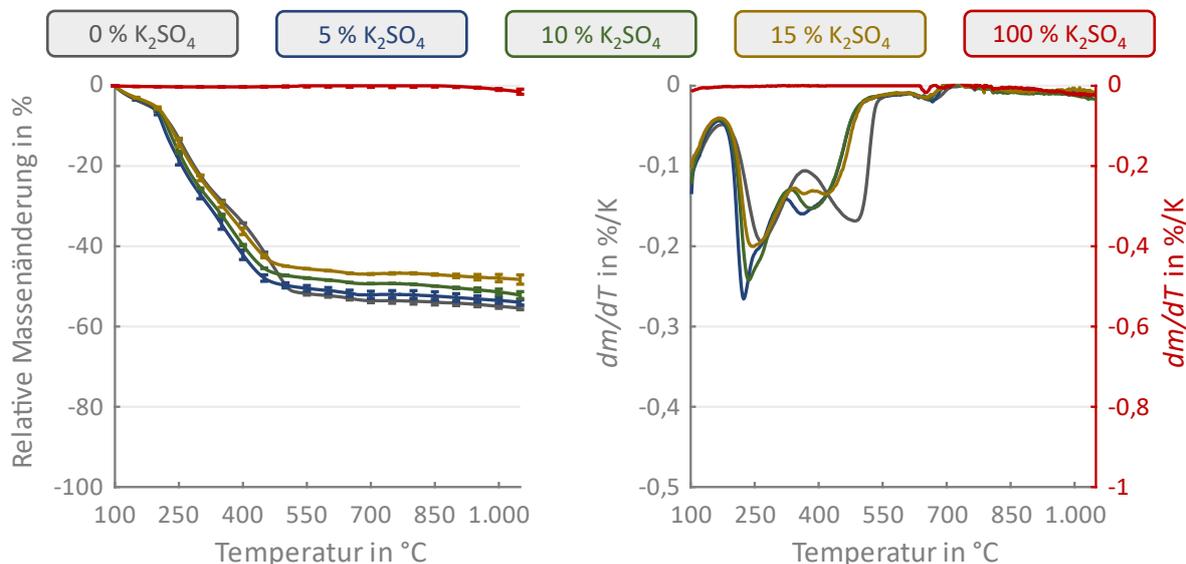


Abbildung 5.23: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gemische (Erhitzung auf 1.050 °C mit einer Heizrate von 30 K/min und einer Verweilzeit bei Zieltemperatur von 10 min in Luftatmosphäre, Anzahl der Versuchsdurchläufe: 2).

In Abbildung 5.24 sind die TGA-Ergebnisse unter Einsatz von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Additiv dargestellt. Der Verlauf der Massenänderung für reines K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ähnelt dem des reinen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ab einer Temperatur von ca. 850 °C steigt der Massenverlust kontinuierlich bis zur Zieltemperatur von 1.050 °C an. Wie im Fall von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird demgegenüber bei der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnung bis zu einer Temperatur von 1.050 °C nur eine sehr geringe Massenänderung von 0,3 % ermittelt. Lediglich der Phasenwechsel vom festen in den flüssigen Zustand erfolgt im Temperaturbereich 850-900 °C, was mit dem Schmelzpunkt von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Höhe von 891 °C übereinstimmt (vgl. Tabelle 4.1).

Anders als bei der Verwendung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wirkt sich K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> deutlicher auf die Verläufe der Klärschlamm-Additiv-Gemische aus. Mit steigender Additivkonzentration nach der ersten Massenänderung ist im Temperaturbereich zwischen 250-300 °C eine Stufe erkennbar, bevor die Masse ab ca. 400 °C erneut signifikant abnimmt. Dies ist insbesondere im Verlauf der Differentialquotienten im rechten Teil der Abbildung 5.24 erkennbar. Ab einer Temperatur von 550 °C sind keine wesentlichen weiteren Massenänderungen erkennbar, auch nicht im Temperaturbereich oberhalb von 850 °C, in dem für reines K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eine Massenänderung zu beobachten ist. Bei Zieltemperatur ist die Massenänderung mit zunehmender Additivkonzentration geringer.

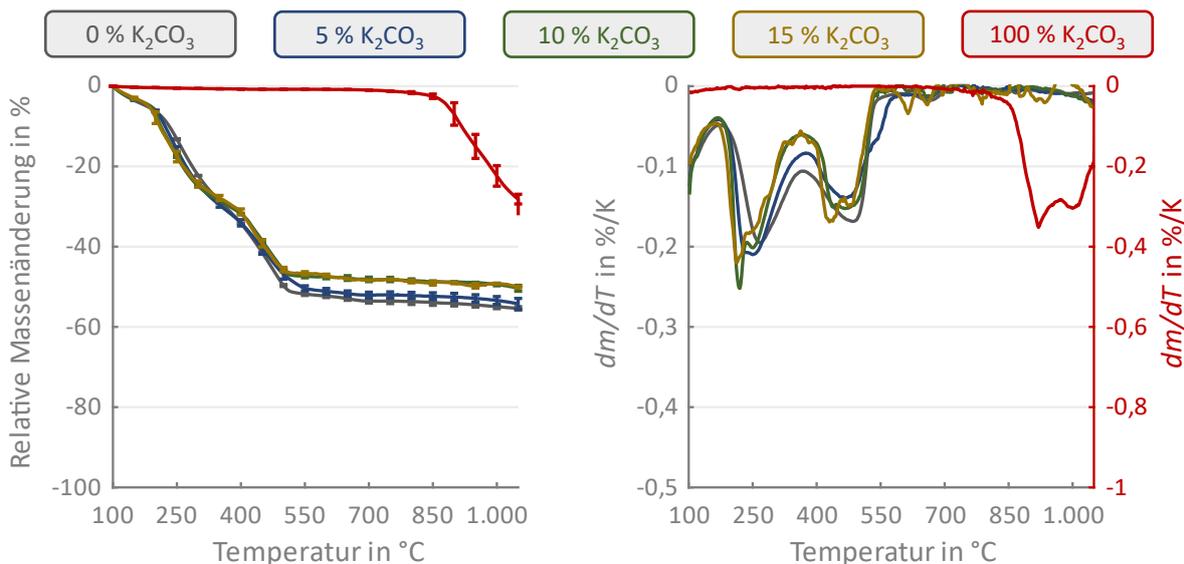


Abbildung 5.24: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Gemische (Erhitzung auf 1.050 °C mit einer Heizrate von 30 K/min und einer Verweilzeit bei Zieltemperatur von 10 min in Luftatmosphäre, Anzahl der Versuchsdurchläufe: 2).

In Abbildung 5.25 sind die Ergebnisse der TGA für die Verwendung von CaCO<sub>3</sub> als Additiv dargestellt. Für reines CaCO<sub>3</sub> beginnt die Massenabnahme im Temperaturbereich um ca. 650 °C. Bis zu einer Temperatur von ca. 850 °C beträgt die Massenänderung ca. 45 %. Diese Massenänderung ist auf die Zersetzung von Calciumcarbonat zu CaO und CO<sub>2</sub> nach Gleichung 5.9 zurückzuführen, welche bei einer Temperatur von ca. 540 °C beginnt und bei 900 °C abgeschlossen ist [158, S. 1470].

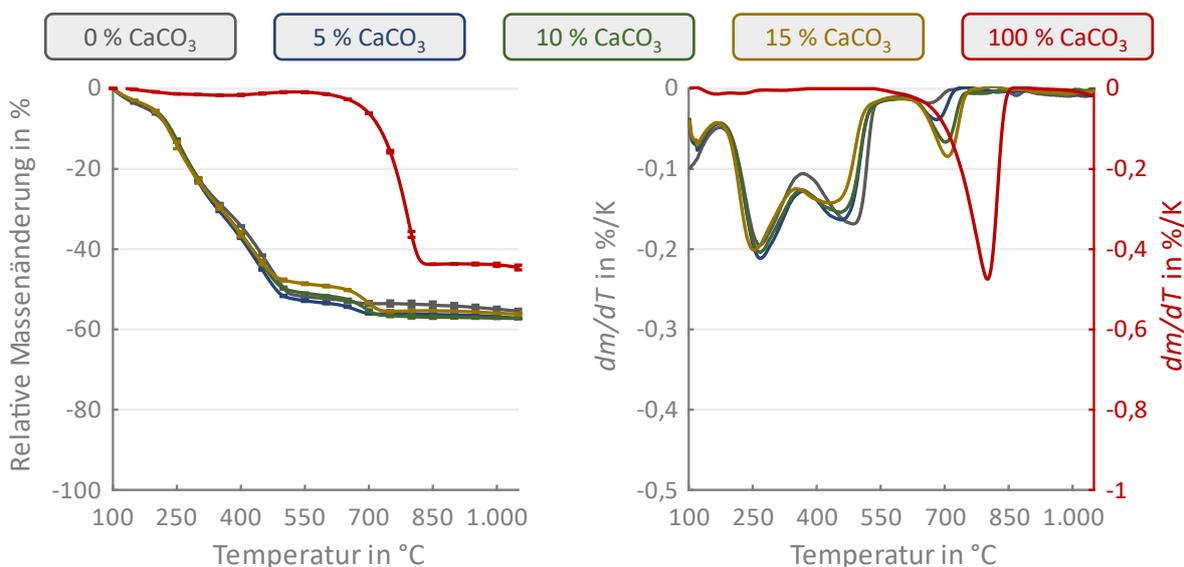


Abbildung 5.25: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm-CaCO<sub>3</sub>-Gemische (Erhitzung auf 1.050 °C mit einer Heizrate von 30 K/min und einer Verweilzeit bei Zieltemperatur von 10 min in Luftatmosphäre, Anzahl der Versuchsdurchläufe: 2).

Auch bei der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnung verbleibt CaO als fester Rückstand. Die vollständige Zersetzung ist rechnerisch ebenfalls bei 850 °C abgeschlossen, woraus eine Massenänderung von 44 % resultiert. Dieser Wert stimmt mit der experimentell ermittelten Massenänderung überein.

Die Zersetzung des CaCO<sub>3</sub> ist auch in den Massenänderungsverläufen der Klärschlamm-Additiv-Gemische gut erkennbar. Die Zersetzung findet in diesen Fällen bereits bei geringfügig niedrigeren Temperaturen statt. Dies ist in den Verläufen der Differentialquotienten im rechten Teil der Abbildung erkennbar. Bei der Zieltemperatur von 1.050 °C wurde für reinen Klärschlamm und alle Gemische, unabhängig von der Additivkonzentration, ähnliche Massenänderungen ermittelt.

### 5.3 Ascheschmelzverhalten

Die Untersuchungen zum Ascheschmelzverhalten wurden durchgeführt, um die Auswirkungen der Additivzugabe auf den Sinterbeginn der resultierenden Aschen zu beurteilen. Die Kenntnis darüber ist insbesondere für die Übertragbarkeit auf den Industriemaßstab erforderlich. Im kontinuierlichen Anlagenbetrieb müssen Versinterungen und Verschlackungen der Klärschlamm-Asche ausgeschlossen werden, um Betriebsproblemen vorzubeugen (vgl. Kapitel 2.4.2). Entsprechend ist eine Absenkung der Temperatur des Sinterbeginns nachteilig. Eine Anhebung bietet hingegen Vorteile, da dies eine Erhöhung der Verbrennungstemperatur ermöglicht und somit potenziell die Schwermetallreduktion verbessert wird.

#### Klärschlamm

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Ascheschmelzverhalten vier exemplarischer Klärschlämme bzw. deren bei 550 °C im Muffelofen hergestellten Aschen ohne Zugabe von Additiven sind in Abbildung 5.26 dargestellt. Die Fehlerbalken geben die aus den Einzelwerten der Doppelmessung ermittelten Standardabweichungen an.

Für den Beginn der Schrumpfung bzw. Sinterung der Klärschlamm-Aschen wurden Temperaturen im Bereich von 850-980 °C bestimmt. Die weiteren charakteristischen Temperaturen liegen für alle drei dargestellten Proben in einer Spannweite von bis zu 200 °C. Diese Spannweite verdeutlicht wie die Zusammensetzung und daraus folgend die Eigenschaften bzw. das thermische Verhalten einzelner Klärschlämme bzw. Klärschlamm-Aschen voneinander abweichen. Um Versinterungen und Agglomeratbildung von Klärschlamm-Aschen zu vermeiden, sollten die Verbrennungstemperaturen niedriger als die Temperatur des Sinterbeginns sein. Für die meisten Klärschlämme spiegelt dies auch den normalen Betriebsbereich von großtechnischen Klärschlammverbrennungsanlagen wider, in denen üblicherweise Verbrennungstemperaturen im Bereich 850-900 °C eingestellt werden [23, S. 6]. Die in Abbildung 5.26 dargestellten Temperaturen liegen in einem Bereich, der auch für andere Klärschlämme in publizierten Untersuchungen ermittelt wurde [44, S. 91].

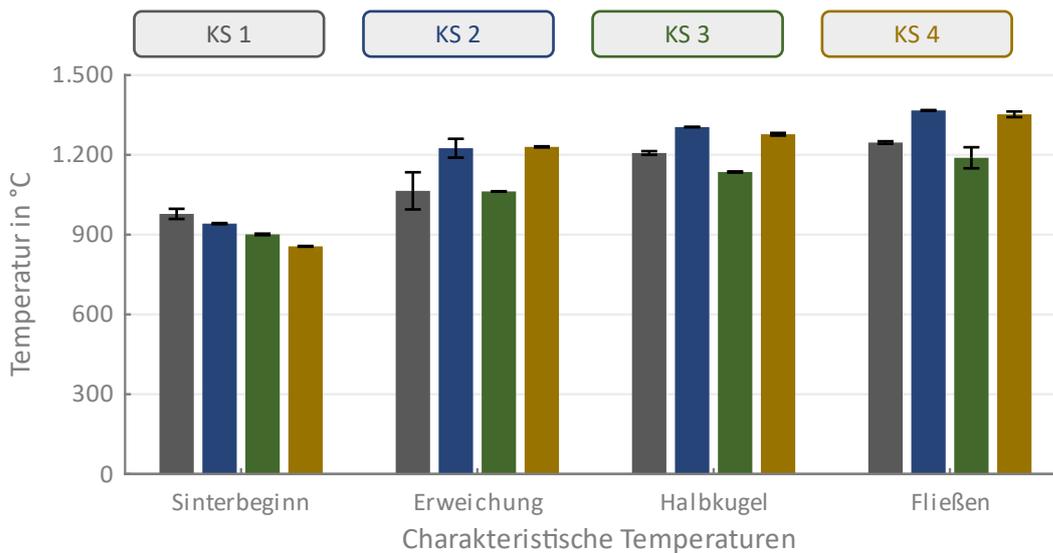


Abbildung 5.26: Ergebnisse zum Ascheschmelzverhalten vier verschiedener Klärschlammaschen ohne vorherige Zugabe von Additiven. Die Ascheherstellung erfolgte bei 550 °C im Labormuffelofen in Luftatmosphäre (Anzahl der Versuchsläufe: 2).

### Klärschlamm-Additiv-Gemische

Da die Erweichungs-, Halbkugel- und Fließtemperaturen höher als die des Sinterbeginns sind, beschränkt sich die Betrachtung für additivierten Klärschlamm im Folgenden auf die Temperatur des Sinterbeginns, die als obere Temperaturgrenze im Verbrennungsprozess zur Vermeidung von Betriebsproblemen eingehalten werden sollte. In Abbildung 5.27 sind die Temperaturen des Sinterbeginns der Aschen, die aus Klärschlamm-Additiv-Gemischen (KS 1) mit unterschiedlichen Konzentrationen im Muffelofen bei 550 °C hergestellt wurden, dargestellt. Die gestrichelte Linie gibt den Referenzwert der Klärschlammasche ohne Additivzugabe an. Als Klärschlamm wurde die Probe KS 1 verwendet, deren Ascheerweichungsverhalten in Abbildung 5.26 dargestellt ist.

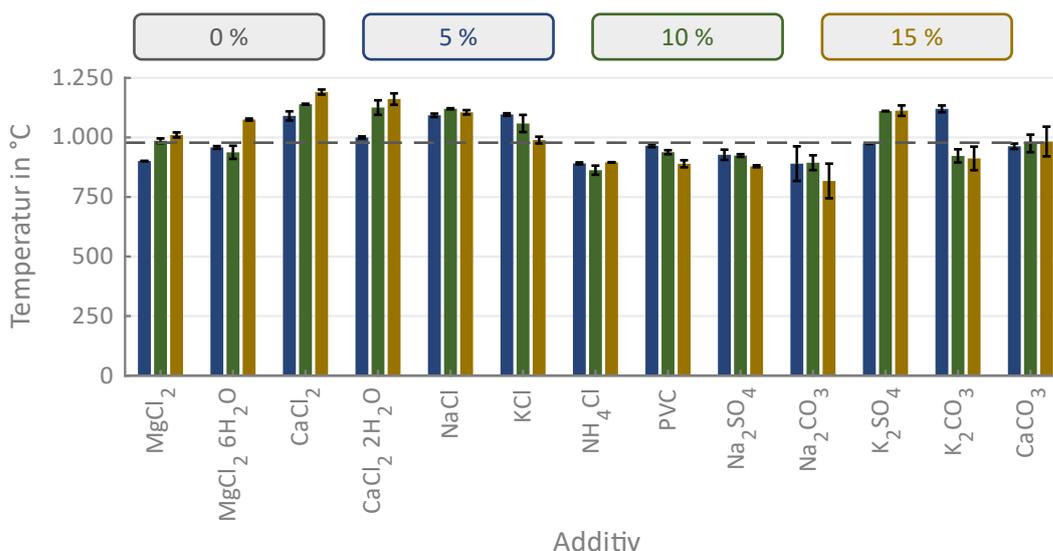


Abbildung 5.27: Ergebnisse zur Untersuchung des Ascheschmelzverhaltens bei Zugabe von Additiven. Dargestellt sind die ermittelten Temperaturen für den Sinterbeginn der Aschen, die bei 550 °C im Muffelofen aus Klärschlamm-Additiv-Gemischen hergestellt wurden (Anzahl der Versuchsläufe: 2).

Die einzelnen Additive haben unterschiedliche Auswirkungen auf das Sinterverhalten der Asche. Bei  $\text{MgCl}_2$  in Reinform ist die Temperatur des Sinterbeginns niedriger als die der Referenzprobe. Mit zunehmender Konzentration im Klärschlamm steigt diese auf ca.  $1.000\text{ }^\circ\text{C}$  an. Das  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hat einen ähnlichen Effekt, allerdings wurde bei der Konzentration von 15 % eine noch höhere Temperatur von ca.  $1.100\text{ }^\circ\text{C}$  für den Sinterbeginn ermittelt. Bei  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist ein deutlicherer Effekt zu erkennen. Mit zunehmender Konzentration steigt die Temperatur des Sinterbeginns und erreicht bei 15 % einen Wert von ca.  $1.200\text{ }^\circ\text{C}$ . Für  $\text{NaCl}$  wurde unabhängig von der Konzentration ein Anstieg des Sinterbeginns auf ca.  $1.100\text{ }^\circ\text{C}$  festgestellt. Dieser Wert wurde auch bei Zugabe von  $\text{KCl}$  mit niedriger Konzentration erzielt. Mit zunehmender Konzentration sank die Sintertemperatur allerdings wieder ab. Die Additive  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{PVC}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  haben eine senkende Wirkung auf die Temperatur des Sinterbeginns. Für  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ist mit steigender Konzentration eine Anhebung des Sinterbeginns zu beobachten. Bei der Verwendung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wurde bei niedriger Additivkonzentration eine höhere Sintertemperatur ermittelt, welche mit zunehmender Konzentration von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wieder absank. Die Zugabe von  $\text{CaCO}_3$  zeigte keine wesentliche Beeinflussung der Sintertemperatur.

Weiterhin wurde auch der Einfluss der Veraschungstemperatur des Klärschlammes und der Klärschlamm-Additiv-Gemische untersucht. Dazu wurde die Verbrennungstemperatur im Muffelofen auf  $815\text{ }^\circ\text{C}$  (Bestimmung des Aschegehaltes geogener Brennstoffe, vgl. Kapitel 4.1.2) angehoben. Allerdings wurde bis auf eine moderate Anhebung der meisten Sintertemperaturen keine wesentliche Unterscheidung zum zuvor beschriebenen Einfluss der Additive auf das Ascheschmelzverhalten festgestellt. Die Ergebnisse der Sintertemperaturen für die Aschen, die bei  $815\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt wurden, sind in Abbildung 5.28 dargestellt. Die gestrichelte Linie gibt den Referenzwert der Klärschlamm-Asche ohne Additivzugabe an.

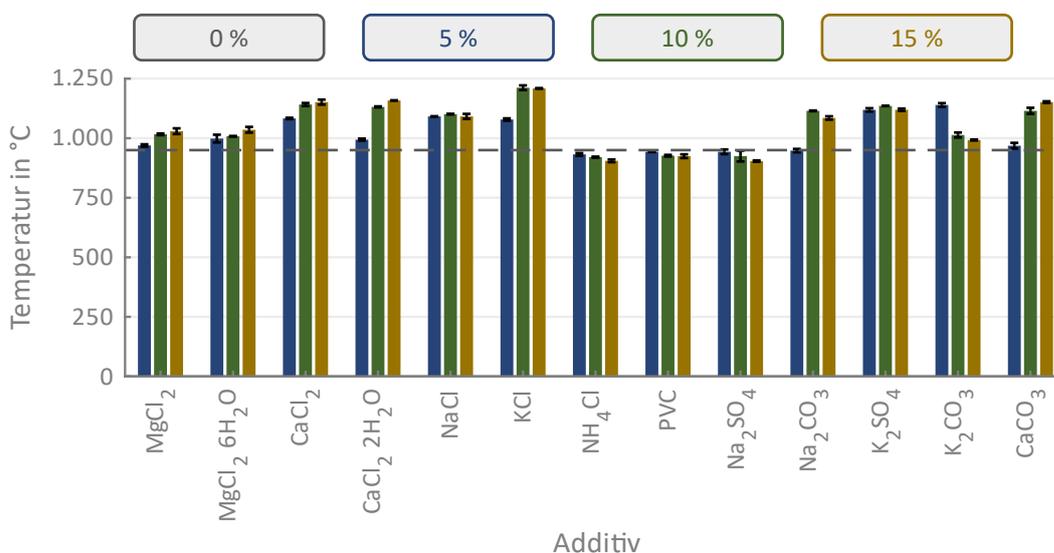


Abbildung 5.28: Ergebnisse zur Untersuchung des Ascheschmelzverhaltens bei Zugabe von Additiven. Dargestellt sind die ermittelten Temperaturen für den Sinterbeginn der Aschen, die bei  $815\text{ }^\circ\text{C}$  im Muffelofen aus Klärschlamm-Additiv-Gemischen hergestellt wurden (Anzahl der Versuchsläufe: 2).

## 6 Untersuchungsergebnisse zum Thermochemischen Phosphor-Recycling

In Kapitel 3 wurden die Ziele des thermochemischen Phosphor-Recyclings erläutert. Je nach Anwendungsfall steht die Schwermetallreduktion oder die Verbesserung der Pflanzenverfügbarkeit des in der Klärschlammasche aufkonzentrierten Phosphors im Vordergrund. Für den direkten Einsatz von Klärschlammasche als Düngemittel müssen die Anforderungen der DüMV erfüllt werden. Kritisch hinsichtlich der Einhaltung von Grenzwerten sind insbesondere die Schwermetalle Blei, Nickel, Kupfer und Zink (vgl. Kapitel 3 und 5.1.2). Eine Reduktion dieser Elemente ist daher anzustreben. Weiterhin ist zur Erreichung hoher Rückgewinnungsquoten des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors eine möglichst vollständige Überführung in die Klärschlammasche anzustreben. Dies gilt einerseits für Phosphor, andererseits auch für weitere im Klärschlamm enthaltene Nährstoffe wie Natrium, Magnesium, Calcium, Kalium und teilweise Schwefel. Als Anforderung der DüMV sind zudem die Phosphorlöslichkeiten zu berücksichtigen. Sowohl die Schwermetallreduktion als auch die Phosphorrückgewinnung wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit umfassend im Labormaßstab untersucht. Erste Erkenntnisse wurden in Tastversuchen an einer großtechnischen Klärschlammverbrennungsanlage zudem auf den Industriemaßstab überführt.

### 6.1 Schwermetallreduktion

Auf Basis der Literaturlauswertung (vgl. Kapitel 3.1) ist bekannt, dass sowohl die Additiv- bzw. Chlorkonzentration als auch die Behandlungstemperatur wesentliche Einflussfaktoren für die Schwermetallreduktion bei der thermochemischen Klärschlammbehandlung sind. Weiterhin wird die Schwermetallreduktion von der Art des eingesetzten Additivs, der Zusammensetzung des untersuchten Klärschlammes, der Behandlungsatmosphäre, der Verweilzeit und dem verwendeten Aggregat bzw. Reaktor beeinflusst.

#### 6.1.1 Laboruntersuchungen im Muffelofen

Im Fokus der Untersuchungen im Labormaßstab stand die Schwermetallreduktion der Elemente Blei, Nickel, Kupfer und Zink. Ohne Zugabe von Additiven ist für diese Elemente ein weitestgehender Transfer vom Klärschlamm in die Klärschlammasche zu erwarten. Dies wurde in Kapitel 5.1.2 anhand der ermittelten Transferkoeffizienten erläutert. Die Untersuchungen im Labormaßstab wurden im Muffelofen unter Variation der Behandlungstemperatur, der Additivart und der Additivkonzentration durchgeführt. Die Behandlungstemperaturen wurden im Bereich 850–1.050 °C variiert. Die untere Grenze wird maßgeblich durch die in der 17. BImSchV vorgegebene Mindesttemperatur vorgegeben. Die obere Temperaturgrenze wurde aufgrund des Erreichens der Ascheschmelztemperaturen gewählt, da es ab diesen Temperaturen zu Betriebsproblemen in großtechnischen Verbrennungsanlagen kommen kann. Als Additive wurden alle in Tabelle 4.1 aufgeführten Stoffe untersucht. Die Konzentration dieser Additive wurde auf Basis der Literaturlauswertung im Bereich 5–15 % variiert. Weitergehende Parametervariationen, z. B. weitere Behandlungstemperaturen,

Additivkonzentrationen, aber auch andere Behandlungsatmosphären und Verweilzeiten wurden ebenfalls getestet, zeigten aber nur geringe Auswirkungen auf die erzielten Schwermetallreduktionen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind daher dem Anhang dieser Arbeit zu entnehmen.

## Blei

In Abbildung 6.1 sind die Bleigehalte drei verschiedener Klärschlämme sowie der zugehörigen durch Verbrennung bei 850 °C, 950 °C und 1.050 °C im Muffelofen hergestellten Aschen dargestellt. Der Grenzwert der DüMV ist als gestrichelte Linie eingezeichnet. Deutlich zu erkennen ist die Aufkonzentration des Bleis, also die Erhöhung des Bleigehaltes, in den jeweiligen Aschen gegenüber der Ausgangsklärschlammproben. Mit steigender Behandlungstemperatur ist insbesondere für die Probe KS 2 eine Abnahme des Bleigehaltes in der Asche zu erkennen. Direkte Rückschlüsse auf die Schwermetallreduktion sind allerdings nur unter Berücksichtigung des prozentualen Feststoffrückstandes bzw. Glühverlustes nach der thermischen Behandlung möglich, um z. B. Verdünnungseffekte auszuschließen. Die Berechnung der Bleireduktion erfolgte gemäß der in Kapitel 4.3 erläuterten Methodik (Gleichung 4.4). Die Ergebnisse der Reduktion des Schwermetalls Blei für die drei Klärschlämme und Verbrennungstemperaturen sind in Abbildung 6.2 dargestellt.

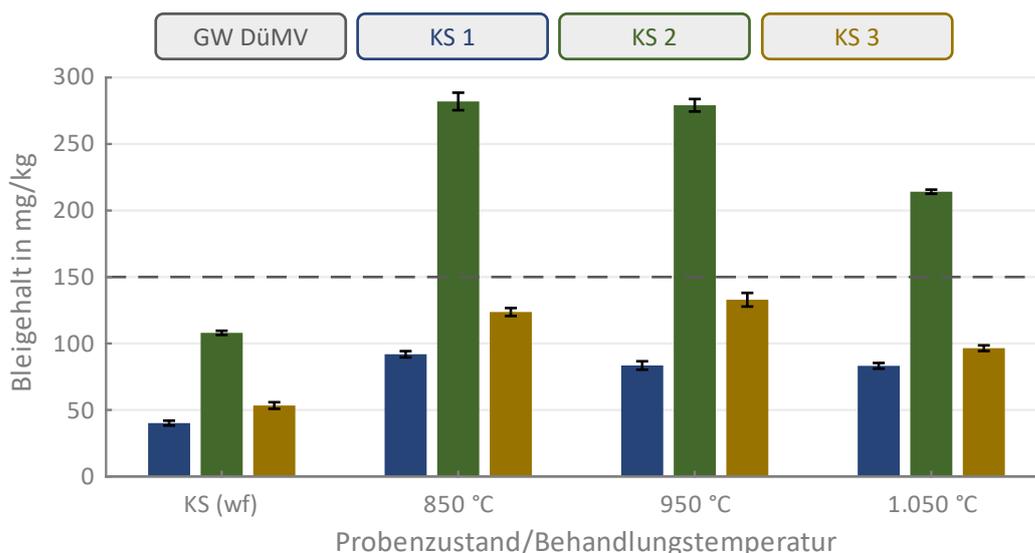


Abbildung 6.1: Bleigehalte drei verschiedener Klärschlämme ohne Additivzugabe (Bezug TM) sowie deren nach thermischer Behandlung im Muffelofen ( $T_{VWZ} = 2,5$  h, Luftatmosphäre) resultierender Aschen. Die Fehlerbalken visualisieren die Standardabweichung der RFA-Vierfachbestimmung.

Die höchste Bleireduktion wurde für die Probe KS 3 bei einer Behandlungstemperatur von 1.050 °C erzielt. Für alle drei Klärschlämme nahm die Bleireduktion mit steigender Verbrennungstemperatur zu. Die Bleigehalte der Proben KS 1 und KS 3 bzw. der resultierenden Aschen liegen für alle Behandlungstemperaturen unterhalb des Grenzwertes der DüMV in Höhe von 150 mg/kg. Für die Probe KS 2 ist selbst eine Anhebung der Verbrennungstemperatur auf 1.050 °C nicht ausreichend, um den Blei-Grenzwert zu unterschreiten. Der Einfluss einer weiteren Temperaturanhebung war aufgrund des Schmelzens der Klärschlammmasche nicht auswertbar. Ohne Zugabe von Additiven ist die Bleireduktion daher auf Basis der durchgeführten Untersuchungen auf ca. 25 % begrenzt.

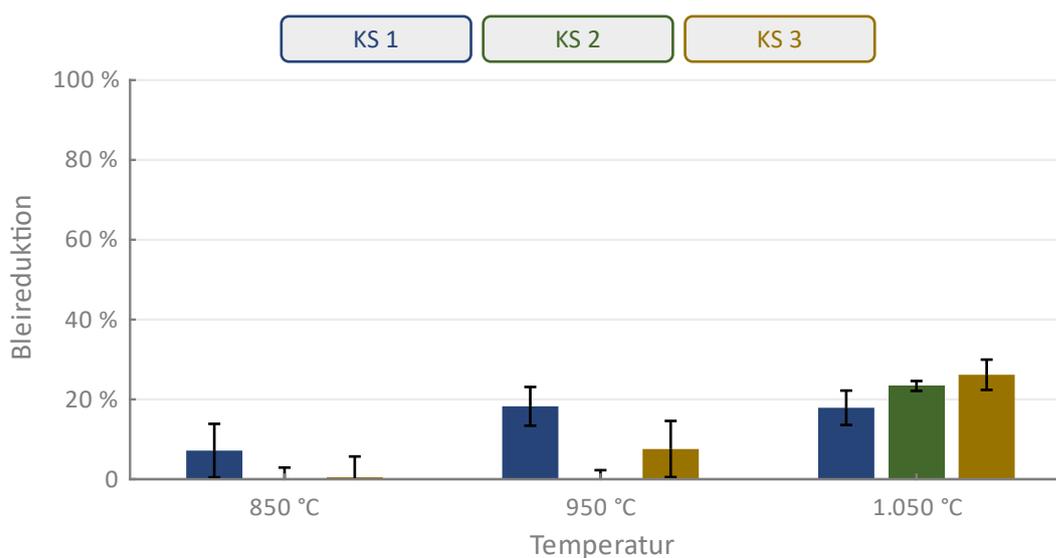


Abbildung 6.2: Bleireduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung dreier verschiedener Klärschlammproben ohne Additivzugabe im Muffelofen ( $T_{VWZ} = 2,5$  h, Luftatmosphäre).

Die Auswirkung der Zugabe der verschiedenen in Tabelle 4.1 aufgeführten Additive auf die Bleireduktion sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Additive wurden dem Klärschlamm (KS 1) in den Konzentrationen 5 %, 10 % und 15 % zugegeben. Der Referenzwert der Bleireduktion für die Probe KS 1 ohne Zugabe von Additiven und bei gleichen Behandlungsbedingungen ist in Abbildung 6.3 als gestrichelte Linie dargestellt.

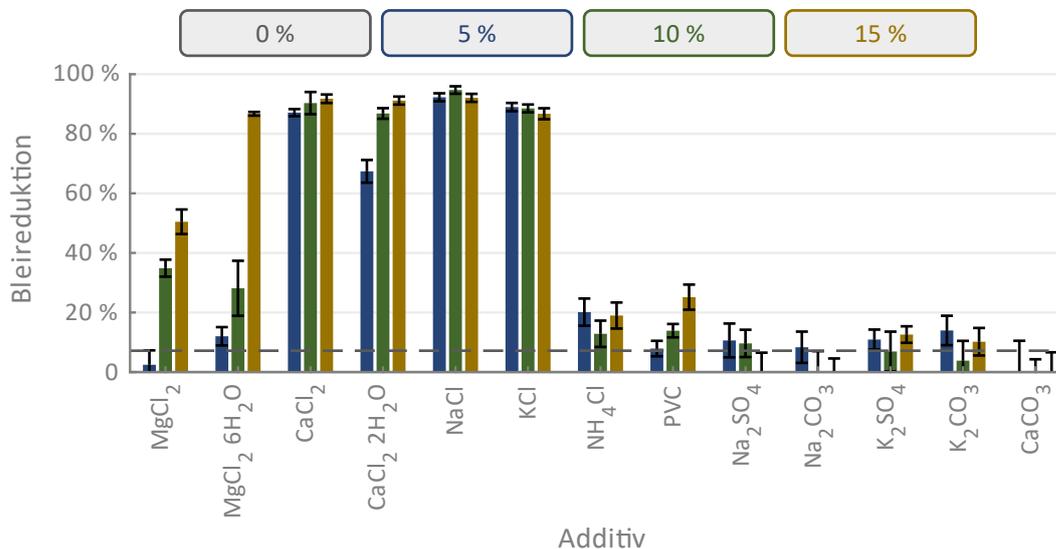


Abbildung 6.3: Bleireduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen ( $T = 850$  °C,  $T_{VWZ} = 2,5$  h, Luftatmosphäre) unter Zugabe verschiedener Additive (Cl-Gehalt bezogen auf die TM des Klärschlammes).

Insbesondere für die chlorhaltigen Additive ist ein deutlicher Einfluss auf die Bleireduktion erkennbar. Für MgCl<sub>2</sub> und MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O wurde mit steigender Additivkonzentration mehr Blei reduziert bzw. in die Gasphase überführt. Die Additive CaCl<sub>2</sub>, NaCl und KCl bewirkten bereits bei einer Konzentration von 5 % eine Bleireduktionen von über 80 %. Steigende Additivkonzentrationen wirkten sich in diesem Fall nicht wesentlich auf die Reduktion aus. Für CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O wurden für eine Konzentration von 5 % im

Vergleich zu den Additiven  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  etwas geringere Reduktionen erzielt, die durch weitere Konzentrationsanhebung gesteigert wurden. Für die Additive  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und PVC wurden nur geringfügig höhere Bleireduktionen gegenüber einer thermischen Behandlung ohne Additivzugabe erzielt. Die nicht chlorhaltigen Additive führten zu keiner wesentlichen Verbesserung der Bleireduktion.

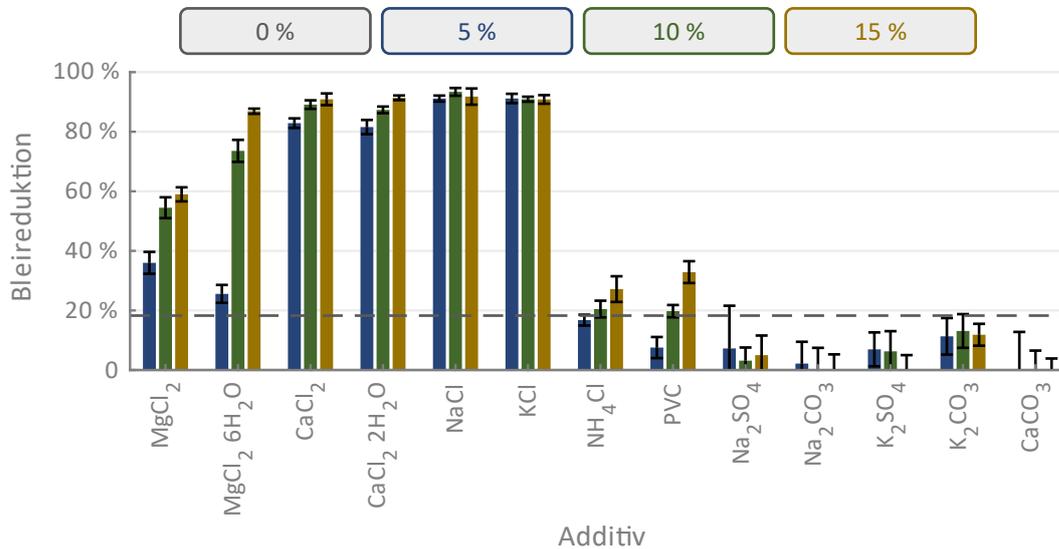


Abbildung 6.4: Bleireduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen ( $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5 \text{ h}$ , Luftatmosphäre) unter Zugabe diverser Additive (Cl-Gehalt bezogen auf die TM des Klärschlammes).

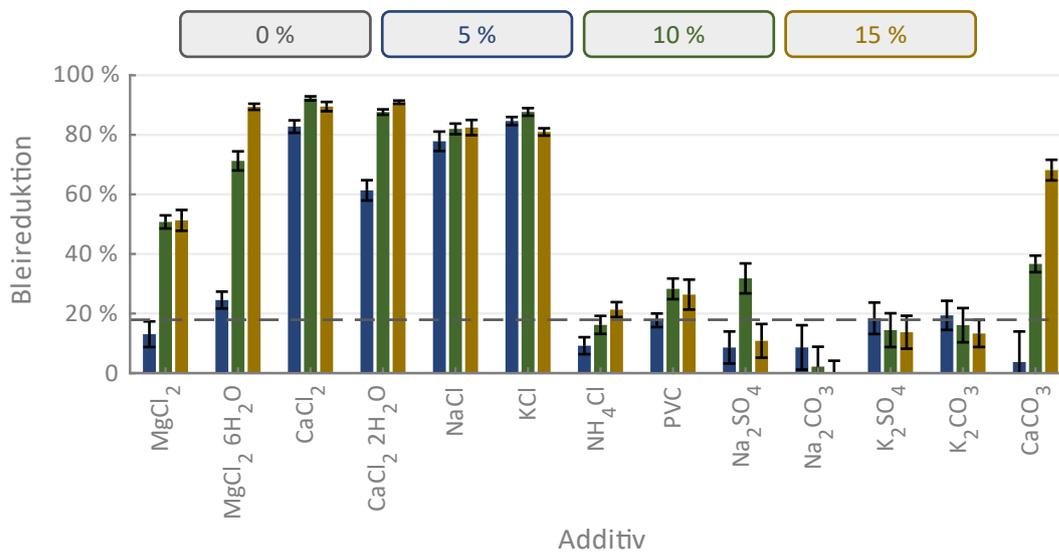


Abbildung 6.5: Bleireduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen ( $T = 1.050 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5 \text{ h}$ , Luftatmosphäre) unter Zugabe diverser Additive (Cl-Gehalt bezogen auf die TM des Klärschlammes).

Die Beeinflussung der Bleireduktion durch Anhebung der Behandlungstemperatur auf  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  bei Einsatz der gleichen Additive und Additivkonzentrationen ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Gegenüber der Verbrennung bei  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  wurden insbesondere für  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bei Konzentrationen von 5 % und 10 % höhere Bleireduktionen erzielt. Diese fielen gegenüber den Additiven  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  aber erneut geringer aus (ausgenommen 15 %  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Eine weitere

Anhebung der Behandlungstemperatur auf 1.050 °C bewirkte keine wesentliche weitere Verbesserung der Bleireduktion. Auszunehmen hiervon ist die Zugabe von  $\text{CaCO}_3$ . Für dieses Additiv wurden bei 1.050 °C und mit steigender Additivkonzentration Bleireduktionen von bis zu ca. 70 %, bei einer Konzentration von 15 %, erreicht.

## Nickel

In Abbildung 6.6 sind die Nickelgehalte der drei Klärschlammproben sowie der drei bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Aschen dargestellt. Auch für Nickel ist die Aufkonzentration des Elements in der Klärschlammasche eindeutig zu erkennen. Der Grenzwert der DüMV für Nickel beträgt 80 mg/kg. Dieser wird für alle drei Klärschlammproben unterschritten. Für die aus der Probe KS 1 resultierende Asche wird der Grenzwert hingegen bei allen Behandlungstemperaturen überschritten. Die aus den Proben KS 2 und KS 3 hergestellten Aschen unterschreiten den Grenzwert knapp (ausgenommen KS 3 nach Behandlung bei 950 °C). Allerdings unterliegen die Ergebnisse einer hohen Messunsicherheit, sodass eine sichere Unterschreitung der Grenzwerte auf Basis der durchgeführten Analysen nicht gewährleistet ist. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Analysen mittels RFA durchgeführt wurden. Wie in Kapitel 5.1 erläutert, wären bei Durchführung von ICP-Analysen mit Königswasseraufschluss geringere Konzentrationen zu erwarten. In diesem Fall wäre sogar eine Einhaltung der Grenzwerte der DüMV für alle Proben und Behandlungstemperaturen wahrscheinlich.

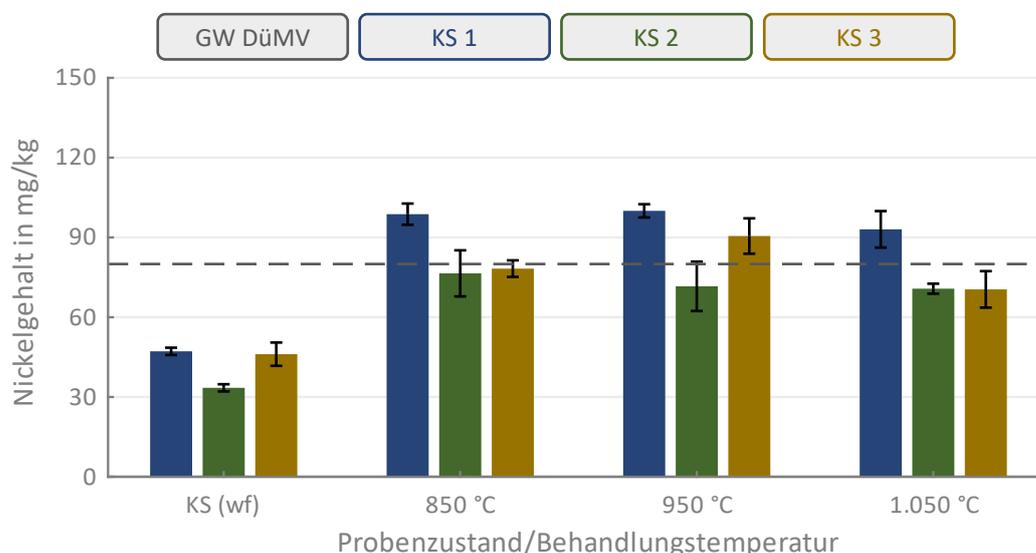


Abbildung 6.6: Nickelgehalte drei verschiedener Klärschlämme ohne Additivzugabe (Bezug TM) sowie derer nach thermischer Behandlung im Muffelofen ( $T_{\text{VWZ}} = 2,5 \text{ h}$ , Luftatmosphäre) resultierender Aschen. Die Fehlerbalken visualisieren die Standardabweichung der RFA-Vierfachbestimmung.

Die Berechnungsergebnisse für die Nickelreduktion sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Die höchsten Nickelreduktionen wurden für alle Proben bei einer Behandlungstemperatur von 1.050 °C erzielt. Diese betragen 20–40 %. Für die Probe KS 3 wurden etwas höhere Reduktionen gegenüber der Proben KS 1 und KS 2 erreicht. Die dargestellten Fehlerbalken visualisieren allerdings eine hohe Messunsicherheit für die Ergebnisse. Dies ist insbesondere auf die hohen Standardabweichungen der RFA-Vierfachbestimmung für das Element Nickel zurückzuführen.

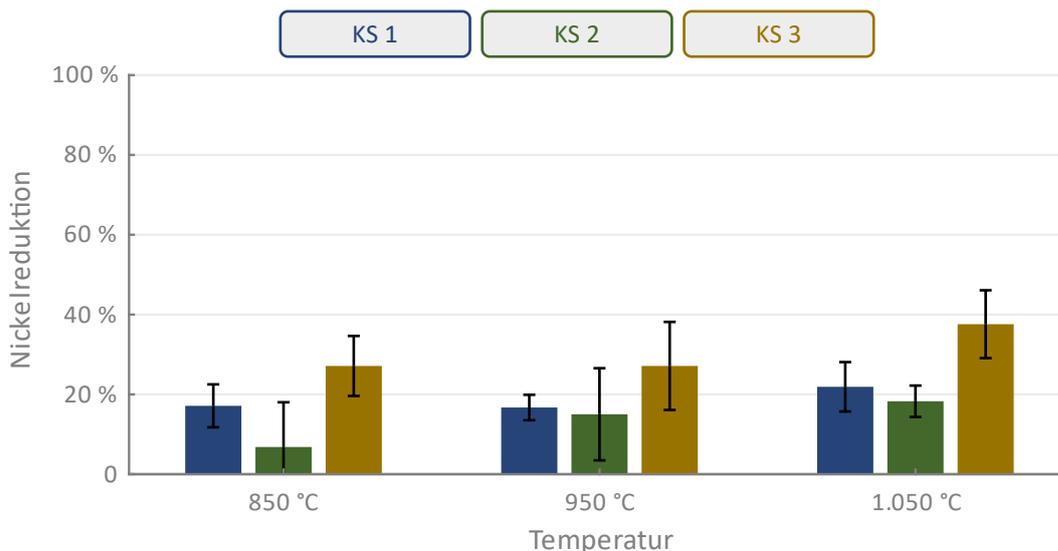


Abbildung 6.7: Nickelreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung dreier verschiedener Klärschlammproben ohne Additivzugabe im Muffelofen ( $T_{VWZ} = 2,5$  h, Luftatmosphäre).

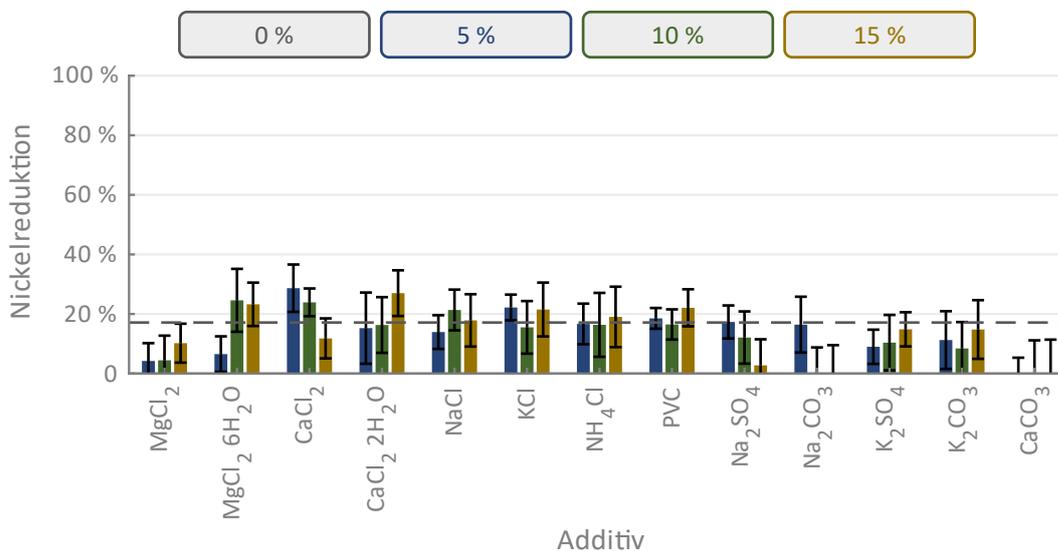


Abbildung 6.8: Nickelreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen ( $T = 850$  °C,  $T_{VWZ} = 2,5$  h, Luftatmosphäre) unter Zugabe diverser Additive (Cl-Gehalt bezogen auf die TM des Klärschlammes).

In Abbildung 6.8 sind die Ergebnisse der erzielten Reduktionen für die Probe KS 1 bei Zugabe verschiedener Additive in unterschiedlichen Additivkonzentrationen und bei einer Behandlungstemperatur von 850 °C dargestellt. In diesem Fall ist für keines der betrachteten Additive ein positiver Einfluss auf die Nickelreduktion feststellbar. Alle unter Additivzugabe erzielten Reduktionen liegen unter Berücksichtigung der Messunsicherheit in der gleichen Größenordnung wie die Reduktion ohne Additivzugabe. Die Auswirkungen der Anhebung der Behandlungstemperatur unter Einsatz der Additive sind in Abbildung 6.9 (950 °C) und Abbildung 6.10 (1.050 °C) dargestellt. Eine gegenüber der thermischen Behandlung ohne Additivzugabe gesteigerte Nickelreduktion ist nur für die Additive NaCl, KCl und NH<sub>4</sub>Cl erkennbar. Bei einer Behandlungstemperatur von 950 °C wurden bei einer Konzentration von 15 % für diese drei Additive geringfügig höhere Nickelreduktionen von etwa

30 % erzielt. Eine weitere Temperaturanhebung auf 1.050 °C resultierte bei Zugabe von NaCl und KCl in einer Nickelreduktion von bis zu 40 % und damit einer Steigerung von ca. 20 %.

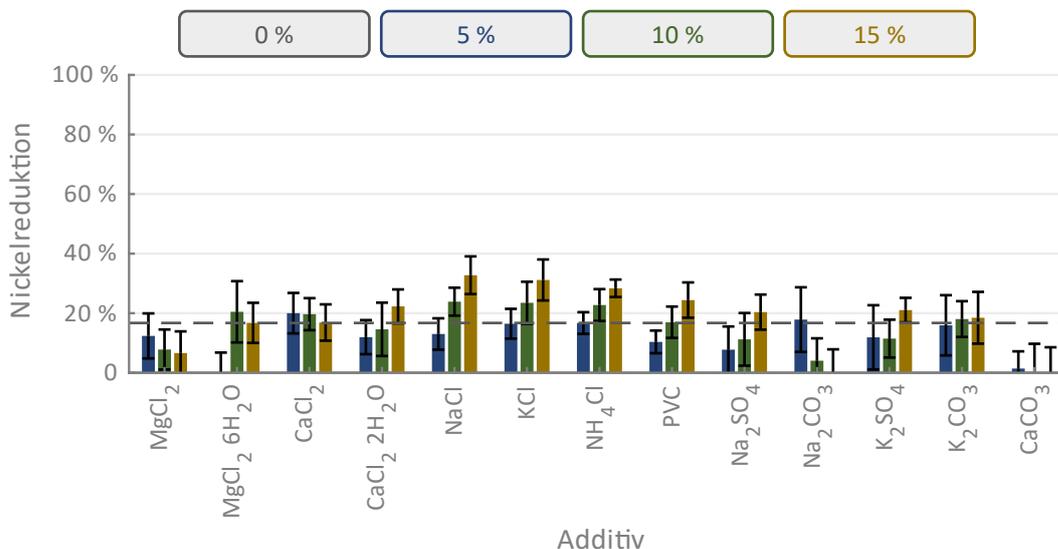


Abbildung 6.9: Nickelreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen ( $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5 \text{ h}$ , Luftatmosphäre) unter Zugabe diverser Additive (Cl-Gehalt bezogen auf die TM des Klärschlammes).

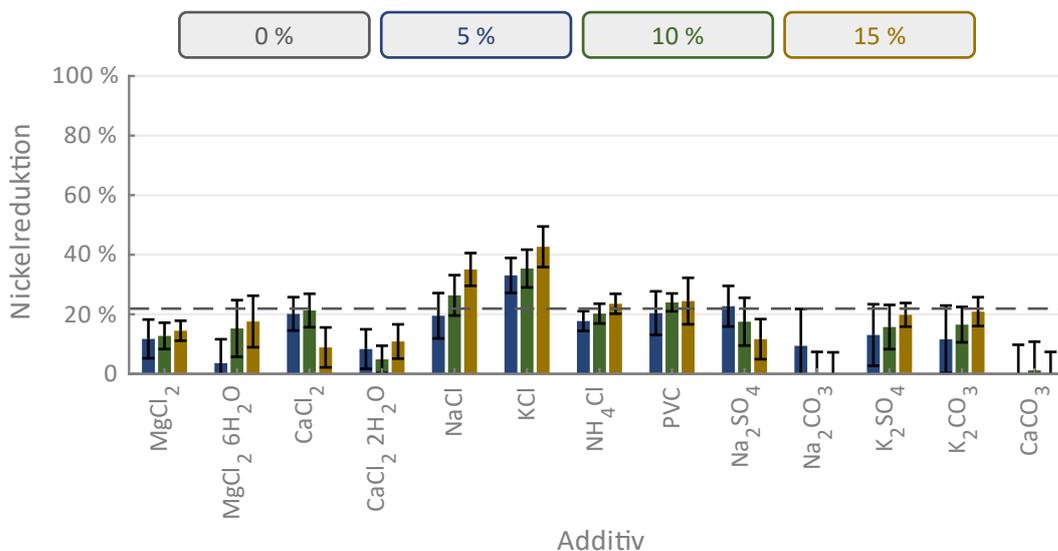


Abbildung 6.10: Nickelreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen ( $T = 1.050 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5 \text{ h}$ , Luftatmosphäre) unter Zugabe diverser Additive (Cl-Gehalt bezogen auf die TM des Klärschlammes).

### Kupfer

In Abbildung 6.11 sind die Kupfergehalte der drei Klärschlammproben sowie der resultierenden Aschen dargestellt. Wie auf Basis der in Kapitel 5.1.2 vorgestellten Transferkoeffizienten zu erwarten war, wurde auch Kupfer in der Klärschlammmasche aufkonzentriert. Der Kupfergehalt der Probe KS 1 ist im Vergleich zu den Proben KS 2 und KS 3 deutlich höher. Dies spiegelt sich auch in deutlich höheren Kupfergehalten der dazugehörigen Aschen wider. Während der Grenzwert der DüMV für alle Klärschlammproben sowie der aus den Proben KS 2 und KS 3 resultierenden Aschen eingehalten wird,

liegen die Kupfergehalte der Aschen aus der Probe KS 1 oberhalb des Grenzwertes. Die unter Berücksichtigung der Glühverluste berechneten Reduktionen für das Element Kupfer sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Mit steigender Behandlungstemperatur ist auch eine zunehmende Kupferreduktion erkennbar. Bei einer Behandlungstemperatur von 1.050 °C betrug diese für alle drei Klärschlämme ca. 20 %.

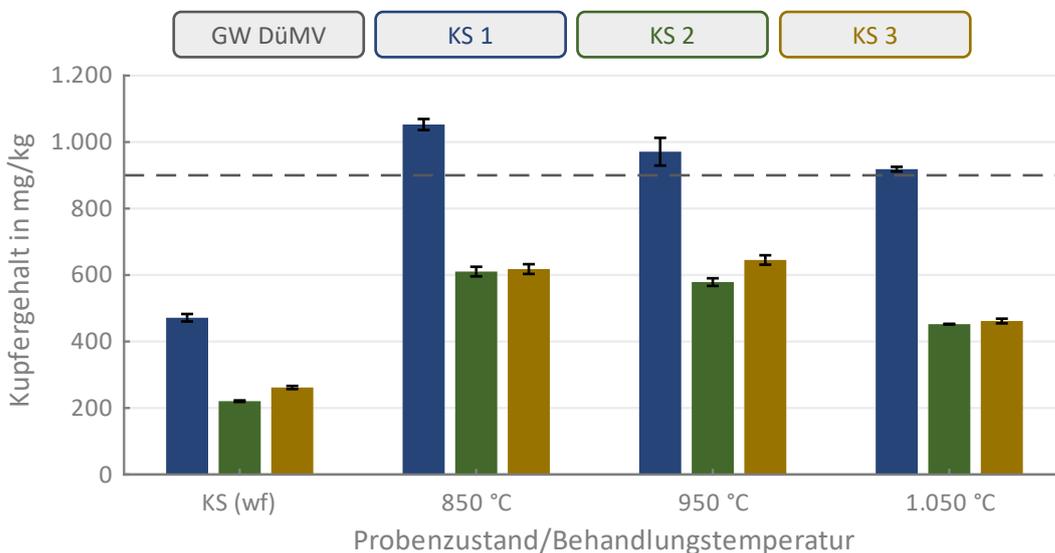


Abbildung 6.11: Kupfergehalte drei verschiedener Klärschlämme ohne Additivzugabe (Bezug TM) sowie derer nach thermischer Behandlung im Muffelofen ( $T_{VWZ} = 2,5$  h, Luftatmosphäre) resultierender Aschen. Die Fehlerbalken visualisieren die Standardabweichung der RFA-Vierfachbestimmung.

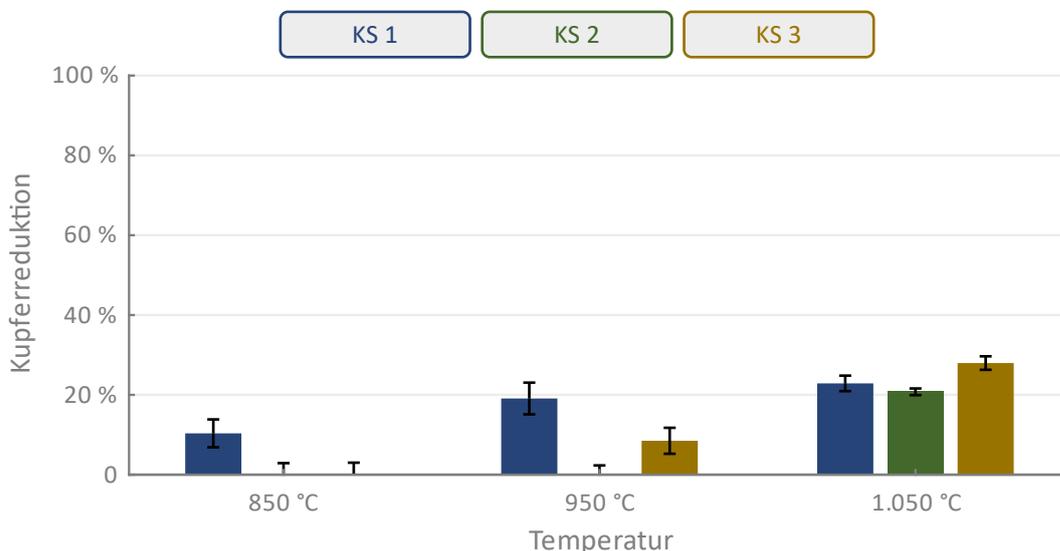


Abbildung 6.12: Kupferreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung dreier verschiedener Klärschlammproben ohne Additivzugabe im Muffelofen ( $T_{VWZ} = 2,5$  h, Luftatmosphäre).

Der Einfluss der Additivzugabe auf die Reduktion von Kupfer bei einer Behandlungstemperatur von 850 °C ist für die Probe KS 1 in Abbildung 6.13 dargestellt. Darin ist eine deutliche Steigerung der Kupferreduktion für die Additive  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  erkennbar. Für  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde zudem ein deutlicher Einfluss der Additivkonzentration festgestellt. Bei einer Konzentration von 15 % wurden Kupferreduktionen für beide Additive in Höhe von ca. 90 % erzielt.

Eine Steigerung der Additivkonzentration von NaCl und KCl führte hingegen zu keiner weiteren Verbesserung der Reduktion. Allerdings wurden bereits bei einer Konzentration von 5 % Reduktionen von 60 % unter Einsatz von NaCl und 80 % unter Einsatz von KCl erreicht.

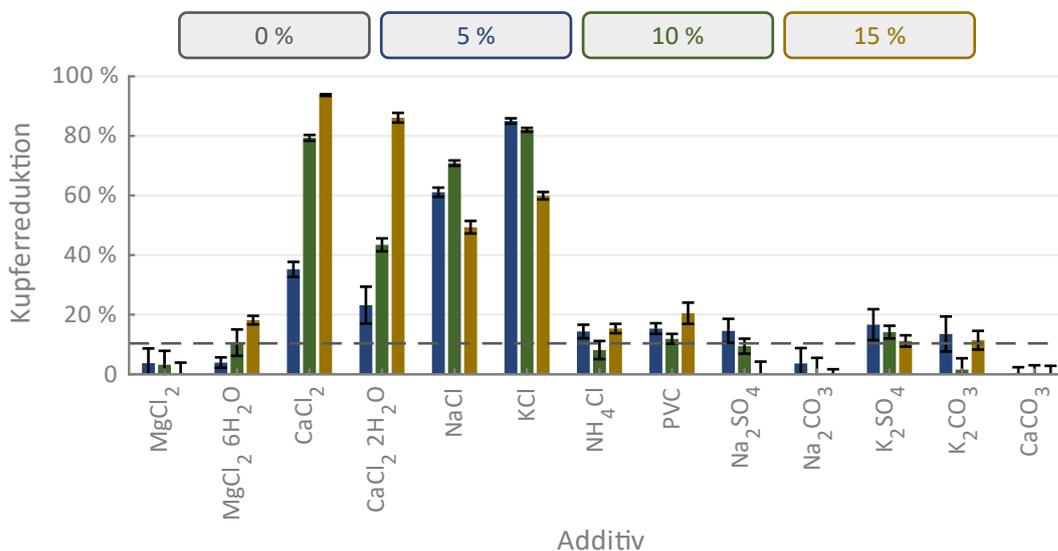


Abbildung 6.13: Kupferreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im ( $T = 850\text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre) unter Zugabe diverser Additive (Cl-Gehalt bezogen auf die TM des Klärschlammes).

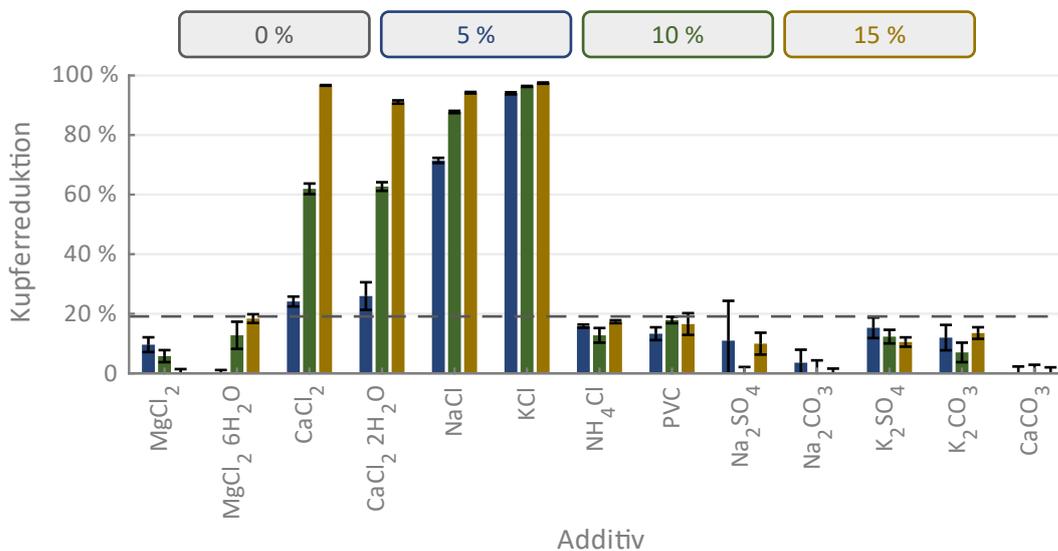


Abbildung 6.14: Kupferreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen ( $T = 950\text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre) unter Zugabe diverser Additive (Cl-Gehalt bezogen auf die TM des Klärschlammes).

In Abbildung 6.14 sind die Ergebnisse für eine Behandlungstemperatur von 950 °C sowie in Abbildung 6.15 von 1.050 °C dargestellt. Für die Additive CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, NaCl und KCl war eine weitere Steigerung der Kupferreduktion im Vergleich zur Behandlung bei 850 °C zu beobachten. Bei diesen Temperaturen war auch für das Additiv NaCl ein positiver Effekt der steigenden Additivkonzentration erkennbar. Für KCl wurden bei einer Konzentration von 5 % sowohl für 950 °C als auch für 1.050 °C Kupferreduktionen von über 90 % erzielt. Eine leicht verbesserte Kupferreduktion gegenüber der Behandlung ohne

Additivzugabe wurde bei 1.050 °C zudem für  $\text{NH}_4\text{Cl}$  festgestellt. Diese fällt mit ca. 40 % jedoch deutlich geringer aus. Auffällig ist, dass für die weiteren chlorhaltigen Additive  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und PVC ebenso wie für die nicht chlorhaltigen Additive kein Einfluss auf die Kupferreduktion zu beobachten war.

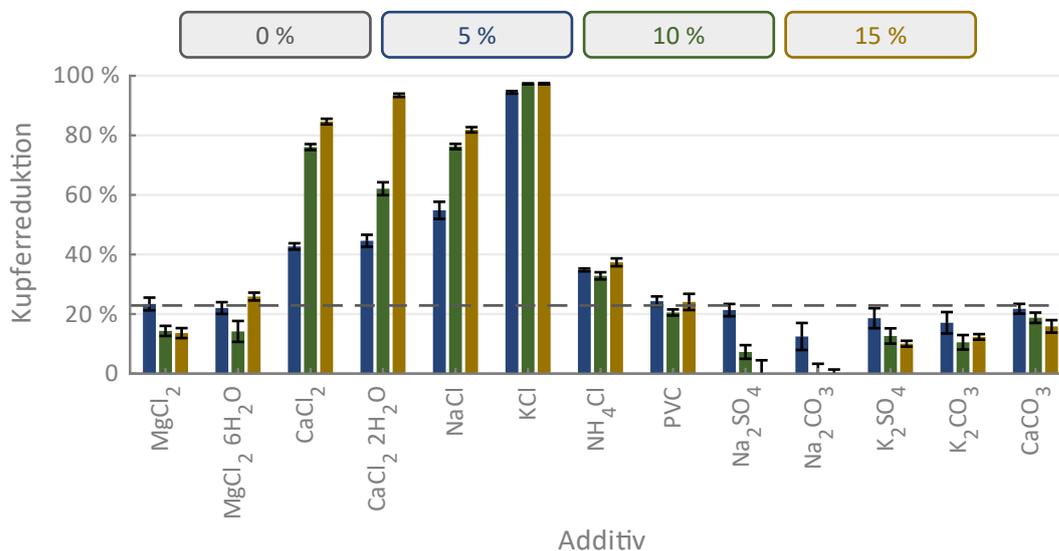


Abbildung 6.15: Kupferreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen ( $T = 1.050 \text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5 \text{ h}$ , Luftatmosphäre) unter Zugabe diverser Additive (Cl-Gehalt bezogen auf die TM des Klärschlammes).

## Zink

In Abbildung 6.16 sind die Zinkgehalte der drei Klärschlammproben sowie der bei 850 °C, 950 °C und 1.050 °C Temperaturen hergestellten Aschen dargestellt. Der Grenzwert der AbfklärV für Zink beträgt 4.000 mg/kg, der der DüMV 5.000 mg/kg. Beide Werte liegen oberhalb der in Abbildung 6.16 dargestellten Skala. Entsprechend werden die Grenzwerte für alle Klärschlammproben und der zugehörigen Klärschlammaschen eingehalten. Nichtsdestotrotz ist auch für Zink die Aufkonzentration in der Asche gut erkennbar. Die Zinkgehalte der drei Klärschlammproben sowie der Aschen bei 850 °C und 950 °C liegen in einem ähnlichen Größenbereich. Lediglich bei einer Temperatur von 1.050 °C unterscheiden sich die Zinkgehalte voneinander. Dies spiegelt sich auch in den unter Berücksichtigung der Glühverluste berechneten Zinkreduktionen in Abbildung 6.17 wider. Für die Probe KS 3 wurde eine höhere Reduktion gegenüber den Proben KS 1 und KS 2 erzielt. Mit ca. 25 % liegt diese aber deutlich unterhalb der auf Basis der durchgeführten Literaturlauswertung zu erwartenden Zinkreduktion unter Einsatz von Additiven.

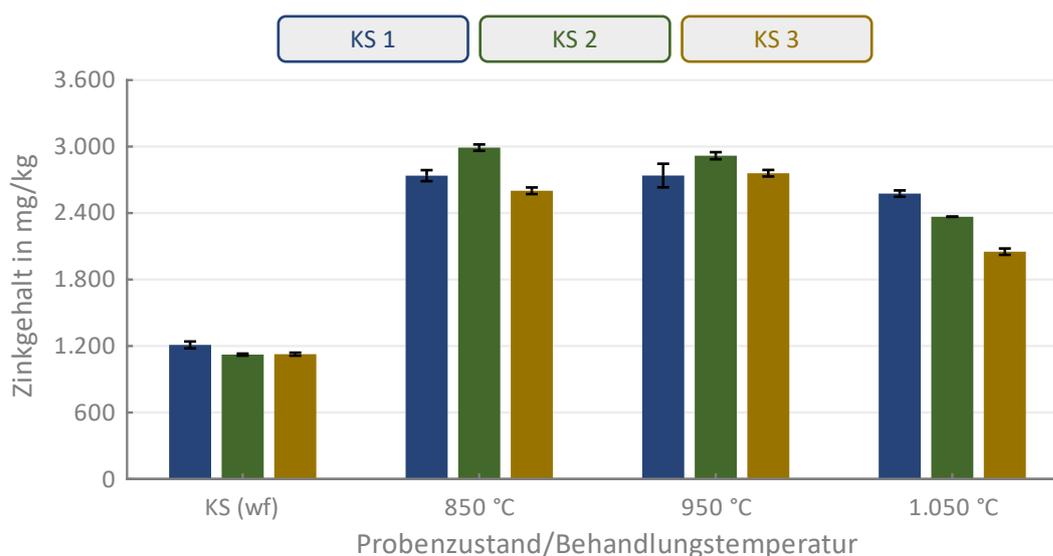


Abbildung 6.16: Zinkgehalte drei verschiedener Klärschlämme ohne Additivzugabe (Bezug TM) sowie derer nach thermischer Behandlung im Muffelofen ( $T_{\text{VWZ}} = 2,5$  h, Luftatmosphäre) resultierender Aschen. Die Fehlerbalken visualisieren die Standardabweichung der RFA-Vierfachbestimmung.

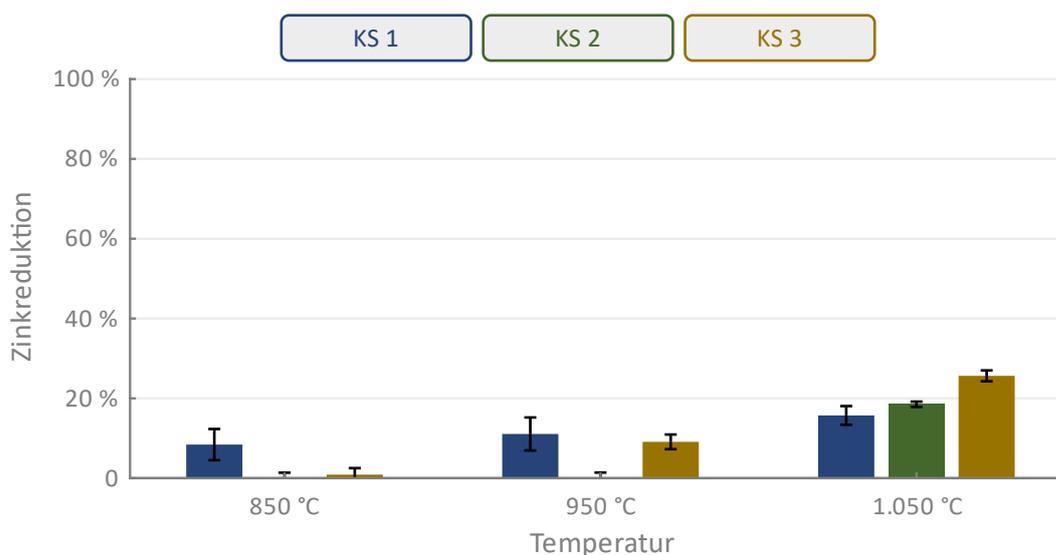


Abbildung 6.17: Zinkreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung dreier verschiedener Klärschlammproben ohne Additivzugabe im Muffelofen ( $T_{\text{VWZ}} = 2,5$  h, Luftatmosphäre).

Der Einfluss der Zugabe von Additiven auf die Zinkreduktion für die Probe KS 1 bei einer Behandlungstemperatur von 850 °C ist in Abbildung 6.18 dargestellt. Die Zinkreduktion wird durch alle chlorhaltigen Additive beeinflusst. Die höchsten Reduktionen wurden für die Additive  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erreicht. Bei einer Konzentration von 10–15 % wurden unter Einsatz dieser beiden Additive Reduktionen von nahezu 100 % erzielt. Beim Einsatz von  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ist ein deutlicher Einfluss der Additivkonzentration erkennbar. Je höher die Additivkonzentration, desto höher auch die Zinkreduktion. Allerdings lagen die erzielten Reduktionen, auch bei einer Konzentration von 15 %, unterhalb der Reduktionen mithilfe von  $\text{CaCl}_2$ . Der Einsatz von  $\text{NaCl}$  führte unabhängig von der Additivkonzentration zu Zinkreduktionen von ca. 60 %, wohingegen mit  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{PVC}$  deutlich geringere Reduktionen zwischen 20 und 30 % erzielt wurden.

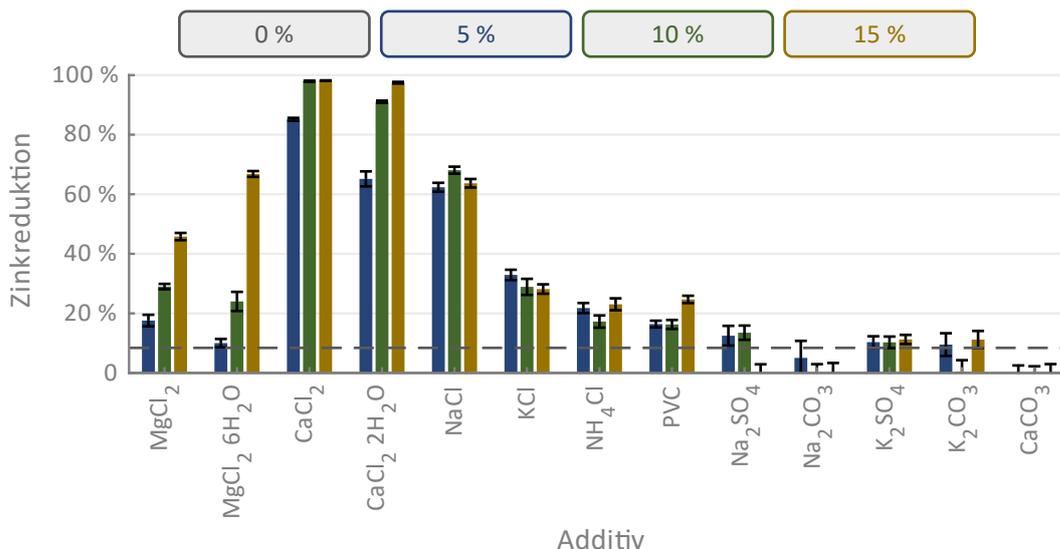


Abbildung 6.18: Zinkreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen ( $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{VWz}} = 2,5 \text{ h}$ , Luftatmosphäre) unter Zugabe diverser Additive (Cl-Gehalt bezogen auf die TM des Klärschlammes).

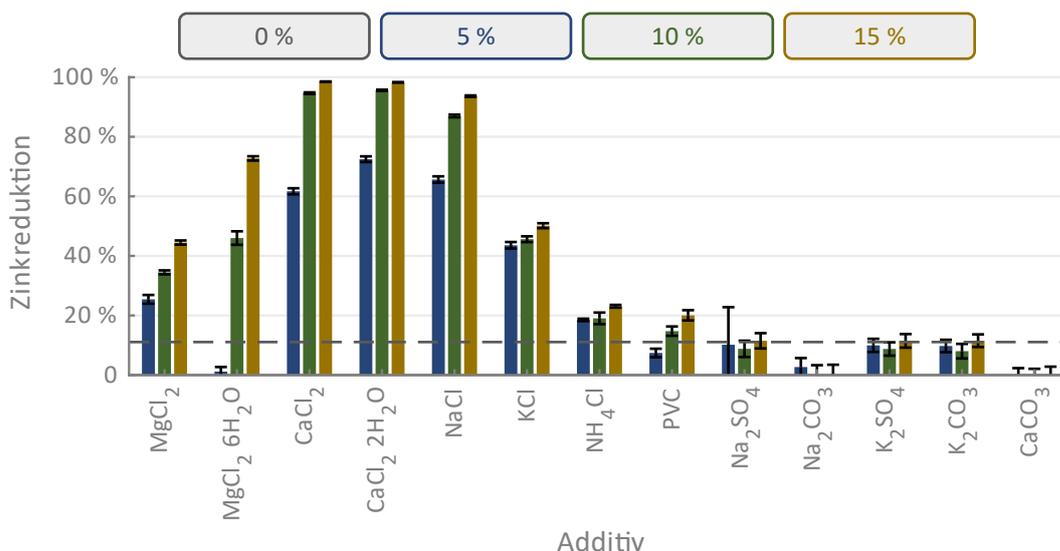


Abbildung 6.19: Zinkreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen ( $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{VWz}} = 2,5 \text{ h}$ , Luftatmosphäre) unter Zugabe diverser Additive (Cl-Gehalt bezogen auf die TM des Klärschlammes).

In Abbildung 6.19 ist die Zinkreduktion unter Einsatz der Additive bei einer Behandlungstemperatur von  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  sowie in Abbildung 6.20 bei  $1.050 \text{ }^\circ\text{C}$  dargestellt. Gegenüber der erzielten Zinkreduktionen bei einer Behandlungstemperatur von  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde insbesondere die Auswirkung der Additive NaCl und KCl verbessert. So wurde die Zinkreduktion unter Einsatz von NaCl von  $60 \%$  bei  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  auf bis zu  $90 \%$  gesteigert ( $10\text{-}15 \%$  Additiveinsatz). Auch für KCl wurde eine Verbesserung der Zinkreduktion von ca.  $30 \%$  auf bis zu  $50 \%$  erreicht. Demgegenüber war für die anderen Additive keine wesentliche Veränderung gegenüber der Behandlung bei  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  erkennbar. Dies gilt auch für die weitere Anhebung der Behandlungstemperatur auf  $1.050 \text{ }^\circ\text{C}$ . In diesem Fall war lediglich eine weitere Steigerung der Zinkreduktion für den Einsatz von KCl festzustellen, welcher auf über  $60 \%$  weiter verbessert wurde.

Die Zinkreduktionen unter Einsatz von NaCl waren geringer als bei einer Behandlungstemperatur von 950 °C.

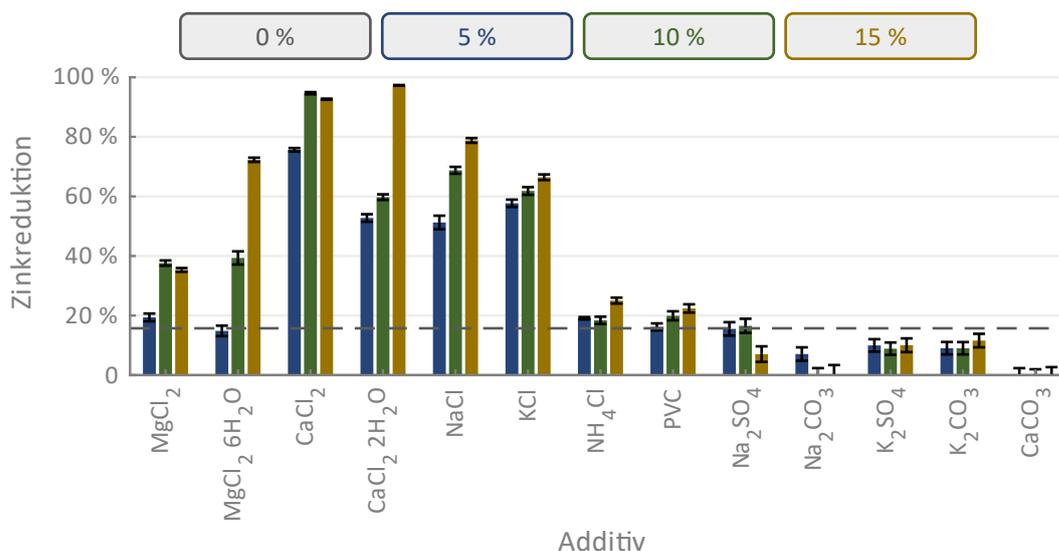


Abbildung 6.20: Zinkreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen ( $T = 1.050 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5 \text{ h}$ , Luftatmosphäre) unter Zugabe diverser Additive (Cl-Gehalt bezogen auf die TM des Klärschlammes).

### Chlorrückstände in Aschen

Wie auf Grundlage der Literaturlauswertung zu erwarten war, wird die Schwermetallreduktion für die Elemente Blei, Nickel, Kupfer und Zink wesentlich durch die Art und Konzentration der Additive beeinflusst. Insbesondere die chlorhaltigen Additive bewirkten eine gesteigerte Schwermetallreduktion, wohingegen für den Einsatz der nicht chlorhaltigen Additive kein wesentlicher Einfluss festgestellt wurde. Eine Ausnahme stellt die Bleireduktion bei einer Behandlungstemperatur von  $1.050 \text{ }^\circ\text{C}$  dar. Für diese wurde auch unter Einsatz von  $\text{CaCO}_3$  eine Reduktion von bis zu  $70 \%$  erzielt. Dem Element Chlor ist die Rolle der Wirksubstanz für die Schwermetallreduktion zuzuordnen. Im Folgenden sind die Chlorgehalte der bei den unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Klärschlammaschen in Abbildung 6.21 ( $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ), Abbildung 6.22 ( $950 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und Abbildung 6.23 ( $1.050 \text{ }^\circ\text{C}$ ) dargestellt. Diese geben Aufschluss darüber, wieviel Chlor durch die Additivzugabe in Abhängigkeit von der Additivart und Behandlungstemperatur im Feststoff verbleibt. Darüber können Rückschlüsse auf mögliche Reaktionen des Elements Chlor mit den einzelnen Schwermetallen zur Bildung von Schwermetallchloriden bzw. auf die Überführung von Chlorverbindungen in die Gasphase gezogen werden (Kapitel 6.3.1).

Chlorrückstände in den Klärschlammaschen wurden insbesondere nach thermischer Behandlung unter Zugabe der Additive  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  nachgewiesen. Die Chlorgehalte sind für diese Additive zudem von der Konzentration abhängig. Je höher die Chlorzugabe war, desto höher fielen auch die Chlorgehalte in den Aschen aus. Für  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  wurden mit ca.  $45 \text{ g/kg}$  die höchsten Chlorgehalte bei einer Behandlungstemperatur von  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet. Mit steigender Behandlungstemperatur nahmen die Chlorgehalte auch für diese vier Additive ab, sodass bei einer Behandlungstemperatur von  $1.050 \text{ }^\circ\text{C}$  nur noch bis zu  $10 \text{ g/kg}$  Chlor in den Aschen nachgewiesen

wurden. Weiterhin wurden auch bei Verwendung von  $\text{CaCO}_3$  als Additiv Chlorrückstände in den Aschen gefunden. Diese sind entweder durch Reaktion des im Klärschlamm enthaltenen Chlors mit  $\text{CaCO}_3$  zu  $\text{CaCl}_2$  zu erklären oder auf Verunreinigungen des  $\text{CaCO}_3$  mit  $\text{CaCl}_2$  zurückzuführen. Für die übrigen Additive wurden keine bzw. kaum Rückstände von Chlor in den Aschen nachgewiesen. Dies gilt insbesondere auch für die übrigen chlorhaltigen Additive wie  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und PVC.

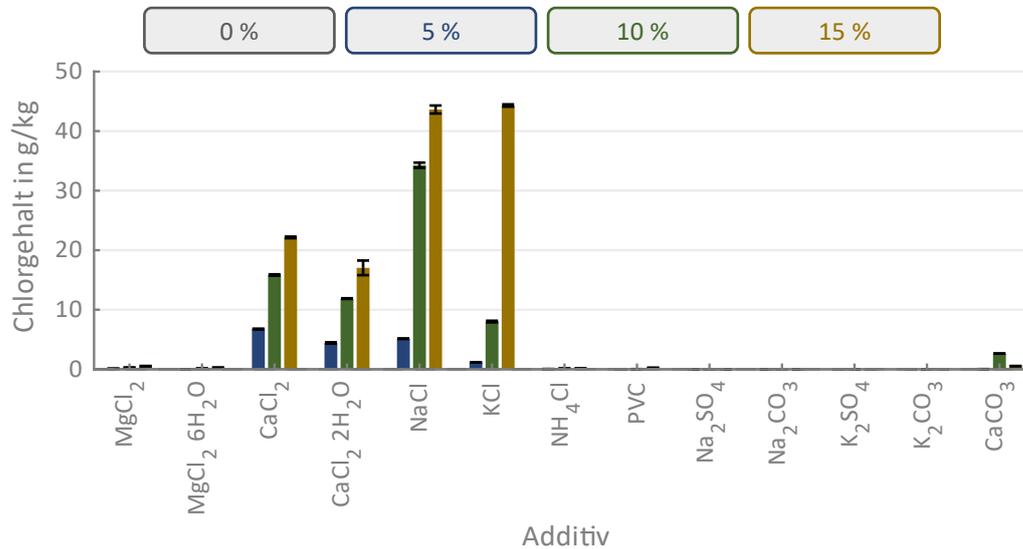


Abbildung 6.21: Chlorgehalt im festen Rückstand nach thermischer Behandlung im Labormuffelofen ( $T = 850 \text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5 \text{ h}$ , Luftatmosphäre) und Zugabe verschiedener Additivkonzentrationen (Cl-Gehalt im Klärschlamm bezogen auf die TM).

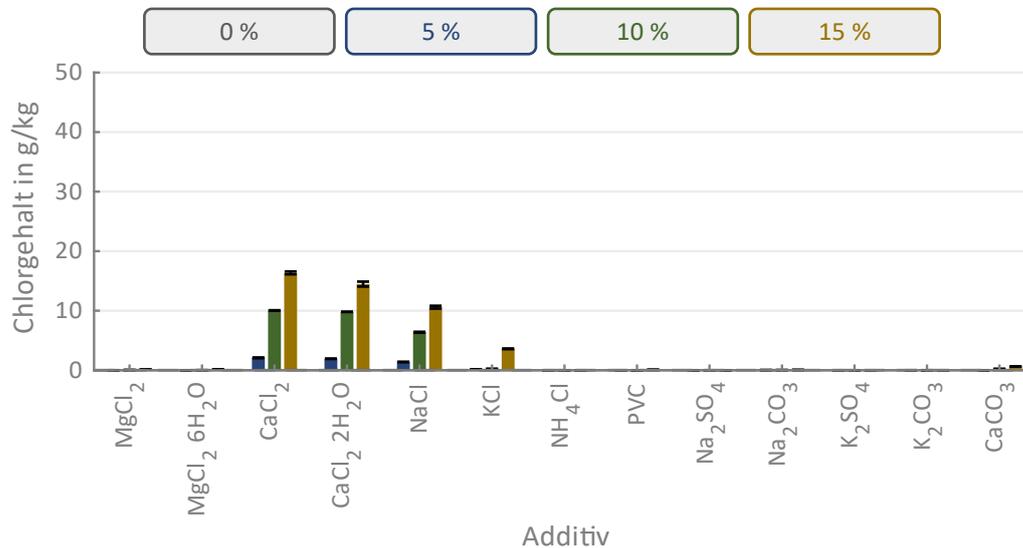


Abbildung 6.22: Chlorgehalt im festen Rückstand nach thermischer Behandlung im Labormuffelofen ( $T = 950 \text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5 \text{ h}$ , Luftatmosphäre) und Zugabe verschiedener Additivkonzentrationen (Cl-Gehalt im Klärschlamm bezogen auf die TM).

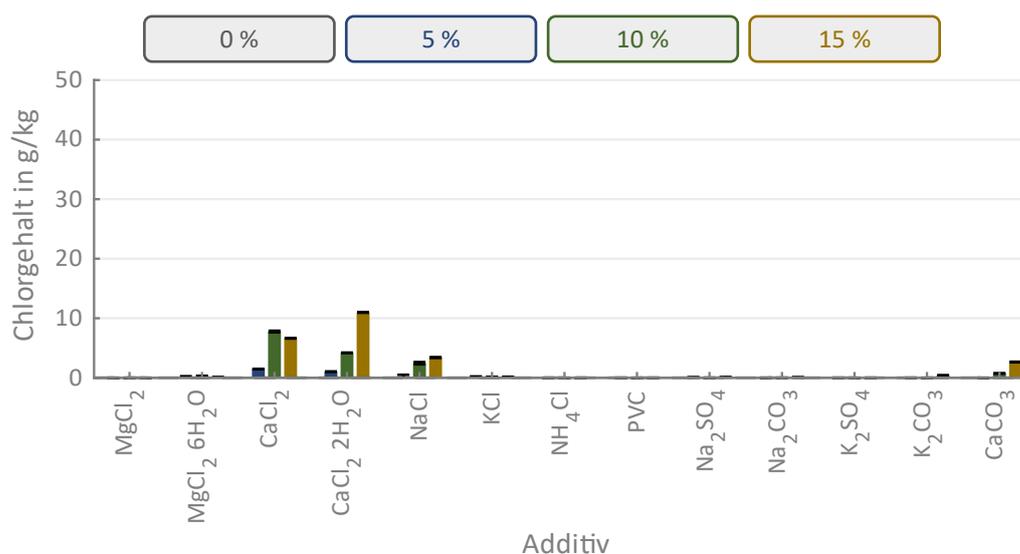


Abbildung 6.23: Chlorgehalt im festen Rückstand nach thermischer Behandlung im Labormuffelofen ( $T = 1.050 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5 \text{ h}$ , Luftatmosphäre) und Zugabe verschiedener Additivkonzentrationen (Cl-Gehalt im Klärschlamm bezogen auf die TM).

### 6.1.2 Tastversuche in großtechnischer stationärer Wirbelschicht

Zur Prüfung der Übertragbarkeit der im Labor erzielten Schwermetallreduktion auf eine Klärschlammverbrennungsanlage im Industriemaßstab wurden in einer Versuchskampagne Tastversuche zur grundsätzlichen Machbarkeit durchgeführt. Der Versuchsaufbau und -ablauf ist in Kapitel 4.2 beschrieben und erfolgte in enger Abstimmung mit der zuständigen Genehmigungsbehörde. Daher war diese Versuchskampagne zunächst auf den Einsatz der Additive  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2$  sowie eine maximale Additivkonzentration von 2 % (bezogen auf das Additiv und die TM des Klärschlammes) beschränkt. Die Additive wurden in wassergelöster Form zum teilgetrockneten Klärschlamm zugegeben. Dadurch sollte im kontinuierlichen Anlagenbetrieb eine möglichst gute Durchmischung von Klärschlamm und Additiven erzielt werden. Ziele der Versuchskampagne waren einerseits die Beeinflussung der Aschezusammensetzung durch die Additivzugabe, also der Reduktion der Schwermetallgehalte und der vollständigen Überführung bzw. Anreicherung von Nährstoffen in der Asche. Andererseits sollten die Auswirkungen auf die Abgaszusammensetzung der Anlage untersucht werden. Durch die Zugabe von chlorhaltigen Additiven war insbesondere ein deutlicher Anstieg der HCl-Emissionen bei der Klärschlammverbrennung zu erwarten.

#### Emissionsmessung

Die Prüfung der Einhaltung des Grenzwertes für HCl als Voraussetzung für den weitergehenden Versuchsbetrieb erfolgte zu Beginn der Versuchskampagne. Die Additiv-Dosierung wurde dazu in 0,5 % Schritten im Abstand von je 30 Minuten auf maximal 2 % angehoben (vgl. Tabelle 4.4). Währenddessen war ein zuvor mit der Genehmigungsbehörde festgelegter Grenzwert für die HCl-Emissionen in Höhe von  $8 \text{ mg/m}^3_{\text{i.N.}}$  (Grenzwert 17. BImSchV:  $10 \text{ mg/m}^3_{\text{i.N.}}$ ) nicht zu überschreiten. In Abbildung 6.24 ist der Verlauf des HCl-Gehaltes aus der Roh- (vor der Rauchgasreinigung) und Reingasmessung (am Kamin) für den ersten Versuchstag gegenübergestellt. Während die schrittweise Steigerung der Additivdosierung in 0,5 %-Schritten im Zeitraum 10:30–12:30 Uhr im HCl-Gehalt des Rohgases deutlich

zu erkennen ist, unterliegt der HCl-Gehalt des Reingases lediglich geringen Schwankungen im Bereich von 5–7 mg/m<sup>3</sup><sub>i.N.</sub>. Der festgelegte Grenzwert in Höhe von 8 mg/m<sup>3</sup><sub>i.N.</sub> (in Abbildung 6.24 als gestrichelte Linie dargestellt) wurde auch während der Steigerung der Additivdosierung auf bis zu 2 % dauerhaft unterschritten.

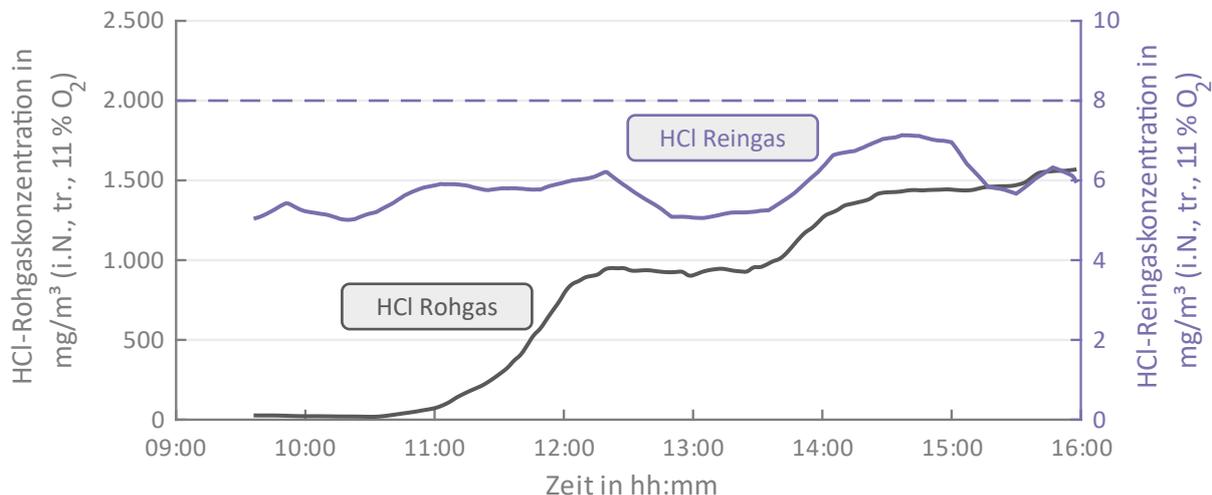


Abbildung 6.24: Gegenüberstellung der HCl-Gehalte im Roh- und Reingas an Versuchstag 1. Die gestrichelte Linie stellt den mit der Genehmigungsbehörde abgestimmten Grenzwert dar.

Obwohl die Additivdosierung ab 12:30 Uhr nicht weiter erhöht wurde, stieg der HCl-Gehalt des Rohgases im weiteren Verlauf bis ca. 16:00 Uhr auf maximal 1.600 mg/m<sup>3</sup><sub>i.N.</sub> an. Dies weist auf eine zeitverzögerte Vermischung der Additive mit dem Klärschlamm in der Zuführleitung sowie im Feuerraum der stationären Wirbelschicht hin. Auf den HCl-Gehalt des Reingases hatte dieser Anstieg jedoch keinen relevanten Einfluss. Zwar stieg der HCl-Gehalt auch im Reingas auf einen Maximalwert von 7,3 mg/m<sup>3</sup><sub>i.N.</sub> an, sank anschließend jedoch unabhängig vom HCl-Gehalt des Rohgases wieder ab.

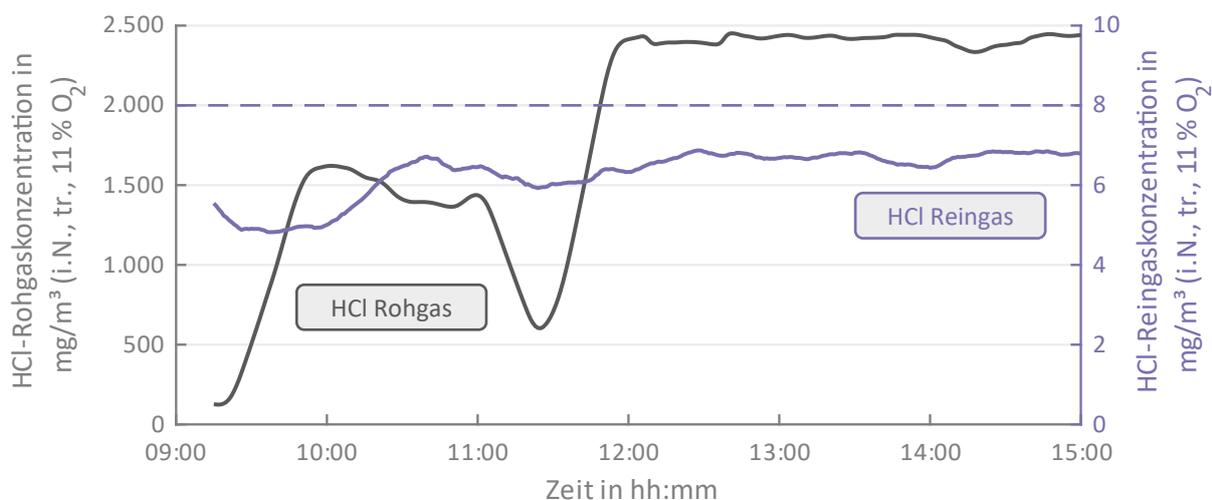


Abbildung 6.25: Gegenüberstellung der HCl-Gehalte des Roh- und Reingases an Versuchstag 2. Die gestrichelte Linie stellt den mit der Genehmigungsbehörde abgestimmten Grenzwert dar.

In Abbildung 6.25 ist die Gegenüberstellung der HCl-Gehalte des Roh- und Reingases an Versuchstag 2 bis 15 Uhr gezeigt. Um 15 Uhr wurde die Reingasmessung beendet, sodass eine weitergehende Gegenüberstellung nicht erfolgen konnte. In Abbildung 6.25 ist ebenfalls zu erkennen, dass selbst bei deutlichem Anstieg des HCl-Gehaltes des Rohgases auf bis zu  $2.400 \text{ mg/m}^3_{\text{i.N.}}$ , der HCl-Gehalt des Reingases den festgelegten Grenzwert von  $8 \text{ mg/m}^3_{\text{i.N.}}$  dauerhaft unterschreitet. Dies ist insbesondere auf die mehrstufig aufgebaute Rauchgasreinigung der Anlage (vgl. Kapitel 4.2.1) zurückzuführen. Somit war im Betrieb mit Additivzugabe die Einhaltung der HCl-Grenzwerte jederzeit sicher möglich.

Der während der Versuche aufgenommene Wertebereich der weiteren Emissionen ist in Tabelle 6.1 zusammengefasst und den genehmigten Grenzwerten der Anlage gegenübergestellt. Während der Versuchsdurchführung wurden alle Emissionsgrenzwerte sicher eingehalten. Der HCl-Gehalt des Rohgases über den gesamten Versuchszeitraum ist in Abbildung 6.26 dargestellt. Darin ist die Abhängigkeit des HCl-Gehaltes des Rohgases von der Additivzugabe deutlich zu erkennen. Am zweiten Versuchstag ist im Vergleich zum ersten Versuchstag ein höherer HCl-Gehalt erkennbar. Dies ist auf den höheren Chlorgehalt der an diesem Tag eingesetzten Magnesiumchloridlösung gegenüber der am ersten Versuchstag eingesetzten Calciumchloridlösung zurückzuführen (siehe Versuchsablauf in Tabelle 4.4). Ein zusätzlicher Anstieg der HCl-Emissionen im Rohgas am zweiten Versuchstag im Zeitraum 16:30–16:45 Uhr wurde trotz konstanter Additivdosierung gemessen. Dennoch weist dieser Anstieg auf eine kurzzeitig vermehrte Einbringung von Chlor in den Feuerraum hin. Die genaue Ursache hierfür ist nicht bekannt. Nach diesem Anstieg sank der HCl-Gehalt wieder auf den ursprünglichen Wertebereich von ca.  $2.400 \text{ mg/m}^3_{\text{i.N.}}$  ab. Dies ist in Abbildung 6.26 an der kleinen Stufe vor Beendigung der Additivzugabe an diesem und dem damit verbundenen Absinken der HCl-Emissionen erkennbar.

Tabelle 6.1: Gegenüberstellung der gemessenen Emissionen während des Versuchszeitraumes mit den genehmigten Emissionsgrenzwerten der Anlage.

Rauchgaskomponente	Einheit	Wertebereich	Genehmigte Grenzwerte Tagesmittelwerte
O <sub>2</sub>	Vol.-% <sub>i.N.</sub>	10,9-11,3	-
CO	mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N.</sub>	11,3-26,3	50
NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N.</sub>	94-162	200
SO <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N.</sub>	< 1	50
HCl (Versuchstage 1 und 2)	mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N.</sub>	4,8-7,3	10
Hg	mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N.</sub>	1,4-2,3	30
Staub	mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N.</sub>	0,1	10

Die durchgeführte Emissionsmessung bestätigte, dass der HCl-Gehalt des Rohgases erwartungsgemäß in Abhängigkeit von der Additivdosierung anstieg. Daraus resultierte jedoch kein bzw. nur ein minimaler Anstieg der HCl-Gehalte im Reingas.

Ebenfalls in Abbildung 6.26 dargestellt ist die Konzentration von SO<sub>2</sub> im Rohgas. Diese liegen auf einem für Klärschlammverbrennungsanlagen bekannt hohen Niveau. Die Abgasreinigung der Anlage minderte die SO<sub>2</sub>-Gehalte auf unter  $1 \text{ mg/m}^3_{\text{i.N.}}$ , sodass der Grenzwerte von  $50 \text{ mg/m}^3_{\text{i.N.}}$  deutlich unterschritten wurde. Im Kurvenverlauf für die Versuchstage ist zudem eine deutliche Korrelation

zwischen dem HCl- und SO<sub>2</sub>-Konzentrationen erkennbar. Dies deutet auf eine Beeinflussung der Überführung des im Klärschlamm enthaltenen Schwefels in die Gasphase hin. Die Betrachtung der Schwefelgehalte der Klärschlammprobe erfolgt in Kapitel 6.2.1.

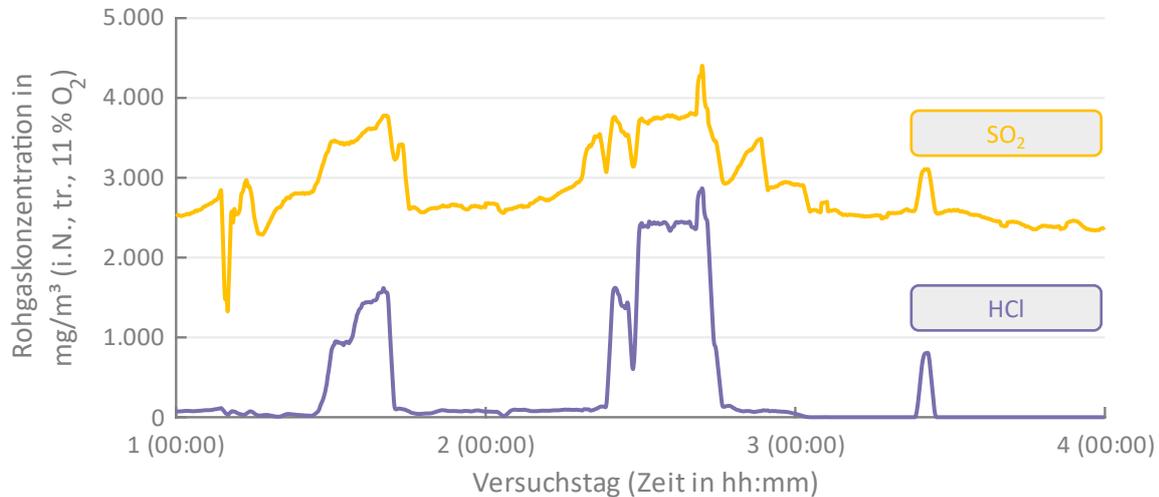


Abbildung 6.26: Emissionsmesswerte für HCl und SO<sub>2</sub> im Rohgas über den gesamten Versuchszeitraum.

### Ascheeigenschaften

Ein Ziel der Tastversuche an der großtechnischen Klärschlammverbrennungsanlage war die Prüfung der direkten Übertragbarkeit der Schwermetallreduktion durch Chlorzugabe aus dem Labormaßstab auf den Industriemaßstab. Auf Basis der durchgeführten Laborversuche war allerdings vorab zu erwarten, dass aufgrund der auf 2 % begrenzten Additivkonzentration und der Zudosierung in wassergelöster Form, nur moderate Schwermetallreduktionen zu erzielen sind. Der Vergleich der Ergebnisse mit denen der Laborergebnisse erfolgt innerhalb der Diskussion in Kapitel 6.3.

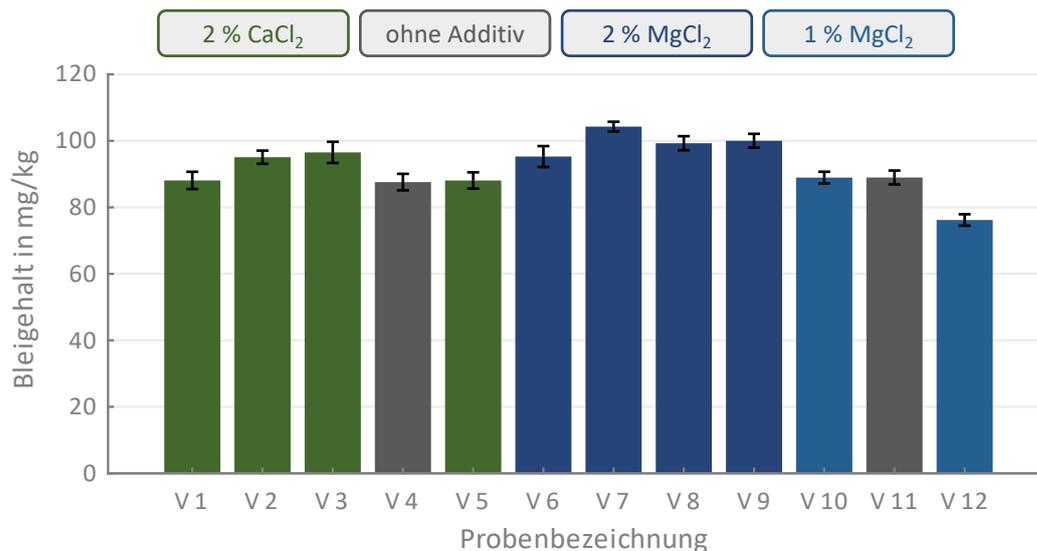


Abbildung 6.27: Bleigehalt der Klärschlammprobe aus der Verbrennung im Industriemaßstab mit variierender Additivzugabe (Additivkonzentration bezogen auf den ungelösten Additivanteil und die TM des Klärschlammes).

In Abbildung 6.27 sind die Bleigehalte der Klärschlammprobe dargestellt, die über den Versuchszeitraum entnommen wurden. Das zum Zeitpunkt der Probenahme eingesetzte Additiv sowie die Additivkonzentration sind farblich gekennzeichnet. Im Vergleich zu den beiden Proben, die entnommen wurden während keine Additivierung erfolgte, ist mit Ausnahme der Probe V12 keine Absenkung des Bleigehaltes erkennbar. Zum Zeitpunkt der Entnahme dieser Probe wurde als Additiv  $\text{MgCl}_2$  mit einer Konzentration von 1 % eingesetzt. Allerdings handelte es sich um die letzte Probenahme während des Versuchszeitraumes. Eine zeitverzögerte Schwermetallreduktion wäre also möglich. Ob der geringere Bleigehalt dieser Probe auf den Additiveinsatz zurückzuführen ist, kann nicht abschließend beantwortet werden. Schwankungen im Bleigehalt der Asche um bis zu 20 mg/kg können ebenso auf die Heterogenität des Klärschlamm zurückzuführen sein.

In Abbildung 6.28 sind die Nickelgehalte der einzelnen Klärschlammprobe, die über den Versuchszeitraum entnommen wurden, dargestellt. Für Nickel ist ein Einfluss der Additivzugabe erkennbar. Auszunehmen hiervon ist die Probe V1. Für alle anderen Proben sind die Nickelgehalte um ca. 20-60 mg/kg geringer, wenn zum Zeitpunkt der Probenahme Additive zugegeben wurden. Auch für Nickel wurde der geringste Gehalt bei Zugabe von 1 %  $\text{MgCl}_2$  erzielt.

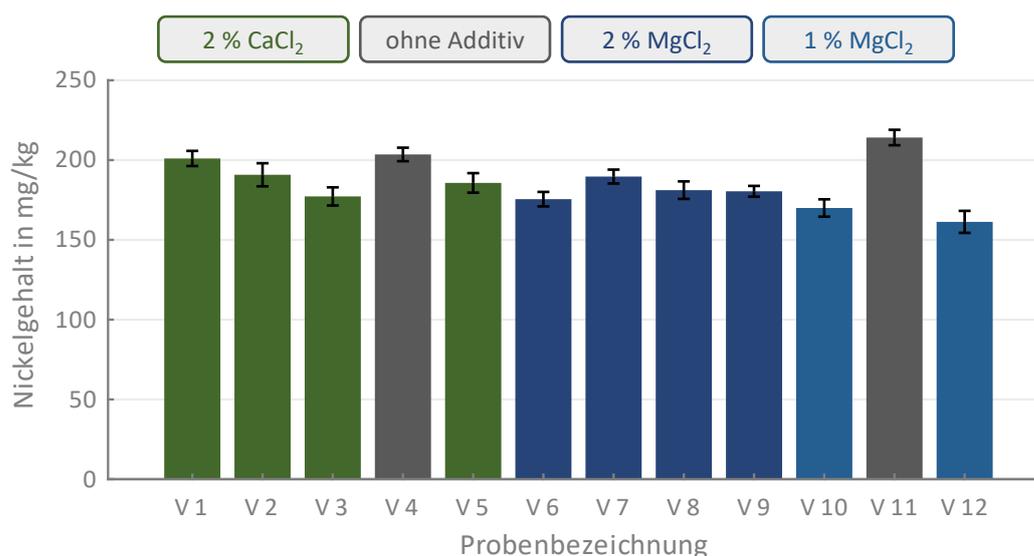


Abbildung 6.28: Nickelgehalt der Klärschlammprobe aus der Verbrennung im Industriemaßstab mit variierender Additivzugabe (Additivkonzentration bezogen auf den ungelösten Additivanteil und die TM des Klärschlamm).

In Abbildung 6.29 sind die Kupfergehalte der Klärschlammprobe dargestellt. Ein Einfluss der Additivzugabe auf die Kupfergehalte in der Klärschlammprobe ist wiederum nicht erkennbar. Der niedrigste Kupfergehalt wurde zwar erneut bei einer Additivzugabe von  $\text{MgCl}_2$  mit einer Konzentration von 1 % erzielt (V12), allerdings liegt dieser nur marginal unterhalb der Kupfergehalte der Proben ohne Additivzugaben. Die höchsten Kupfergehalte wurden hingegen bei Zugabe von 2 %  $\text{MgCl}_2$  gemessen (V7). Daher handelt es sich wahrscheinlich um natürliche Schwankungen im Kupfergehalt, die auf die Heterogenität des Klärschlamm zurückzuführen sind. Eine gezielte Beeinflussung durch die Zugabe von Additiven im Verbrennungsprozess ist nicht sicher nachweisbar.

Die Zinkgehalte der Klärschlammprobe sind in Abbildung 6.30 dargestellt. Auch für Zink wurde der niedrigste Gehalt bei Zugabe von 1 %  $\text{MgCl}_2$  (V12) erzielt. Über den restlichen Versuchszeitraum

sind gegenüber den beiden Proben ohne Additivzugabe (V4 und V11) keine wesentlich geringeren Zinkgehalte erkennbar.

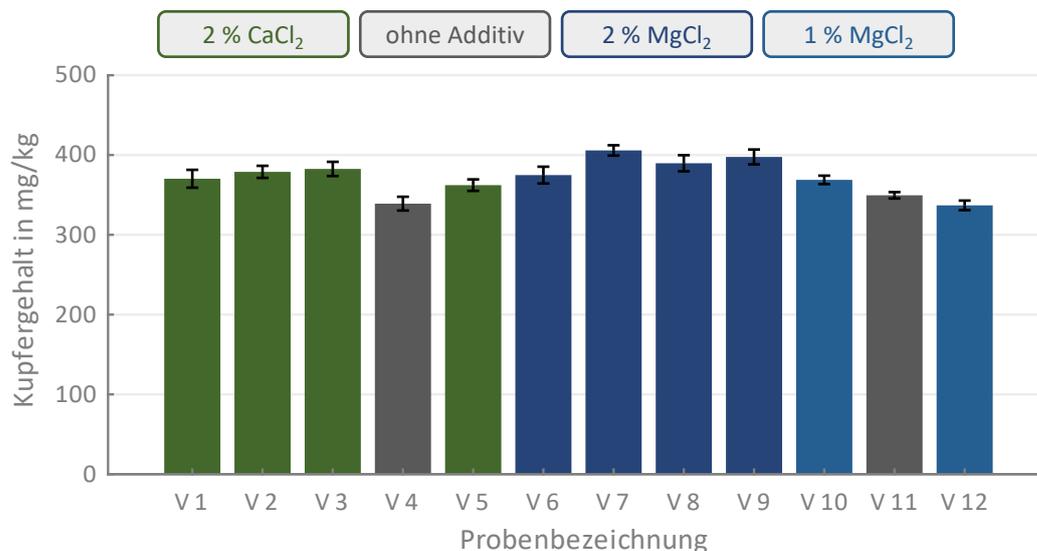


Abbildung 6.29: Kupfergehalt der Klärschlammasche aus der Verbrennung im Industriemaßstab mit variierender Additivzugabe (Additivkonzentration bezogen auf den ungelösten Additivanteil und die TM des Klärschlamm).

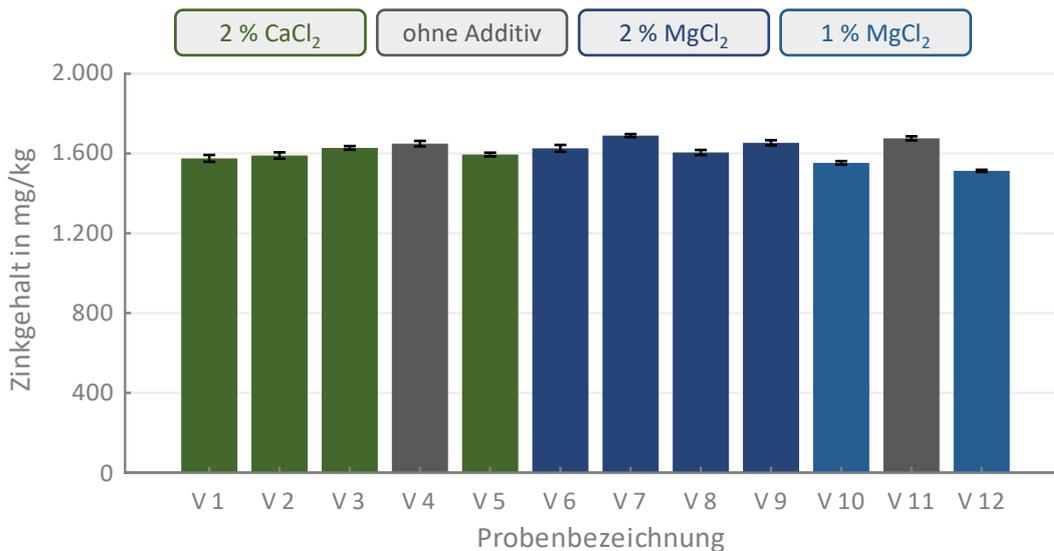


Abbildung 6.30: Zinkgehalt der Klärschlammasche aus der Verbrennung im Industriemaßstab mit variierender Additivzugabe (Additivkonzentration bezogen auf den ungelösten Additivanteil und die TM des Klärschlamm).

Eine gezielte Schwermetallreduktion durch den Einsatz von Additiven im Verbrennungsprozess konnte auf Basis der durchgeführten Versuche nicht nachgewiesen werden. Demgegenüber war der Einfluss auf die Abgaszusammensetzung deutlich erkennbar. Um festzustellen, inwiefern eine Beeinflussung der Aschezusammensetzung durch die Additivzugabe überhaupt möglich war, wurde unter anderem auch der Chlorgehalt der Klärschlammascheprouben bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.31 dargestellt. Im Gegensatz zu den untersuchten Schwermetallen, ist anhand des Chlorgehaltes der Klärschlammascheprouben die Additivzugabe deutlich erkennbar. Die höchsten Chlorgehalte wurden während der Zugabe von 2 % CaCl<sub>2</sub> und 2 % MgCl<sub>2</sub> detektiert. Auch ein Abfall des Chlorgehaltes bei Absenkung der Additivkonzentration auf 1 % MgCl<sub>2</sub> ist erkennbar. Eine Beeinflussung der

Aschezusammensetzung durch die Additivzugabe ist somit grundsätzlich möglich. Mögliche Ursachen für die geringen Einflüsse und Reduktionen auf die Schwermetallgehalte werden in Kapitel 6.3.1 diskutiert.

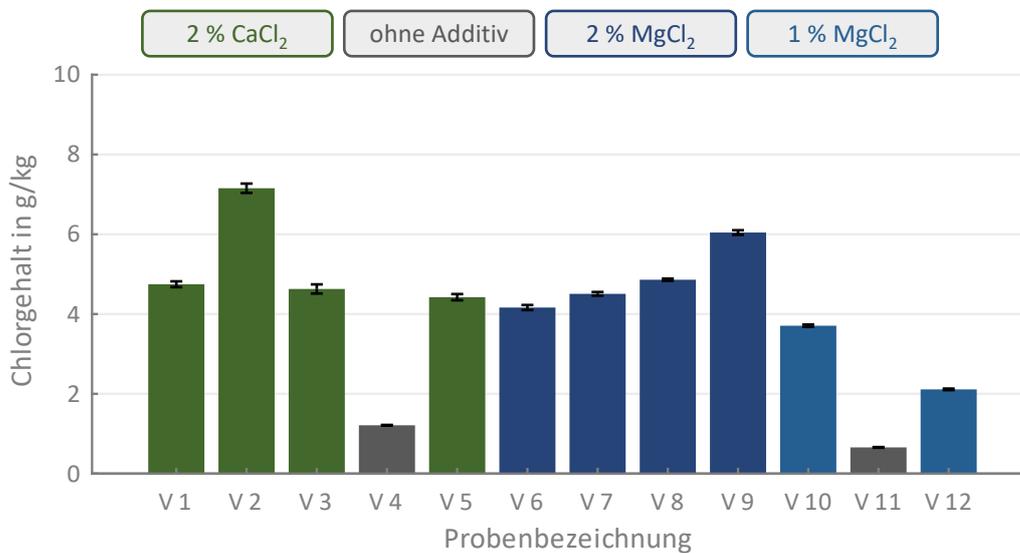


Abbildung 6.31: Chlorgehalt der Klärschlammasche aus der Verbrennung im Industriemaßstab mit variierender Additivzugabe (Additivkonzentration bezogen auf den ungelösten Additivanteil und die TM des Klärschlammes).

## 6.2 Nährstoffrückgewinnung

Zur Erzielung hoher Rückgewinnungsquoten für Phosphor aus dem Abwasserpfad ist beim thermochemischen Phosphor-Recycling eine möglichst vollständige Überführung des Phosphors aus dem Klärschlamm in die Klärschlammasche anzustreben. Dieser Transfer des Phosphors vom Klärschlamm in die Klärschlammasche bzw. der Verbleib im Feststoff wird daher im Folgenden als Phosphorrückgewinnung bezeichnet. Gemäß der in Kapitel 5.1.2 ermittelten Transferkoeffizienten wird Phosphor bei der Klärschlammverbrennung ohne Additivzugabe bereits überwiegend (> 95 %) in die Asche überführt. In Ausnahmefällen wurden allerdings auch Transferkoeffizienten von unter 80 % ermittelt. Die in der AbfklärV vorgegebene Mindestrückgewinnungsquote von 80 % bezieht sich nur auf die Rückgewinnung des in der Klärschlammasche enthaltenen Phosphors. Für die Rückgewinnung aus Klärschlamm ist lediglich eine Mindestrückgewinnungsquote von 50 % vorgeschrieben. Dennoch sollte aus ökologischen und ökonomischen Gründen eine höchstmögliche Rückgewinnung, auch bezogen auf den Klärschlamm bzw. den Kläranlagenzulauf, das Ziel sein.

Da Klärschlamm neben Phosphor weitere mineralische Nährstoffe enthält, ist deren Überführung in die Klärschlammasche ebenfalls sinnvoll. Dies gilt insbesondere bei vollständiger Verwertung der Klärschlammasche als Düngemittel. Beim thermochemischen Phosphor-Recycling ist zusätzlich die Anreicherung von Nährstoffen durch die in den Additiven enthaltenen Nährstoffe von Interesse. Die Nährstoffgehalte der verschiedenen hergestellten Klärschlammaschen wurden daher im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Zur Bewertung einer möglichen Verbesserung der Verfügbarkeit des in die Asche überführten Phosphors wurden zudem Löslichkeitsuntersuchungen durchgeführt.

### 6.2.1 Nährstoffüberführung in die Klärschlammasche

Neben Phosphor wurden in den durchgeführten Untersuchungen die Elemente Magnesium, Kalium, Calcium, Natrium und Schwefel näher betrachtet. Die Gehalte dieser weiteren Nährstoffe sind einerseits hinsichtlich der Verwertung der Klärschlammasche als Düngemittel von Interesse. Andererseits geben sie Aufschluss über das thermische Verhalten der Additive in Mischung mit dem Klärschlamm und stellen somit einen Teil der Diskussionsgrundlage für Kapitel 6.3 dar. Die Auswertungen der Nährstoffgehalte bieten z. B. eine Grundlage zur Validierung der durchgeführten Versuche. Die Identifizierung von Querempfindlichkeiten zwischen einzelnen Elementen innerhalb der verwendeten Messmethodik oder von Verunreinigungen der Additive ist dadurch möglich. Im Folgenden sind sowohl die Erkenntnisse aus den Laborversuchen als auch aus den Tastversuchen an der großtechnischen Klärschlammverbrennungsanlage dargestellt.

#### Phosphor

In Abbildung 6.32 sind die Phosphorgehalte der drei im Labormaßstab untersuchten Klärschlämme sowie einer bei den Tastversuchen im Industriemaßstab entnommenen Referenzprobe dargestellt. Die drei im Labormaßstab untersuchten Klärschlämme haben einen Phosphorgehalt > 20 g/kg<sub>TM</sub> (KS 1, KS 2 und KS 3). Für diese gilt also ab 2029 die Pflicht zur Phosphorrückgewinnung (vgl. Kapitel 2.3.1). Der Phosphorgehalt des Klärschlammes der Großversuche liegt hingegen unterhalb des Grenzwertes (KS 4,

GV). In Abbildung 6.32 sind zudem die Phosphorgehalte der verschiedenen Klärschlammaschen dargestellt. Die Aufkonzentration des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors in den Klärschlammaschen ist deutlich erkennbar. Für die durchgeführten Großversuche wurde eine Einordnung der Asche bei 850 °C vorgenommen. Die tatsächliche Verbrennungstemperatur im Feuerraum der stationären Wirbelschicht lag zwischen 850 °C im unteren Teil des Wirbelbettes bis 960 °C oberhalb des Wirbelbettes.

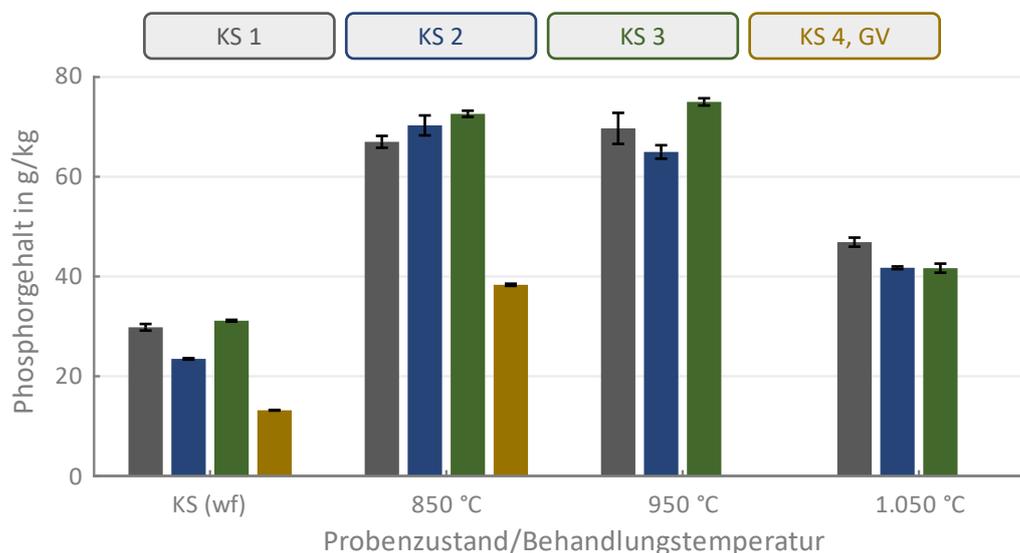


Abbildung 6.32: Phosphorgehalt der vier in den Versuchen verwendeten Klärschlammproben (Bezug TM) sowie derer nach thermischer Behandlung im Labormuffelofen ( $T_{VWZ} = 2,5$  h, Luftatmosphäre) bzw. in der stationären Wirbelschicht (KS 4, GV) resultierender Aschen.

Für Phosphatdünger gibt die DüMV einen Mindestphosphatgehalt ( $P_2O_5$ ) in Höhe von 10 % vor, was einem Phosphorgehalt (P) von 4,4 % bzw. 44 g/kg entspricht. Dieser Wert wird nur von den in den Laborversuchen bei 850 °C und 950 °C erzeugten Aschen sicher überschritten. Die Berechnung der Phosphorrückgewinnung, also dem Transfer des im Klärschlamm bzw. Klärschlamm-Additiv-Gemisch enthaltenen Phosphors in die Klärschlammasche, erfolgte analog zur Berechnung der Schwermetallreduktion unter Berücksichtigung des Glühverlustes bei der jeweiligen Behandlungstemperatur sowie einer Fehlerfortpflanzungsrechnung auf Basis der Standardabweichungen der RFA-Messergebnisse. Die Ergebnisse für die drei im Labormaßstab untersuchten Klärschlämme und der resultierenden Klärschlammaschen sind in Abbildung 6.33 aufgeführt. Auf die Darstellung der prozentualen Phosphorrückgewinnung in der stationären Wirbelschicht wurde verzichtet, da eine genaue Bestimmung des Glühverlustes im kontinuierlichen Versuchsbetrieb nicht möglich ist. Auf Basis des im Labor ermittelten Glühverlustes für eine im Versuchszeitraum entnommene Klärschlammprobe wurde jedoch ein Transfer des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors in die Klärschlammasche von 100 % berechnet. In den Laborversuchen wurde ein deutlicher Einfluss der Behandlungstemperatur auf die Überführung des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors in die Klärschlammasche identifiziert. Während bei 850 °C und 950 °C der Phosphor nahezu vollständig in die Asche überführt wurde, gilt dies bei einer Behandlungstemperatur von 1.050 °C nicht. Für alle drei Klärschlämme nimmt die Phosphorrückgewinnung bei dieser Behandlungstemperatur auf einen Wertebereich von ca. 55–65 % ab. Auf Basis dieser Untersuchungen

ist davon auszugehen, dass unter den in den Laboruntersuchungen eingestellten Prozessbedingungen Phosphor bereits bei 1.050 °C zunehmend in die Gasphase verflüchtigt wird.

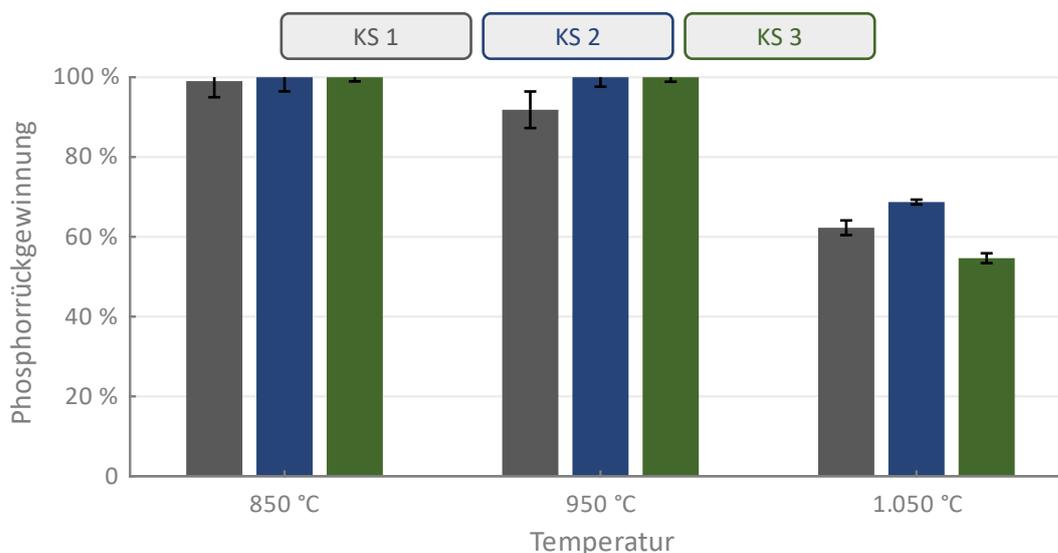


Abbildung 6.33: Anteil des aus drei verschiedenen Klärschlammproben in den jeweiligen festen Rückstand der thermischen Behandlung ( $T_{VWZ} = 2,5$  h, Luftatmosphäre) überführten Phosphors.

Die Beeinflussung der Überführung des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors in die Klärschlammasche durch die Zugabe von Additiven in unterschiedlichen Konzentrationen ist in Abbildung 6.34 für eine Behandlungstemperatur von 850 °C dargestellt. Die Auswirkungen auf die Phosphorrückgewinnung der verschiedenen Additive fiel sehr unterschiedlich aus. Insbesondere die Additive NaCl, KCl und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bewirkten einen deutlichen Rückgang der Phosphorrückgewinnung um mehr als 20 %, unabhängig von der Additivkonzentration. Für  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ist ein negativer Einfluss einer steigenden Additivkonzentration erkennbar. Insgesamt wurden jedoch Rückgewinnungsraten über 80 % ermittelt. Dementgegen wurde für die Additive  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , PVC,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ein positiver Effekt einer steigenden Additivkonzentration auf die Phosphorrückgewinnung festgestellt. Auch in diesen Fällen lagen jedoch alle Rückgewinnungsraten über 80 %. Für die Additive  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  ist kein wesentlicher Einfluss auf die Phosphorrückgewinnung erkennbar. Die Auswirkungen einer Temperaturanhebung bei Zugabe von Additiven sind in Abbildung 6.35 (950 °C) und Abbildung 6.36 (1.050 °C) dargestellt.

Im Vergleich zur Behandlungstemperatur von 850 °C ist bei 950 °C insbesondere ein weiterer Rückgang der Phosphorrückgewinnung bei Verwendung der Additive NaCl und KCl erkennbar. Weiterhin wurde gegenüber der thermischen Behandlung ohne Additivzugabe auch ein negativer Einfluss durch die Zugabe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sowie  $\text{K}_2\text{SO}_4$  festgestellt. Für die weiteren Additive wurde kein Einfluss oder sogar eine etwas höhere Phosphorrückgewinnung erreicht. Bei weiterer Temperaturanhebung auf 1.050 °C war ein deutlicher Rückgang der Phosphorrückgewinnung ohne Additivzugabe festzustellen. Mit Ausnahme von NaCl, KCl und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wurden unter Zugabe aller anderen Additive dazu im Vergleich höhere Phosphor-Rückgewinnungsraten ermittelt. Insbesondere  $\text{CaCl}_2$ , und  $\text{CaCO}_3$  wirkten sich positiv aus. Im Fall von  $\text{CaCO}_3$  wurde sogar bereits bei einer Konzentration von 5 % eine nahezu vollständige Überführung des Phosphors vom Klärschlamm in die Klärschlammasche erzielt.

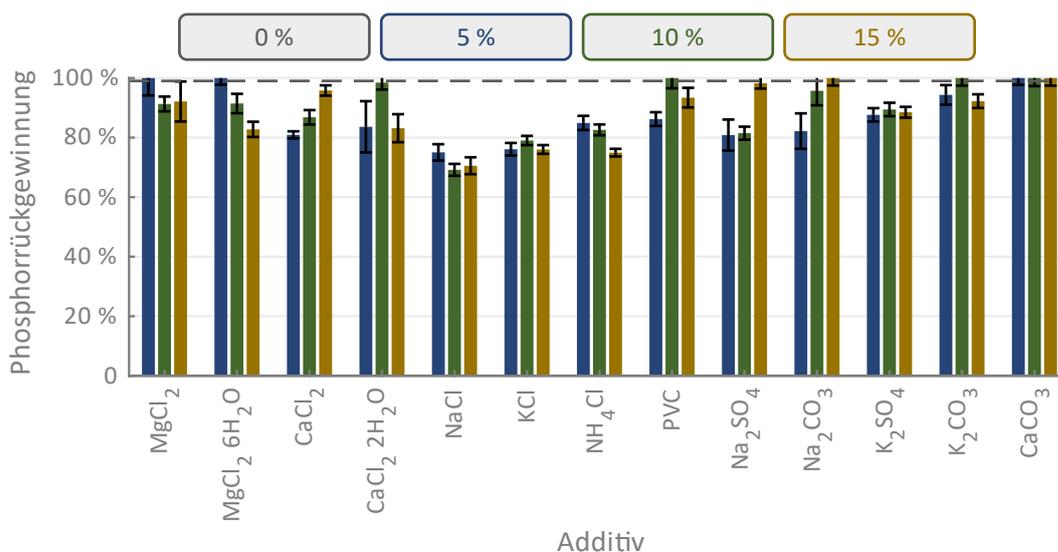


Abbildung 6.34: Anteil des aus dem Klärschlamm (gestrichelte Linie) oder Klärschlamm-Additiv-Gemisch in den jeweiligen festen Rückstand der thermischen Behandlung ( $T = 850\text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre) überführten Phosphors.

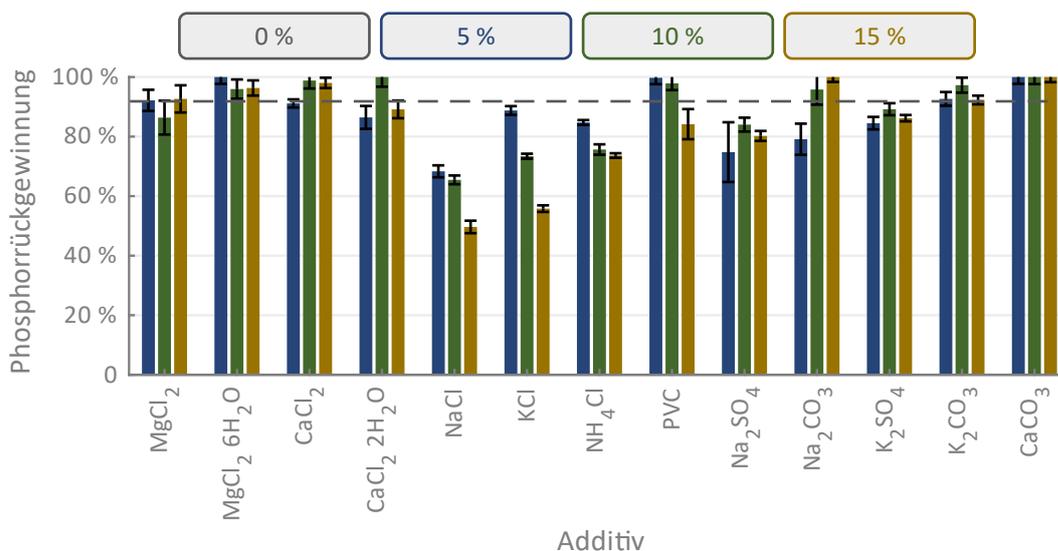


Abbildung 6.35: Anteil des aus dem Klärschlamm (gestrichelte Linie) oder Klärschlamm-Additiv-Gemisch in den jeweiligen festen Rückstand der thermischen Behandlung ( $T = 950\text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre) überführten Phosphors.

Da bei den Tastversuchen an der großtechnischen Klärschlammverbrennungsanlage auch ohne Additivzugabe rechnerisch bereits eine vollständige Überführung des Phosphors vom Klärschlamm in die Klärschlammmasche ermittelt wurde, waren keine besonderen Auswirkungen auf die Phosphorrückgewinnung durch Zudosierung der Additive zu erwarten. Die Phosphorgehalte der über den Versuchszeitraum entnommenen Ascheproben sind in Abbildung 6.37 dargestellt. Im Vergleich zu den beiden Ascheproben, die in einem Zeitraum entnommen wurden, in dem keine Additivzugabe stattfand, sind keine großen Unterschiede bei Additivzugabe erkennbar. Lediglich im Betrieb unter Zugabe von MgCl<sub>2</sub> sind kleinere Schwankungen erkennbar, die aber auch auf die Heterogenität des Klärschlamm zurückzuführen sein können.

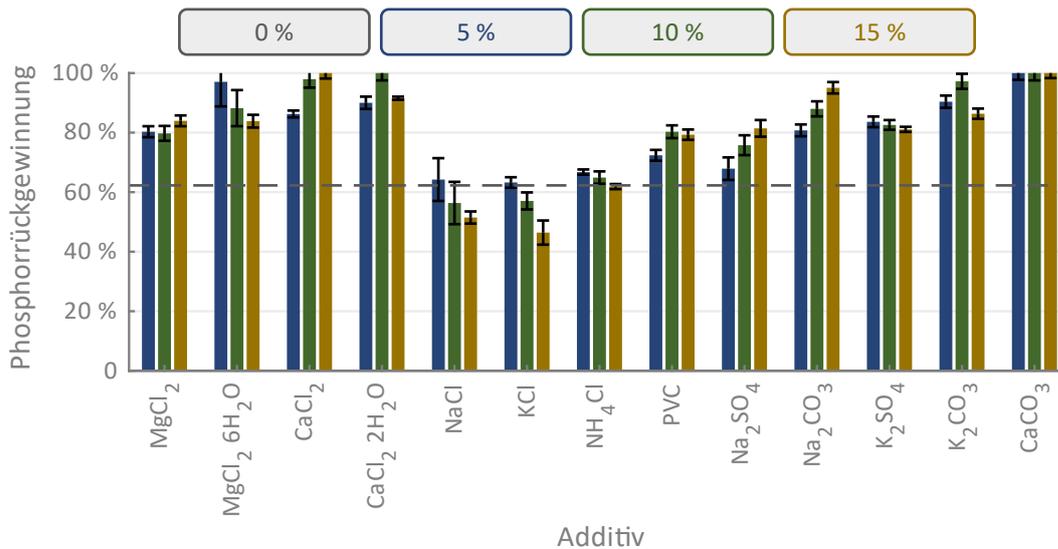


Abbildung 6.36: Anteil des aus dem Klärschlamm (gestrichelte Linie) oder Klärschlamm-Additiv-Gemisch in den jeweiligen festen Rückstand der thermischen Behandlung ( $T = 1.050 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5 \text{ h}$ , Luftatmosphäre) überführten Phosphors.

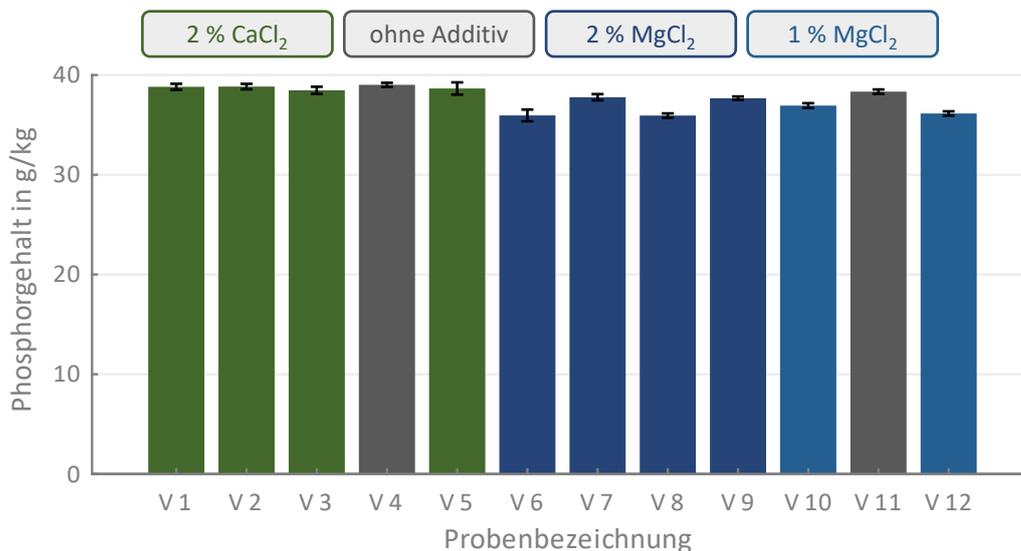


Abbildung 6.37: Phosphorgehalt der Klärschlammasche aus der Verbrennung in der großtechnischen stationären Wirbelschicht mit variierender Additivzugabe (Additivkonzentration bezogen auf den ungelösten Additivanteil und die TM des Klärschlammes).

## Magnesium

In Abbildung 6.38 sind die Magnesiumgehalte der unter Einsatz der verschiedenen Additive im Muffelofen hergestellten Aschen dargestellt. Wie zu erwarten war, erfolgte eine Erhöhung des Magnesiumgehaltes durch die Verwendung von MgCl<sub>2</sub> und MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O als Additive. Für alle anderen Additive ist keine Erhöhung des Magnesiumgehaltes erkennbar. Diese stimmen gut mit dem Gehalt der Klärschlammasche aus der thermischen Behandlung ohne Additivzugabe überein. Für MgCl<sub>2</sub> und MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O wurden bei 950 °C und 1.050 °C nahezu gleiche Magnesiumgehalte in den jeweiligen Aschen ermittelt. Da sich die Additivkonzentration in beiden Fällen auf den Chlorgehalt und die TM des Klärschlammes bezieht und somit auch die zugegebene Menge an Magnesium identisch ist, ist dies eine Bestätigung für die korrekte Dosierung. Bei 850 °C ist der Magnesiumgehalt unter Verwendung von

MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O gegenüber dem von MgCl<sub>2</sub> etwas geringer. Eine mögliche Erklärung ist die deutlich niedrigere Zersetzungstemperatur von MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (ca. 150 °C) im Vergleich zu MgCl<sub>2</sub> (ca. 700 °C) (vgl. Kapitel 5.2). Die Auswirkungen der Temperaturanhebung sind in Abbildung 6.39 (950 °C) und in Abbildung 6.40 (1.050 °C) dargestellt.

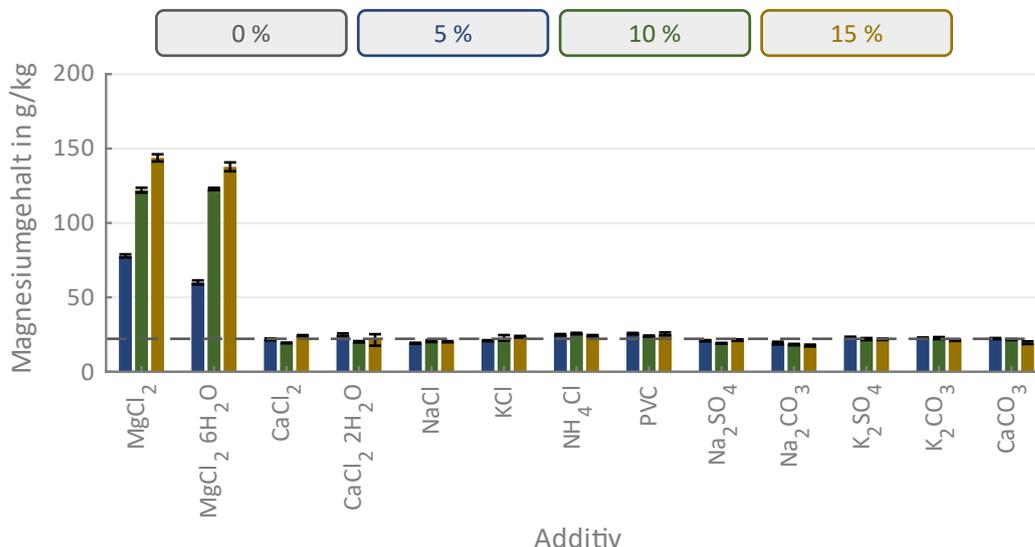


Abbildung 6.38: Magnesiumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung ( $T = 850\text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre) und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen. Der Referenzwert ohne Additivzugabe ist als gestrichelte Linie dargestellt.

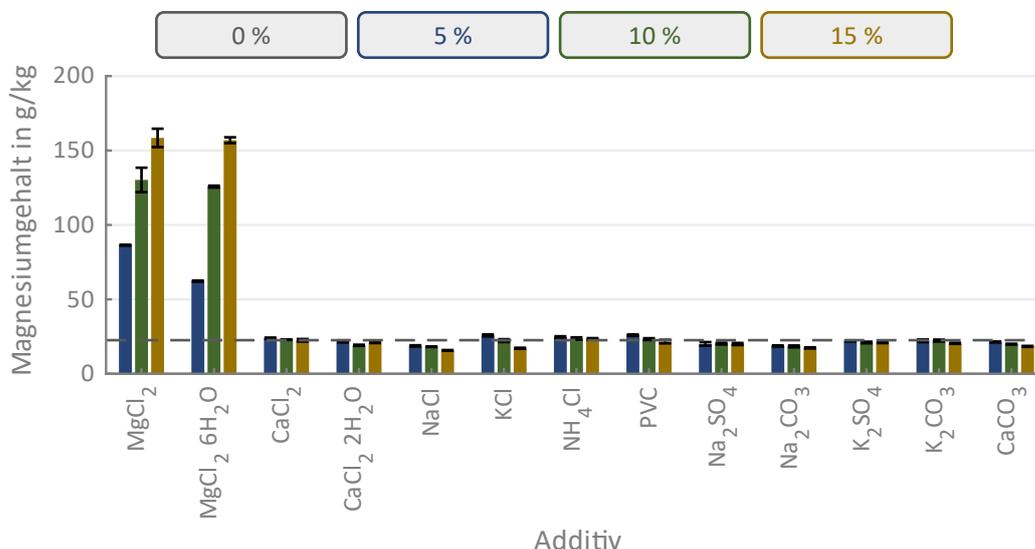


Abbildung 6.39: Magnesiumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung ( $T = 950\text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre) und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen. Der Referenzwert ohne Additivzugabe ist als gestrichelte Linie dargestellt.

Sowohl für die Behandlung bei 950 °C also auch für 1.050 °C unterscheiden sich wie bei einer Behandlung bei 850 °C erwartungsgemäß nur die Magnesiumgehalte der Aschen, die unter Zugabe von MgCl<sub>2</sub> und MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O hergestellt wurden, von denen ohne Additivzugabe. Je höher die Behandlungstemperatur ist, desto höher ist zudem der gemessene Magnesiumgehalt. Dieser steigende Gehalt ist dadurch zu erklären, dass das aus den Additiven zugegebene Magnesium

überwiegend als MgO im Feststoff verbleibt und in dieser Form bis zu sehr hohen Temperaturen stabil ist. Gleichzeitig wird der Glühverlust mit zunehmender Temperatur größer bzw. der Ascherückstand geringer, sodass der Magnesiumgehalt folglich steigt.

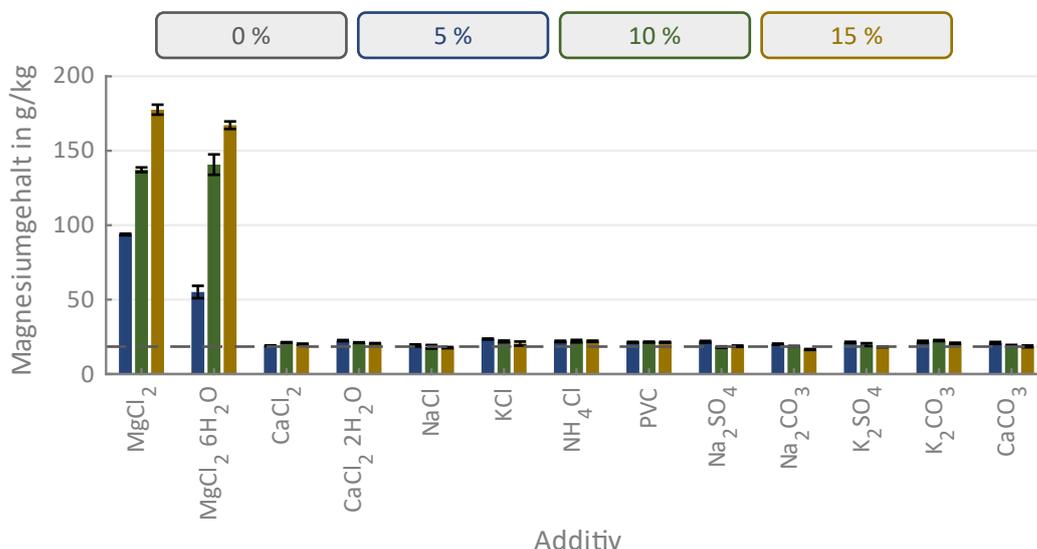


Abbildung 6.40: Magnesiumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung ( $T = 1.050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{VWZ} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre) und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen. Der Referenzwert ohne Additivzugabe ist als gestrichelte Linie dargestellt.

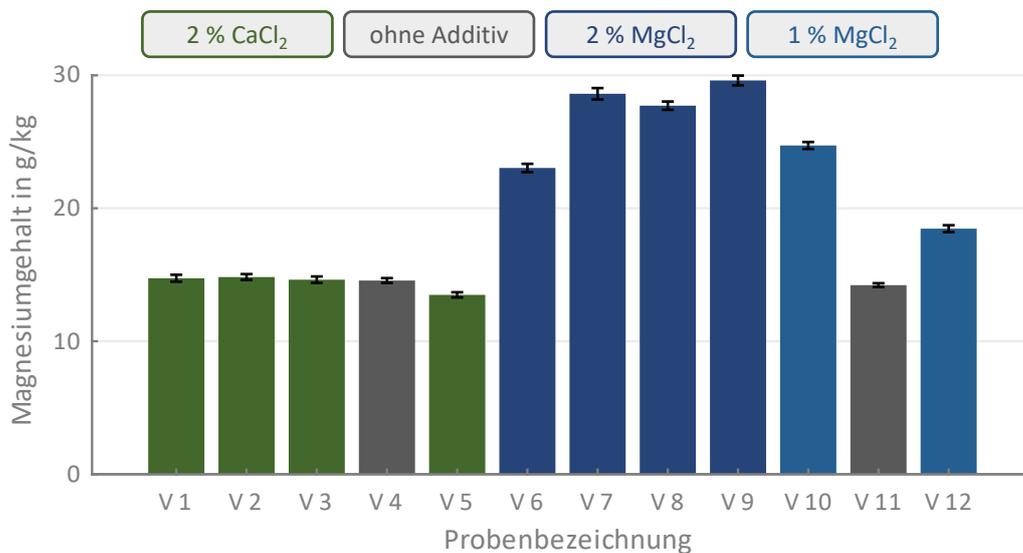


Abbildung 6.41: Magnesiumgehalt der Klärschlammasche aus der Verbrennung in der großtechnischen stationären Wirbelschicht mit variierender Additivzugabe (Additivkonzentration bezogen auf den ungelösten Additivanteil und die TM des Klärschlamm).

Bei den großtechnischen Versuchen ist durch die Messung des Magnesiumgehalts in den Klärschlammascheprouben eine Bestätigung des Verbleibs des Additivanteils in der Feststoffphase möglich. In Abbildung 6.41 sind die Magnesiumgehalte der über den Versuchszeitraum entnommenen Klärschlammascheprouben dargestellt. Gegenüber dem Betrieb mit CaCl<sub>2</sub> und ohne Additivzugabe ist die Zugabe von MgCl<sub>2</sub> deutlich erkennbar. Auch die Abstufung zwischen der Konzentration von 2 % und 1 % ist identifizierbar, wenngleich Verzögerungen beim Anstieg (V6) und der Reduzierung (V10)

der Konzentration festzustellen sind. Die Bestätigung aus der Bestimmung der Chlorgehalte (Abbildung 6.31) zur Nachweisbarkeit der Additivzugabe und Überführung in die Klärschlammasche ist somit gegeben.

## Calcium

Die Calciumgehalte der im Labormaßstab durchgeführten Untersuchungen sind in Abbildung 6.42 für eine Behandlungstemperatur von 850 °C, in Abbildung 6.43 für 950 °C und in Abbildung 6.44 für 1.050 °C dargestellt.

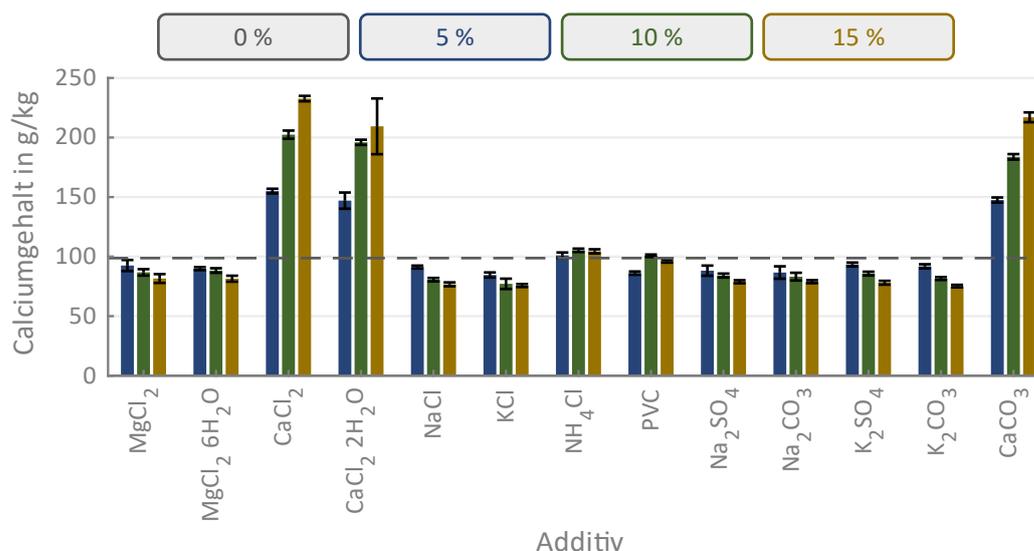


Abbildung 6.42: Calciumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung ( $T = 850\text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre) und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen. Der Referenzwert ohne Additivzugabe ist als gestrichelte Linie dargestellt.

Erwartungsgemäß sind für die Additive  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCO}_3$  Zunahmen der Calciumgehalte mit steigender Additivkonzentration erkennbar. Für die übrigen Additive ist lediglich eine geringe Abnahme des Calciumgehaltes mit steigender Additivzugabe identifizierbar, was auf den Verbleib der anderen zugegebenen und im Feststoff verbleibenden Substanzen zurückzuführen ist. Daher sind für  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und PVC nahezu keine Auswirkungen auf den Calciumgehalt festzustellen. Für  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  stimmen die Calciumgehalte gut überein, was auf eine korrekte Dosierung bei der Versuchsdurchführung schließen lässt. Auch die Gehalte für  $\text{CaCO}_3$  liegen in einer ähnlichen Größenordnung, sind aber nicht direkt mit denen von  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vergleichbar, da ein anderer Konzentrationsbezug (Cl-Gehalt) gewählt wurde. Mit steigender Temperatur ist eine geringe Zunahme der Calciumgehalte bei Zugabe der Additive  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCO}_3$  festzustellen. Da der Chlorgehalt mit steigender Temperatur bei Verwendung dieser Additive abnahm (vgl. Abbildung 6.21, Abbildung 6.22 und Abbildung 6.23) ist eine Reaktion von  $\text{CaCl}_2$  mit Sauerstoff zu  $\text{CaO}$  oder anderen Bestandteilen der Asche wahrscheinlich. Bei reiner Verdampfung des  $\text{CaCl}_2$  wäre ansonsten auch ein Rückgang des Calciumgehaltes bei zunehmender Behandlungstemperatur erkennbar.

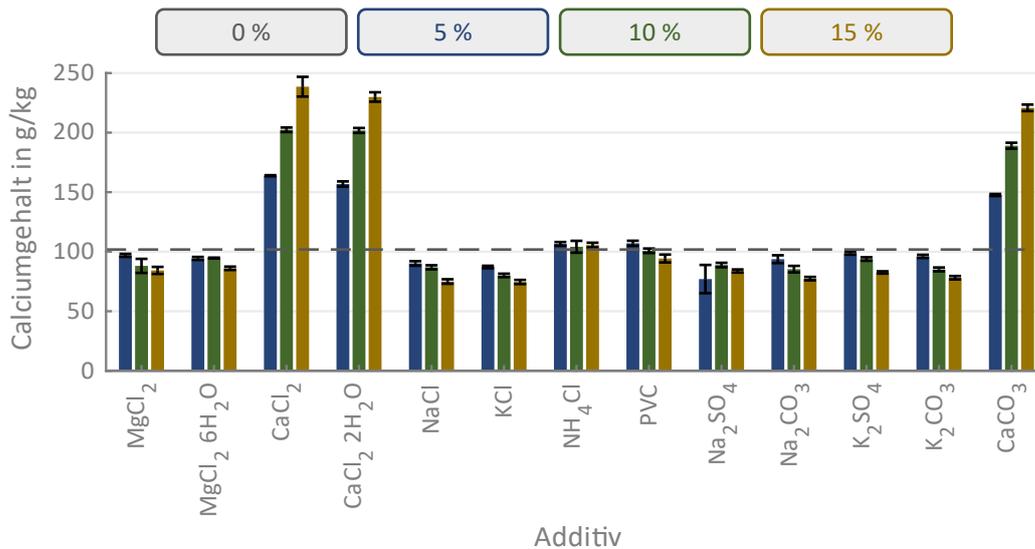


Abbildung 6.43: Calciumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung ( $T = 950\text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre) und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen. Der Referenzwert ohne Additivzugabe ist als gestrichelte Linie dargestellt.

Die Calciumgehalte der während der Tastversuche an der großtechnischen Klärschlammverbrennungsanlage entnommenen Klärschlammäscheproben sind in Abbildung 6.45 dargestellt. Die Additivzugabe von Calciumchlorid ist darin gut erkennbar. Gegenüber des Versuchszeitraumes in dem Magnesiumchlorid als Additiv oder kein Additiv eingesetzt wurde, sind die Calciumgehalte höher. Da im Vergleich zu den Laborversuchen geringere Additivkonzentrationen gewählt wurden, fallen die Unterschiede geringer aus. Dennoch ist eine Anreicherung von Calcium in den Klärschlammaschen auch im großtechnischen Maßstab nachweisbar.

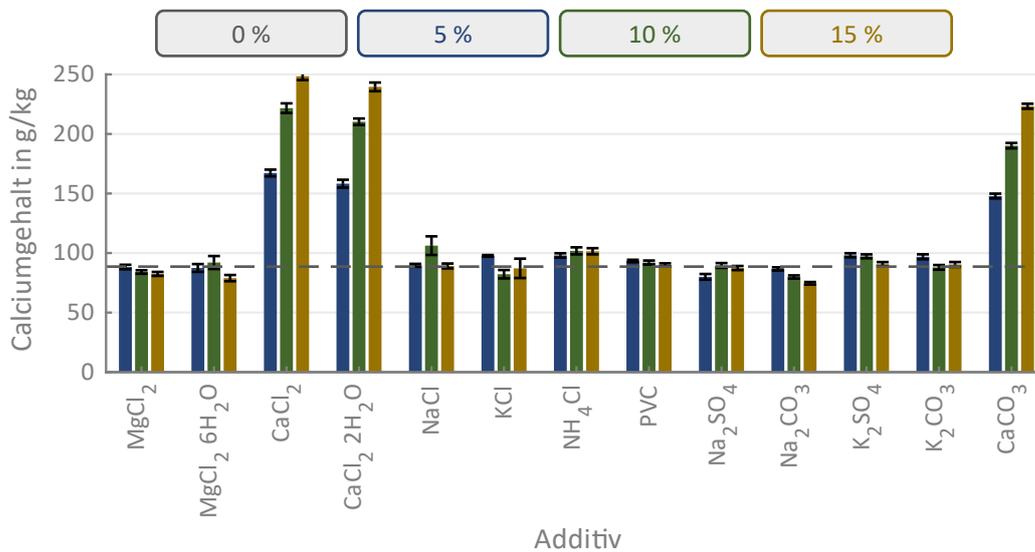


Abbildung 6.44: Calciumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung ( $T = 1.050\text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre) und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen. Der Referenzwert ohne Additivzugabe ist als gestrichelte Linie dargestellt.

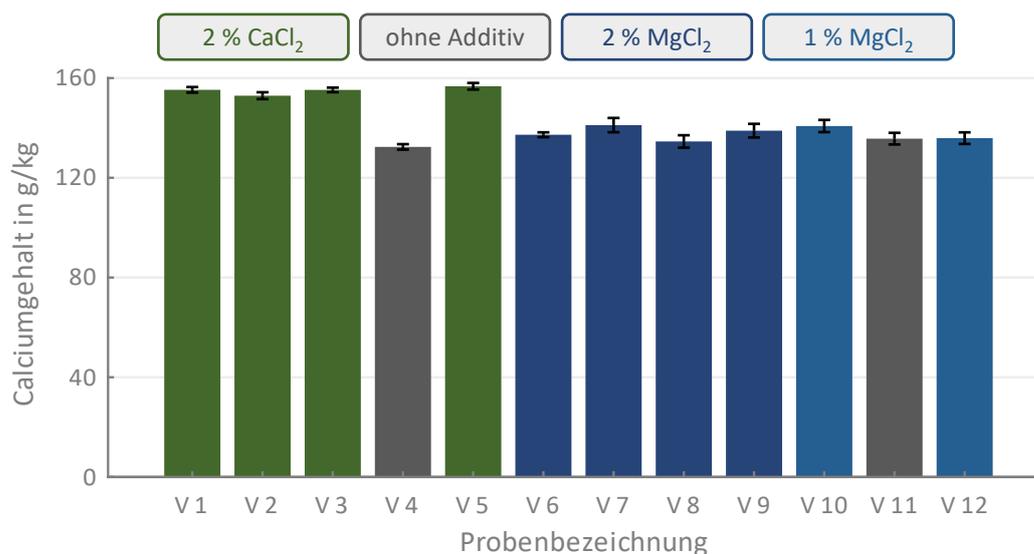


Abbildung 6.45: Calciumgehalt der Klärschlammasche aus der Verbrennung in der großtechnischen stationären Wirbelschicht mit variierender Additivzugabe (Additivkonzentration bezogen auf den ungelösten Additivanteil und die TM des Klärschlammes).

### Natrium

Die Natriumgehalte der in den Laborversuchen unter Einsatz der verschiedenen Additive und bei einer Behandlungstemperatur von 850 °C hergestellten Klärschlammaschen sind in Abbildung 6.46 dargestellt. Die Natriumgehalte der Aschen, die unter Verwendung von NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hergestellt wurden, sind deutlich zu erkennen. Für alle drei Additive ist zudem die Abstufung der verschiedenen Konzentrationen identifizierbar. Am höchsten fallen die Natriumgehalte bei Verwendung von NaCl aus. Dies ist auf den höheren Natriumgehalt dieses Additivs gegenüber Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zurückzuführen. Weiterhin ist für KCl bei einer Additivkonzentration von 15 % ein Anstieg des Natriumgehaltes erkennbar. Dies ist möglicherweise auf eine Verunreinigung des KCl mit NaCl oder Messfehler zurückzuführen. Die Natriumgehalte der Aschen, die unter Verwendung der weiteren Additive hergestellt wurden, liegen in einem vergleichbaren Bereich wie ohne Zugabe von Additiven.

Die Temperaturerhöhung bei der thermischen Behandlung auf 950 °C resultiert in einem geringen Rückgang der Natriumgehalte bei Einsatz von NaCl. Das Additiv Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewirkt hingegen einen Anstieg der Natriumgehalte. Für Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ist kein wesentlicher Unterschied gegenüber der Behandlung bei 850 °C festzustellen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.47 dargestellt. Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse zum thermischen Verhalten der Additive aus Kapitel 5.2 ist der Rückgang des Natriumgehaltes bei Verwendung von NaCl auf dessen Verdampfung zurückzuführen. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zeigte hingegen in den Untersuchungen zum thermischen Verhalten keine Massenänderung bei steigenden Temperaturen bis ca. 950 °C und verbleibt somit im Feststoff. Dies wird durch die Bestimmungen des Natriumgehalts bestätigt. Für KCl wurde bei einer Behandlungstemperatur von 950 °C im Gegensatz zu 850 °C kein erhöhter Natriumgehalt mehr festgestellt.

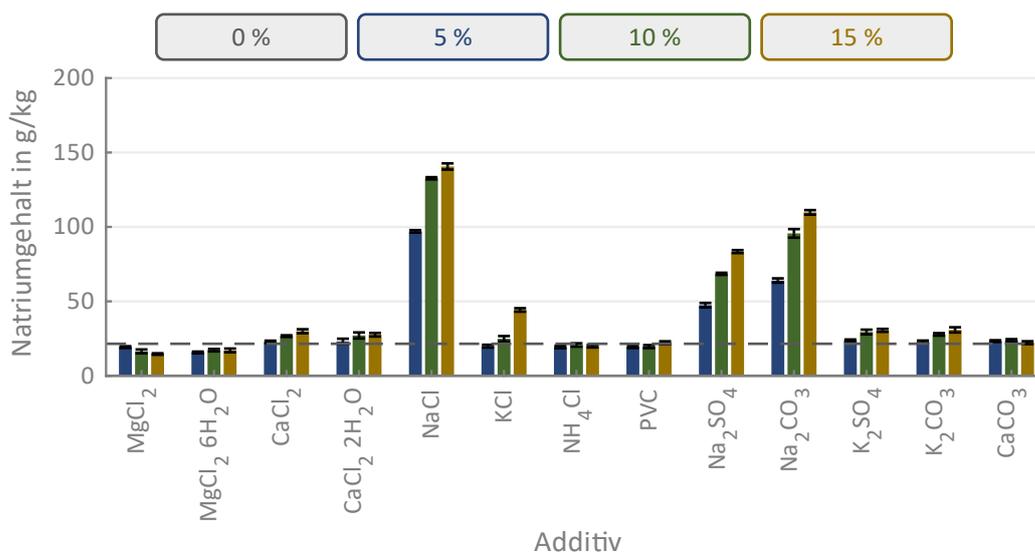


Abbildung 6.46: Natriumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung ( $T = 850\text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre) und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen. Der Referenzwert ohne Additivzugabe ist als gestrichelte Linie dargestellt.

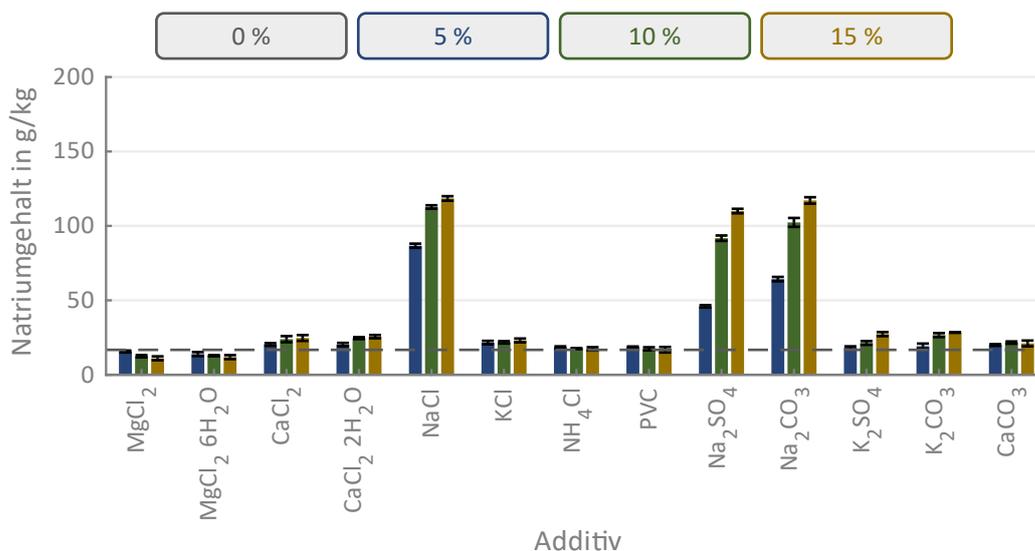


Abbildung 6.47: Natriumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung ( $T = 950\text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre) und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen. Der Referenzwert ohne Additivzugabe ist als gestrichelte Linie dargestellt.

Bei weiterer Temperaturerhöhung auf  $1.050\text{ °C}$  ist auch bei Einsatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Additiv eine Verringerung der Natriumgehalte im Vergleich zur Behandlung bei  $950\text{ °C}$  in den resultierenden Aschen erkennbar. Die zugehörigen Ergebnisse sind in Abbildung 6.48 dargestellt. Gegenüber den Additiven  $\text{NaCl}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fällt die Verringerung des Natriumgehaltes für  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei dieser Temperatur am höchsten aus. Da  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Reinstoff die geringste Massenänderung zeigte, deutet dies auf mögliche Reaktionen des Additivs mit Bestandteilen des Klärschlammes bzw. der Klärschlammmasche hin.

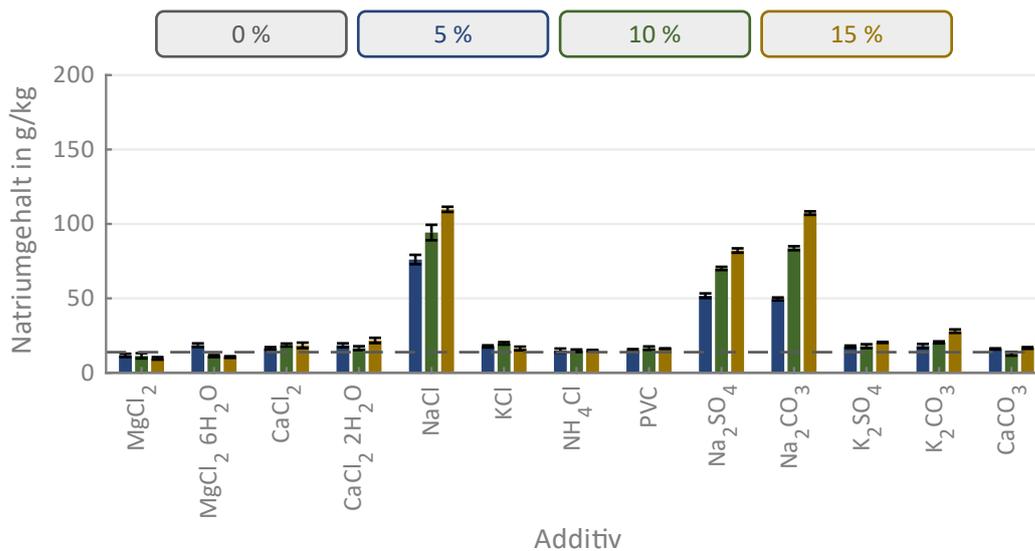


Abbildung 6.48: Natriumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung ( $T = 1.050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre) und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen. Der Referenzwert ohne Additivzugabe ist als gestrichelte Linie dargestellt.

### Kalium

Die Kaliumgehalte der in den Laborversuchen hergestellten Aschen sind in Abbildung 6.49 für eine Behandlungstemperatur von  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  dargestellt. Die Anreicherung des durch die Additive KCl,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ist deutlich erkennbar. Für die Verwendung von Klärschlammasche zur Herstellung von PK-Düngern ist gemäß DüMV ein Mindestgehalt an Kalium in Höhe von 3 % in Form von  $\text{K}_2\text{O}$  vorgeschrieben. Dies entspricht einem Kaliumgehalt von ca. 2,5 % bzw. 25 g/kg. Allerdings bezieht sich die Angabe der DüMV auf wasserlösliches Kaliumoxid und nicht auf den Gesamtgehalt. Somit ist ein direkter Rückschluss auf eine mögliche Verwendung der unter Einsatz der drei kaliumhaltigen Additive hergestellten Aschen als PK-Dünger nicht möglich.

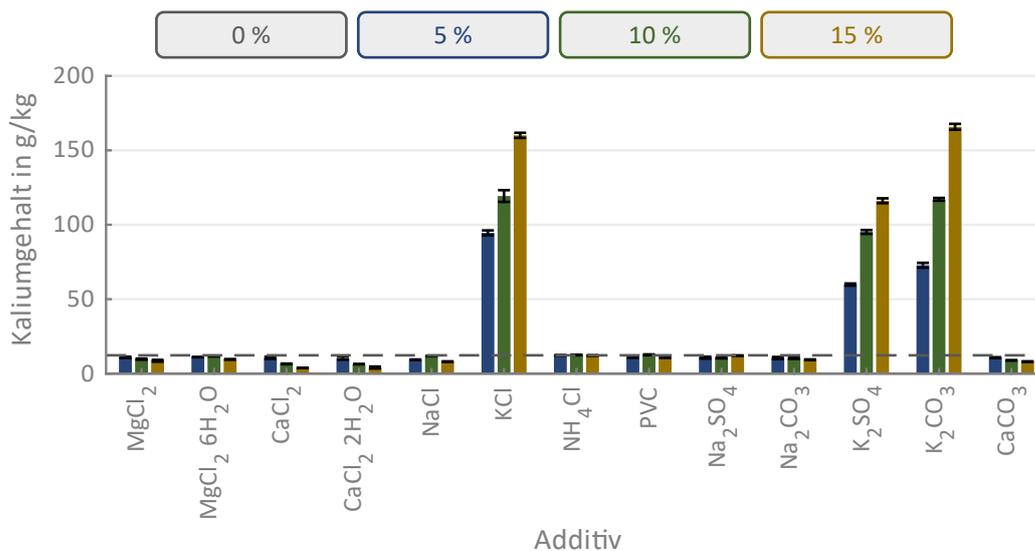


Abbildung 6.49: Kaliumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung ( $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre) und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen. Der Referenzwert ohne Additivzugabe ist als gestrichelte Linie dargestellt.

Die Kaliumgehalte für die Behandlungstemperatur von 950 °C sind in Abbildung 6.50 sowie für 1.050 °C in Abbildung 6.51 dargestellt. Ähnlich wie bei Verwendung der natriumhaltigen Additive, ist mit steigender Temperatur ein Rückgang des Kaliumgehaltes bei Verwendung der Additive KCl und  $K_2CO_3$  festgestellt worden. Dementgegen stieg der Kaliumgehalt bei Verwendung von  $K_2SO_4$  mit zunehmender Behandlungstemperatur bis 1.050 °C weiter an.

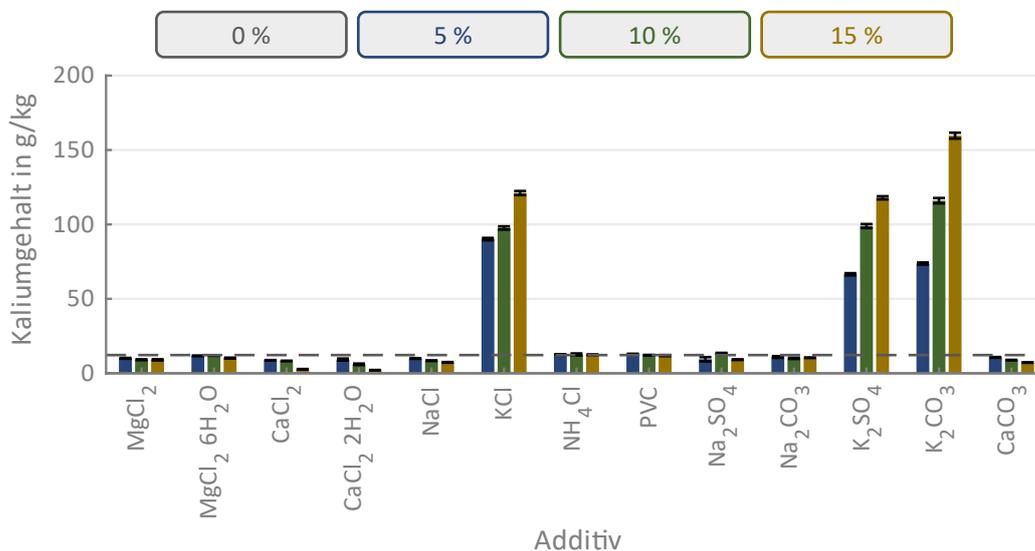


Abbildung 6.50: Kaliumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung ( $T = 950$  °C,  $T_{VWZ} = 2,5$  h, Luftatmosphäre) und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen. Der Referenzwert ohne Additivzugabe ist als gestrichelte Linie dargestellt.

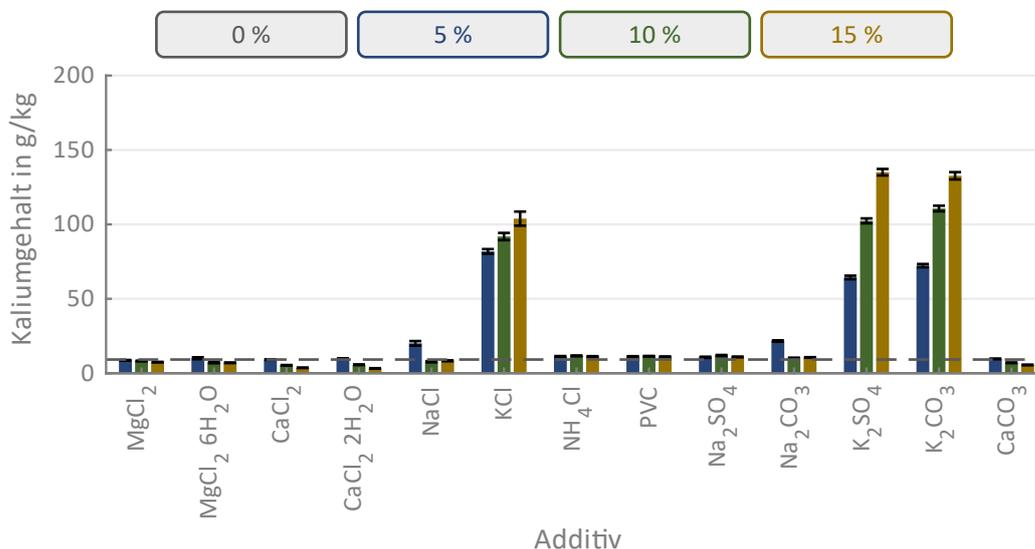


Abbildung 6.51: Kaliumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung ( $T = 1.050$  °C,  $T_{VWZ} = 2,5$  h, Luftatmosphäre) und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen. Der Referenzwert ohne Additivzugabe ist als gestrichelte Linie dargestellt.

## Schwefel

Für Schwefel wurde eine große Streuung bei der Bestimmung der Transferkoeffizienten von Klärschlamm zu Klärschlammmasche bestimmt. Für den Transfer in die Gasphase bzw. dem Verbleib im Feststoff ist daher die Zusammensetzung des Klärschlammes bzw. die Form des enthaltenen Schwefels

entscheidend. Der Verbleib von Schwefel im Feststoff, also der Klärschlammasche, bietet verschiedene Vorteile. Einerseits wird der Aufwand der Abgasreinigung vermindert, da weniger  $\text{SO}_2$  durch die Oxidation des im Klärschlamm enthaltenen Schwefels entsteht. Andererseits ist Schwefel ein wichtiger Pflanzennährstoff und leistet bei Einsatz der Klärschlammasche als Düngemittel einen Beitrag zur Düngewirksamkeit.

In Abbildung 6.52 sind die Schwefelgehalte der in den Laborversuchen bei  $850\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellten Aschen dargestellt. Der Einsatz der verschiedenen Additive wirkt sich sehr unterschiedlich auf die Schwefelgehalte in den resultierenden Aschen aus. Erwartbar war ein Anstieg der Schwefelgehalte durch die Additive  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  aufgrund des im Additiv enthaltenen Schwefels. Weiterhin bewirkten auch die Additive  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  sowie bei einer Konzentration von 5 % und 10 %  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  eine Steigerung des Schwefelgehaltes. Dies lässt sich durch die bekannte Reaktion dieser Stoffe mit Schwefel zu Sulfaten erklären. Daher werden diese Stoffe auch zur Direktentschwefelung zur Senkung von  $\text{SO}_2$ -Emissionen in Verbrennungsverfahren eingesetzt. Die Additive  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{PVC}$  bewirkten hingegen eine Absenkung des Schwefelgehaltes der jeweiligen Aschen. Für  $\text{MgCl}_2$  ist kein Einfluss erkennbar.

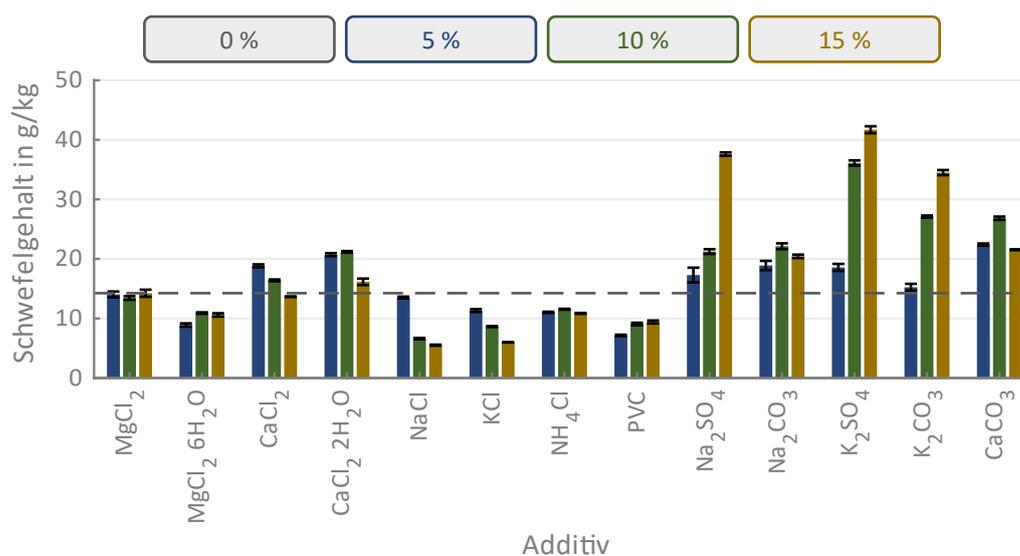


Abbildung 6.52: Schwefelgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung ( $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre) und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen. Der Referenzwert ohne Additivzugabe ist als gestrichelte Linie dargestellt.

Bei höheren Behandlungstemperaturen verändert sich der Einfluss der Additive teilweise. Die Schwefelgehalte der Aschen, die bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt wurden, sind in Abbildung 6.53 dargestellt.  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bewirkten bei dieser Temperatur einen deutlichen Anstieg des Schwefelgehaltes der Aschen gegenüber der Asche ohne Einsatz von Additiven. Für  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  wurden erneut höhere Schwefelgehalte identifiziert, allerdings nur bei Additivkonzentrationen von 10 % und 15 %. Im Vergleich zur Behandlung bei  $850\text{ }^\circ\text{C}$  sind die Schwefelgehalte geringer. Die weitere Anhebung der Behandlungstemperatur auf  $1.050\text{ }^\circ\text{C}$  bewirkte einen weiteren Rückgang der Schwefelgehalte. Während unter Verwendung der Additive  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{PVC}$

nahezu kein Schwefel im Feststoff verblieb, wurde für die übrigen Additive insbesondere bei höchster Additivkonzentration noch Schwefel in der Klärschlammmasche nachgewiesen.

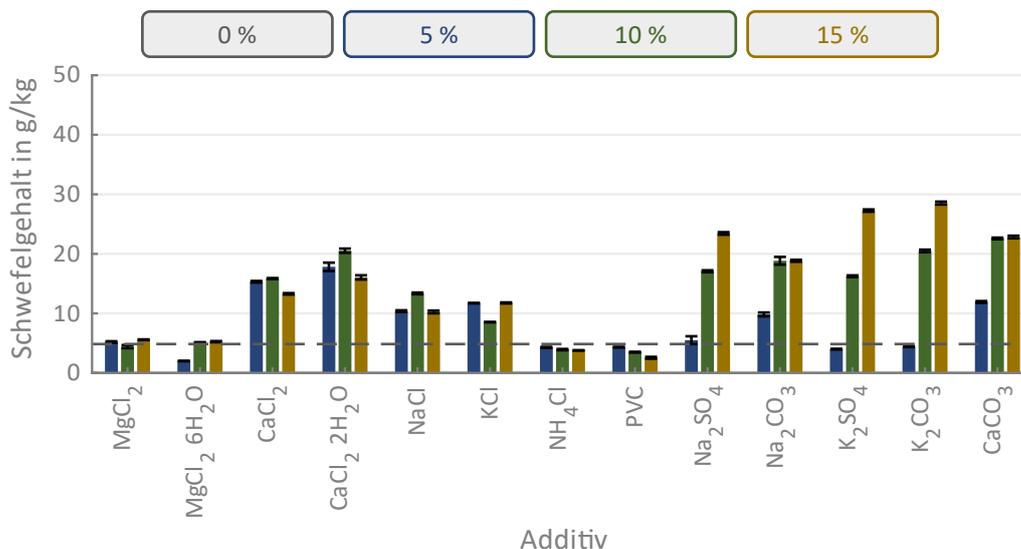


Abbildung 6.53: Schwefelgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung ( $T = 950\text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre) und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen. Der Referenzwert ohne Additivzugabe ist als gestrichelte Linie dargestellt.

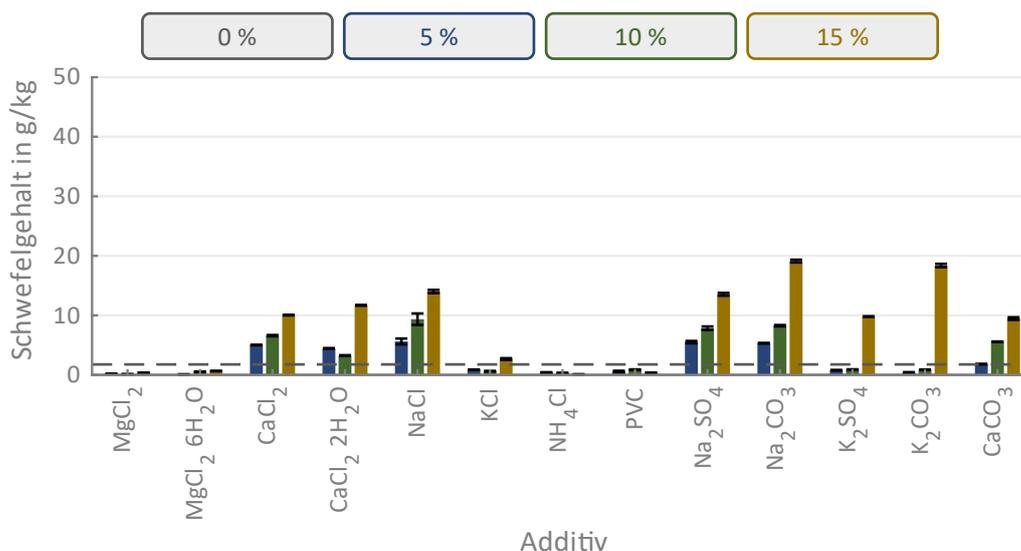


Abbildung 6.54: Schwefelgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung ( $T = 1.050\text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre) und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen. Der Referenzwert ohne Additivzugabe ist als gestrichelte Linie dargestellt.

Die Schwefelgehalte der einzelnen Klärschlammproben, die während der Großversuche entnommen wurden, sind in Abbildung 6.55 dargestellt. Darin ist ein deutlicher Einfluss der Zugabe der Additive zum Klärschlamm erkennbar. Die beiden Proben, die im Betrieb ohne Zugabe von Additiven entnommen wurden, weisen deutlich höhere Schwefelgehalte auf als die unter Zugabe von CaCl<sub>2</sub> und MgCl<sub>2</sub>. Entgegen der Erkenntnisse aus den Laborversuchen bewirkte in den Großversuchen auch CaCl<sub>2</sub> eine Abnahme der Schwefelgehalte in den Aschen. Noch deutlicher fällt die Abnahme beim Einsatz von MgCl<sub>2</sub> aus. Die Absenkung der MgCl<sub>2</sub>-Konzentration ist ebenfalls gut am wieder steigenden

Schwefelgehalt (V10 und V12) erkennbar. Unter Beachtung von Abbildung 6.26, in der die HCl und SO<sub>2</sub>-Rohgasemissionen während des Versuchszeitraumes dargestellt sind, wird deutlich, dass die zugegebenen Additive eine zusätzliche Überführung des im Klärschlamm enthaltenen Schwefels in die Gasphase bewirken.

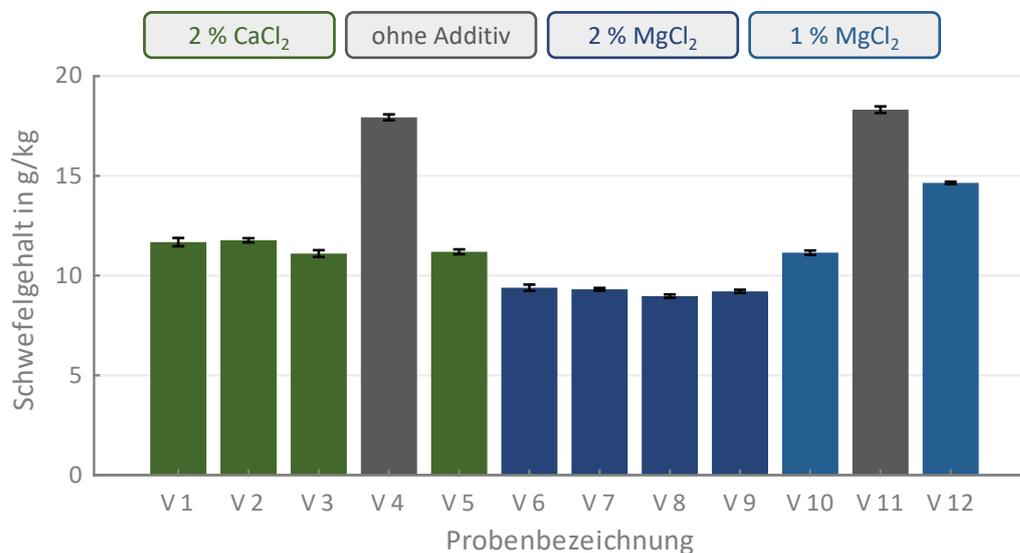


Abbildung 6.55: Schwefelgehalt der Klärschlammasche aus der Verbrennung in der großtechnischen stationären Wirbelschicht mit variierender Additivzugabe (Additivkonzentration bezogen auf den ungelösten Additivanteil und die TM des Klärschlammes).

## 6.2.2 Löslichkeitsuntersuchungen

### Phosphor

Die Löslichkeitsuntersuchungen wurden durchgeführt, um einen Einfluss der unterschiedlichen Additive und Behandlungstemperaturen auf die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors in den Klärschlammaschen bewerten zu können. Neben einer möglichst vollständigen Überführung des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors in die Klärschlammasche, also einer Phosphorrückgewinnung von nahezu 100 % (vgl. Kapitel 6.2.1), ist für die Verwendung als Düngemittel auch die Löslichkeit als Indikator für die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors von Interesse. Die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen geben eine erste Einschätzung bzw. Tendenz möglicher positiver und negativer Auswirkungen der Additive auf die Phosphorlöslichkeit. Einen Ersatz für die Durchführung von Pflanzversuchen bietet dieses Vorgehen nicht. Da Pflanzversuche allerdings mit erheblich größerem Aufwand verbunden sind, waren sie im Rahmen dieser Arbeit nicht durchführbar.

Auf Basis des recherchierten Stands der Forschung (vgl. Kapitel 3.2.1) wurden die Löslichkeiten von Phosphor in zweiprozentiger Zitronensäure sowie in neutralem Ammoncitrat durchgeführt. Aufgrund des aktuell in der DüMV bestehenden vorgegebenen Mindestgehaltes für wasserlösliches Phosphat in Höhe von 2,5 % und in Summe in Wasser und Neutral-Ammoncitrat in Höhe von 5 %, wurde die Wasserlöslichkeit ebenfalls untersucht.

Die Ergebnisse der durchgeführten Löslichkeitsuntersuchungen für die Additive MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und CaCO<sub>3</sub> mit einer Konzentration von 5 % und bei einer

Behandlungstemperatur von 850 °C sind in Abbildung 6.56 dargestellt. Auf eine Durchführung der Untersuchungen mit den Additiven  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde aufgrund der geringen, zu erwartenden Unterschiede zu den Additiven  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{CaCl}_2$  verzichtet. Die Löslichkeiten der Referenzprobe nach thermischer Behandlung ohne Additivzugabe betragen in Wasser 2 %, in zweiprozentiger Zitronensäure 58 % und in Neutral-Ammoncitrat 9 %. Zur Bestimmung der Phosphatgehalte gemäß DüMV ist der Gesamtphosphorgehalt in Höhe von 6,7 %, der einem Phosphatgehalt ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) in Höhe von 15,35 % entspricht, relevant. Mithilfe der bestimmten relativen Löslichkeiten resultiert ein Gehalt an wasserlöslichem Phosphat in Höhe von 0,3 %, an zitronensäurelöslichem Phosphat in Höhe von 8,9 % und an neutral-ammoncitratlöslichem Phosphat in Höhe von 1,3 %. Zur Einhaltung der Mindestgehalte für wasserlösliches Phosphat und neutral-ammoncitratlösliches Phosphat müssten die Phosphorlöslichkeiten in Bezug auf den Gesamtphosphorgehalt mindestens 16,3 % in Wasser und in Summe in Wasser und Neutral-Ammoncitrat 32,6 % betragen.

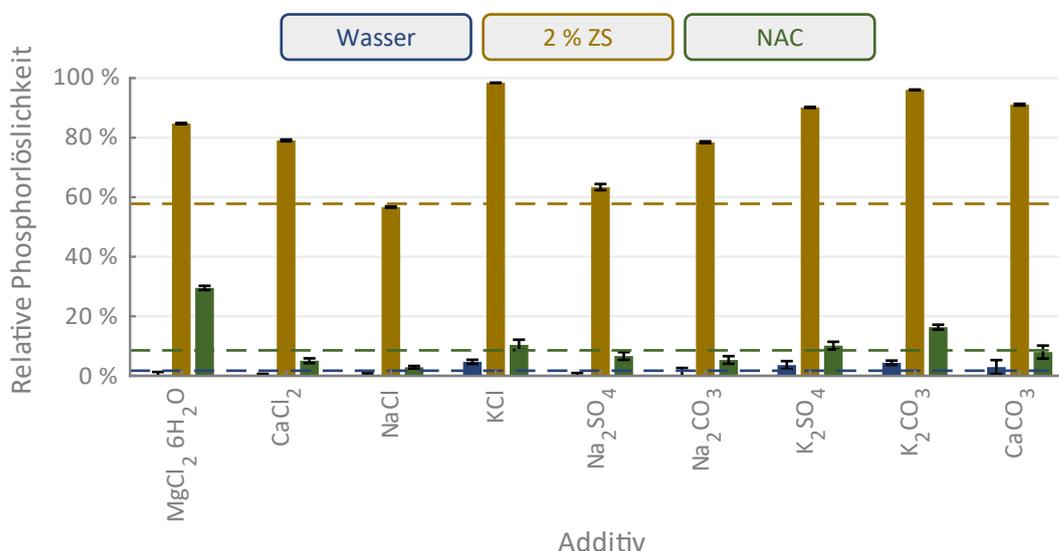


Abbildung 6.56: Relative Löslichkeit des im festen Rückstand der thermischen Behandlung enthaltenen Phosphors in Wasser, zweiprozentiger Zitronensäure und Neutral-Ammoncitrat (bezogen auf den jeweiligen Phosphorgehalt). Die thermische Behandlung des Klärschlamm bzw. der Klärschlamm-Additiv-Gemische (5 % Additiv, bezogen auf die TM des KS und bei Chloriden den Chlorgehalt des Additivs) erfolgte im Muffelofen ( $T = 850 \text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5 \text{ h}$ , Luftatmosphäre). Die Referenzwerte ohne Additivzugabe sind als gestrichelte Linien dargestellt.

In Abbildung 6.56 ist deutlich zu erkennen, dass die Phosphorlöslichkeit in Wasser sehr gering ist. Dies gilt für alle getesteten Additive. Unter Einsatz der kaliumhaltigen Additive  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wurden höhere Löslichkeiten in Wasser im Vergleich zur Referenzprobe ermittelt. Allerdings wäre auch mithilfe dieser Additive eine Einhaltung des in der DüMV vorgegebenen Mindestgehaltes für wasserlösliches Phosphat nicht erfüllt. Die höchsten Phosphorlöslichkeiten wurden, ebenfalls für alle getesteten Additive, in zweiprozentiger Zitronensäure erzielt. Wiederum bewirkten die kaliumhaltigen Additive eine höhere Löslichkeit gegenüber den anderen Additiven und der Referenzprobe. Die niedrigsten Phosphorlöslichkeiten in zweiprozentiger Zitronensäure wurden für die Additive  $\text{NaCl}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ermittelt. Diese lagen aber dennoch im gleichen Wertebereich wie die der Referenzprobe. Negative Auswirkungen auf die Löslichkeit in zweiprozentiger Zitronensäure waren somit nicht festzustellen. Die

höchste Löslichkeit in Neutral-Ammoncitrat wurde unter Verwendung von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  als Additiv erzielt. Mit 30 % liegt diese deutlich über den Werten, die für die anderen Additive und die Referenzprobe gemessen wurden. Die Löslichkeiten in Neutral-Ammoncitrat der übrigen Additive lagen in einem ähnlichen Wertebereich wie die der Referenzprobe.

Die Ergebnisse von Löslichkeitsuntersuchungen nach thermochemischer Behandlung bei  $850\text{ }^\circ\text{C}$  und mit einer Additivkonzentration von 10 % sind in Abbildung 6.57 für die Additive  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dargestellt. Die Auswahl der Additive für diese Paramatervariation erfolgte auf Basis der Literaturlauswertung. Die Werte der Referenzprobe sind als gestrichelte Linien im Diagramm eingezeichnet. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit denen, die bei einer Additivkonzentration von 5 % ermittelt wurden. Ein Unterschied besteht in einer gesteigerten Wasserlöslichkeit unter Verwendung der Additive  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

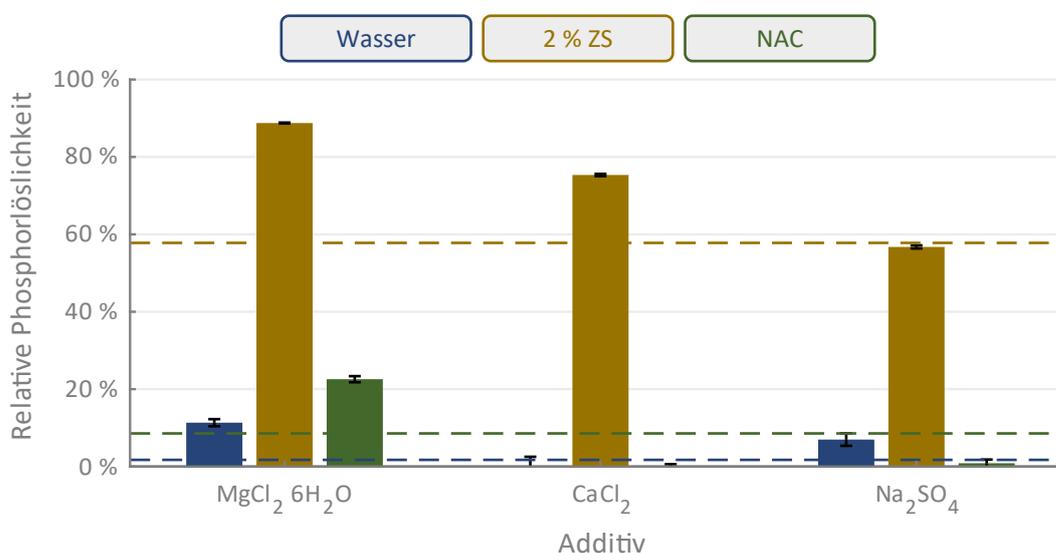


Abbildung 6.57: Relative Löslichkeit des im festen Rückstand der thermischen Behandlung enthaltenen Phosphors in Wasser, zweiprozentiger Zitronensäure und Neutral-Ammoncitrat (bezogen auf den jeweiligen Phosphorgehalt). Die thermische Behandlung des Klärschlamm bzw. der Klärschlamm-Additiv-Gemische (10 % Additiv, bezogen auf die TM des KS und bei Chloriden den Chlorgehalt des Additivs) erfolgte im Muffelofen ( $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre). Die Referenzwerte ohne Additivzugabe sind als gestrichelte Linien dargestellt.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen mit weiterer Erhöhung der Additivkonzentration auf 15 % sind in Abbildung 6.58 dargestellt. Gegenüber der erzielten Löslichkeiten mit einer Additivkonzentration von 10 % wurden keine wesentlichen Veränderungen festgestellt. Auch die Variation weiterer Prozessparameter, insbesondere der Temperatur, resultierte nicht in deutlichen Veränderungen der untersuchten Phosphorlöslichkeiten. Exemplarisch sind die Ergebnisse durchgeführter Löslichkeitsuntersuchungen für das Additiv  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  unter Variation der Temperatur von  $850\text{--}1.050\text{ }^\circ\text{C}$  sowie der Additivkonzentration von 0–15 % im Anhang in den Abbildung A.17 bis Abbildung A.19 dargestellt. Da mit dem Additiv KCl bei einer Behandlungstemperatur von  $850\text{ }^\circ\text{C}$  und einer Additivkonzentration von 5 % die höchste relative Löslichkeit in zweiprozentiger Zitronensäure erzielt wurde, erfolgte auch für dieses Additiv bei gleicher Konzentration zusätzlich eine Löslichkeitsuntersuchung bei einer Temperatur von  $950\text{ }^\circ\text{C}$ . Es wurde eine relative Löslichkeit in Wasser

in Höhe von 7 %, in zweiprozentiger Zitronensäure von 94 % und in Neutral-Ammoncitrat von 12 % ermittelt. Auch diese Werte sind vergleichbar mit denen bei einer Behandlungstemperatur von 850 °C (5 % in H<sub>2</sub>O, 99 % in zweiprozentiger ZS, 15 % in NAC).

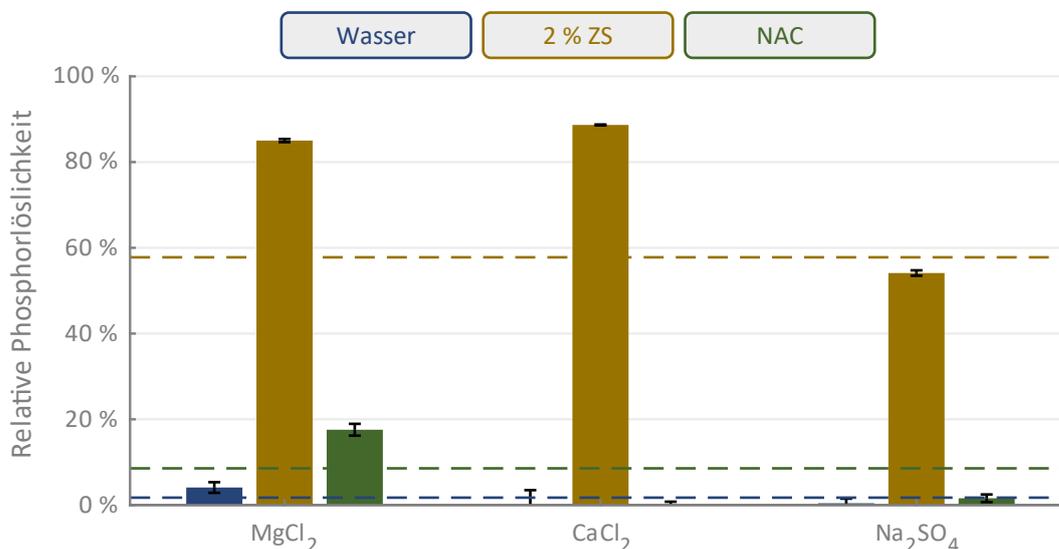


Abbildung 6.58: Relative Löslichkeit des im festen Rückstand der thermischen Behandlung enthaltenen Phosphors in Wasser, zweiprozentiger Zitronensäure und Neutral-Ammoncitrat (bezogen auf den jeweiligen Phosphorgehalt). Die thermische Behandlung des Klärschlamm bzw. der Klärschlamm-Additiv-Gemische (15 % Additiv, bezogen auf die TM des KS und bei Chloriden den Chlorgehalt des Additivs) erfolgte im Muffelofen ( $T = 850 \text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5 \text{ h}$ , Luftatmosphäre). Die Referenzwerte ohne Additivzugabe sind als gestrichelte Linien dargestellt.

### Kalium

Für eine Einordnung der Klärschlammasche als PK-Dünger ist gemäß DüMV ein Mindestgehalt an wasserlöslichem Kaliumoxid in Höhe von 3 % erforderlich. Für die unter Einsatz der kaliumhaltigen Additive KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>4</sub> hergestellten Aschen bei einer Behandlungstemperatur von 850 °C und einer Additivkonzentration von 5 % wurden Kaliumgehalte in Höhe von bis zu 7,3 % ermittelt. Allerdings betrug der Gehalt an wasserlöslichem Kaliumoxid maximal nur 0,4 % und lag somit deutlich unterhalb des vorgegebenen Mindestgehaltes der DüMV.

## 6.3 Diskussion der Ergebnisse

Anhand der in Kapitel 6.1 und Kapitel 6.2 vorgestellten Ergebnisse zu den durchgeführten Untersuchungen zum thermochemischen Phosphor-Recycling lassen sich verschiedene Rückschlüsse ziehen. Sowohl hinsichtlich der Schwermetallreduktion einzelner Elemente als auch für die Rückgewinnung von Nährstoffen, insbesondere Phosphor, wurden neue Erkenntnisse gesammelt, welche im Folgenden zusammenfassend diskutiert werden.

### 6.3.1 Schwermetallreduktion

Eine vergleichende Übersicht der Ergebnisse zu den erzielten Schwermetallreduktionen im Labormaßstab unter Variation der Parameter Additivart, Additivkonzentration und Behandlungstemperatur ist in Abbildung 6.59 dargestellt. Durch die horizontale Anordnung der Additive und Additivkonzentrationen ist ein direkter Vergleich der erzielten Reduktionen für die einzelnen Elemente möglich. Der Einfluss der Temperatur auf die Reduktion der Schwermetalle für die einzelnen Additivkonzentrationen ist zusätzlich durch einen Pfeil visualisiert. Ein nach oben gerichteter Pfeil symbolisiert einen zunehmend positiven Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Schwermetallreduktion. Die Neigung der Pfeile wurde durch lineare Regression der ermittelten Einzelergebnisse für die Temperaturen von 850 °C, 950 °C und 1.050 °C bestimmt.

Bei der thermischen Behandlung ohne Additivzugabe wurde bereits ein positiver Einfluss der Temperatur auf die Schwermetallreduktion festgestellt. Mit steigender Behandlungstemperatur wurde für die Elemente Blei, Nickel, Kupfer und Zink eine zunehmende Reduktion erzielt. Dies ist an den nach oben geneigten Pfeilen in Abbildung 6.59 zu erkennen. Im Folgenden werden zunächst die Einflüsse der verschiedenen Additive auf die Reduktion der betrachteten Schwermetalle diskutiert sowie vergleichbaren publizierten Ergebnissen und thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen gegenübergestellt. Anschließend erfolgt ein Vergleich der Additive untereinander, um verschiedene Vor- und Nachteile zur Reduktion der Schwermetalle herauszustellen.

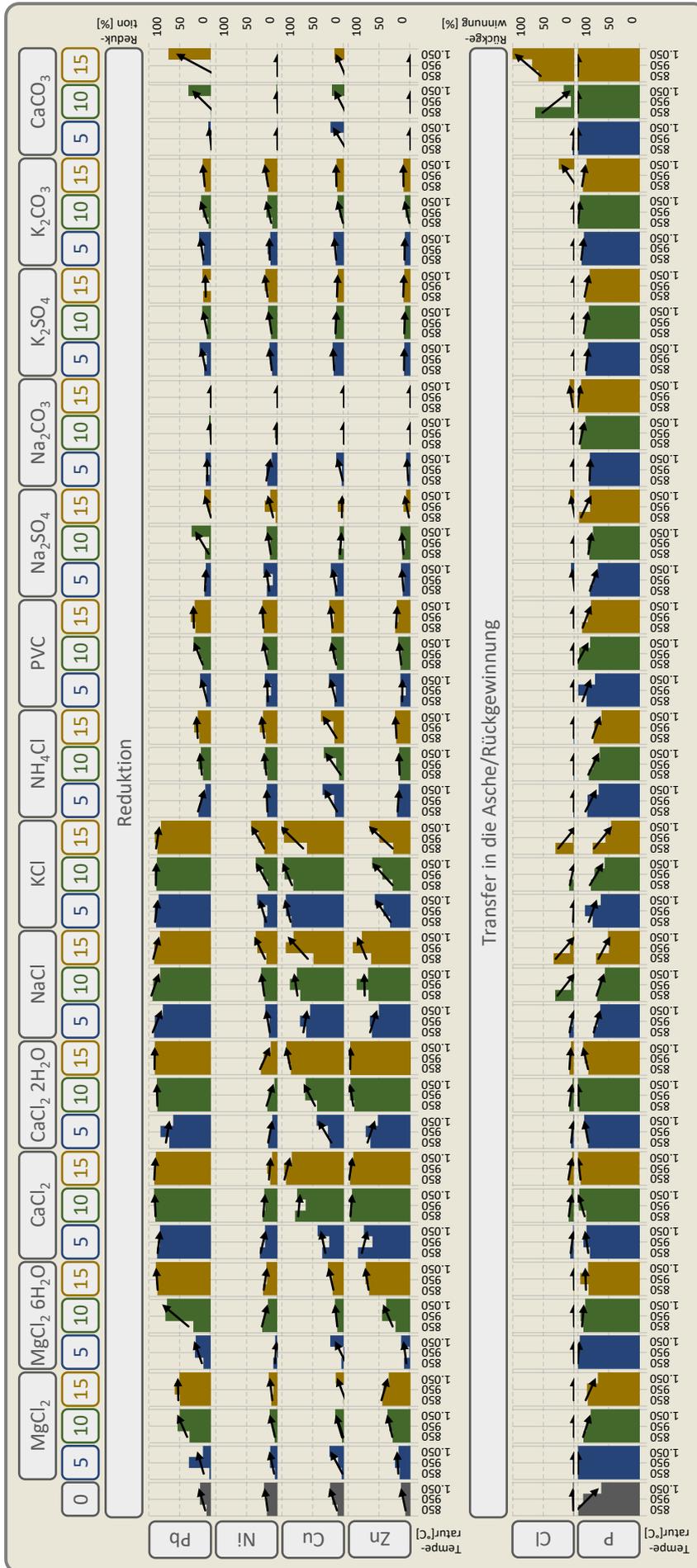


Abbildung 6.59: Zusammenfassung der Ergebnisse der Laboruntersuchungen zur Schwermetallreduktion sowie dem Transfer von Chlor vom Klärschlamm in die Klärschlammasche und der erzielten Phosphorrückgewinnung.

### **MgCl<sub>2</sub> und MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O**

Die Verwendung von MgCl<sub>2</sub> und MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O wirkte sich in den durchgeführten Laboruntersuchungen positiv auf die Reduktion der Schwermetalle Blei und Zink aus. Für die Reduktion von Blei ist sowohl ein Einfluss der Additivkonzentration als auch der Temperatur zu erkennen. Je höher die Additivkonzentration und Behandlungstemperatur, desto höher war auch die erzielte Bleireduktion. Auf die Reduktion von Nickel hatte die Zugabe von MgCl<sub>2</sub> und MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O hingegen keinen signifikanten Einfluss. In Anbetracht der höheren Messunsicherheiten im Vergleich zu den anderen Elementen, wurde für die Nickelreduktion keine Abhängigkeit von der Temperatur oder der Additivkonzentration festgestellt. Auch auf die Kupferreduktion hatte die Zugabe von MgCl<sub>2</sub> oder MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O keinen wesentlichen Einfluss. Unabhängig von der Additivkonzentration wurden bei allen Behandlungstemperaturen geringere oder gleichwertige Kupferreduktionen im Vergleich zur Behandlung ohne den Einsatz von Additiven festgestellt. Für die Zinkreduktion war ein Einfluss feststellbar. Insbesondere eine steigende Additivkonzentration wirkte sich positiv auf die Reduktion aus. Die Temperaturerhöhung bewirkte hingegen nur einen untergeordneten Effekt. Im Vergleich zwischen MgCl<sub>2</sub> und MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O wurden insbesondere bei höheren Konzentrationen von 10 % und 15 % höhere Reduktionen von Blei und Zink unter Verwendung von MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O erzielt.

Unterschiede der beiden Zustandsformen des MgCl<sub>2</sub> bestehen in der thermischen Zersetzung (vgl. Kapitel 5.2 und Tabelle 4.1). Zwar wurde das zugesetzte Chlor bei allen Temperaturen für beide Zustandsformen vollständig in die Gasphase überführt, sodass in allen Fällen nahezu kein Chlorrückstand im Feststoff festgestellt wurde. Allerdings beginnt die Zersetzung des MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O bereits bei niedrigeren Temperaturen, auch unter Vernachlässigung der Dehydratisierung. Aufgrund der Anwesenheit von Wasser ist zudem von einer vermehrten Bildung von HCl auszugehen, wohingegen bei der thermischen Zersetzung von MgCl<sub>2</sub> das enthaltene Chlor auch direkt als gasförmiges Cl<sub>2</sub> freigesetzt wird. Durch die vollständige Überführung des Chlors in die Gasphase wird die These bestätigt, dass bei der thermischen Zersetzung von MgCl<sub>2</sub> und MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O bei 850–1.050 °C in Luftatmosphäre das verbleibende Magnesium im Feststoff überwiegend als MgO oder als andere mineralische Verbindung vorliegt. Auch der steigende Magnesiumgehalt und die deutlich hellere Färbung der Klärschlammaschen, die unter Einsatz des Additivs MgCl<sub>2</sub> und MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O hergestellt wurden, bestätigen dies (vgl. Abbildung A.5).

In bisher publizierten Untersuchungen zur Schwermetallreduktion unter Einsatz von MgCl<sub>2</sub> als Additiv wurde im Vergleich zu den eigenen Ergebnissen teilweise von höheren Reduktionsraten für die Elemente Blei, Kupfer und Zink berichtet. Insbesondere in Bezug auf das Element Kupfer weichen die eigenen Erkenntnisse von denen in ausgewerteten Publikationen ab. Bei ähnlichen Versuchsbedingungen (Behandlung im Muffelofen bei einer Temperatur von 1.000 °C mit einer Verweilzeit von 2 h in Luftatmosphäre und Zugabe von 3 % MgCl<sub>2</sub>) wurden beispielsweise Kupferreduktionen in Höhe von bis zu 70 % gemessen [89, S. 647]. In den eigenen Untersuchungen wurde eine maximale Kupferreduktion mit MgCl<sub>2</sub> bei einer Behandlungstemperatur von 1.050 °C und einer Additivkonzentration von 15 % in Höhe von 26 % ermittelt.

Mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnung für eine Additivkonzentration von 5 % und eine Behandlungstemperatur von 1.050 °C wurde eine Kupferreduktion von nur einem Prozent berechnet (vgl. Tabelle A.5). Für die Schwermetalle Blei und Zink wurden hingegen Reduktionen in Höhe von 100 % berechnet. Beim Vergleich experimenteller Ergebnisse mit den thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen ist allerdings zu beachten, dass rechnerisch keinerlei kinetische Limitierungen berücksichtigt werden. Eine mögliche Erklärung für die Abweichungen zwischen den eigenen praktischen und theoretischen Untersuchungen ist daher z. B. der Abzug des in die Gasphase überführten Chlors aus dem Muffelofen. Gemäß thermodynamischer Gleichgewichtsberechnung werden die Elemente Blei, Kupfer und Zink überwiegend als  $\text{PbCl}$ ,  $\text{CuCl}$  und  $\text{ZnCl}_2$  in die Gasphase überführt, wofür eine entsprechende Menge Chlor im Feststoff zur Verfügung stehen muss. Da die Zersetzung von  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen beginnt und das Abgas des Muffelofens kontinuierlich abgezogen wird, besteht die Möglichkeit, dass bei Erreichen der Zieltemperatur zur Bildung und Verdampfung von z. B.  $\text{CuCl}$ , Chlor nicht in ausreichender Konzentration und Verweilzeit zur Bildung dieser Verbindung zur Verfügung steht.

Bei Einsatz von  $\text{MgCl}_2$  in den Tastversuchen an einer großtechnischen Klärschlammverbrennungsanlage wurden hinsichtlich der Schwermetallreduktion keine besonderen Effekte beobachtet. Da allerdings lediglich geringere Additivkonzentrationen als in den Laborversuchen getestet werden konnten, steht dies nicht im Widerspruch zu diesen Ergebnissen. Bei niedrigen  $\text{MgCl}_2$ -Konzentrationen ( $\leq 5\%$ ) wurden auch in den Laborversuchen keine relevanten Schwermetallreduktionen erzielt. Der Einfluss der Additivzugabe wurde im Großmaßstab hinsichtlich der Veränderung der Rauchgas- und Aschezusammensetzung für andere Elemente dennoch deutlich (vgl. Kapitel 6.1.2 und 6.2.1).

### **$\text{CaCl}_2$ und $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

Die Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als Additiv beeinflusste die Schwermetallreduktionen der Elemente Blei, Kupfer und Zink. Die Reduktion von Nickel wurde erneut kaum beeinflusst. Blei wurde durch die Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  besser reduziert als ohne den Einsatz von Zusatzstoffen. Dies war bei allen Behandlungstemperaturen der Fall. Bereits bei niedrigen Additivkonzentrationen wurden hohe Bleireduktionen ermittelt. Eine steigende Chlorkonzentration bewirkte lediglich eine geringe Verbesserung der Bleireduktion. Kupfer konnte sehr gut reduziert werden, insbesondere bei Einsatz hoher Chlorkonzentrationen. Bei einer Chlorkonzentration von 15 % wurde Kupfer je nach Temperatur nahezu vollständig reduziert. Die Kupferreduktion nahm jedoch mit sinkender Chlorkonzentration deutlich ab. Sehr hohe Reduktionsraten wurden auch für Zink erreicht. Wie bei Kupfer waren diese im Wesentlichen von der Chlorkonzentration und weniger von der Behandlungstemperatur abhängig.

Die Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  führten zudem zu einer Anreicherung von Chlor in den erzeugten Klärschlammaschen. Höhere Konzentrationen des Additivs bewirkten einen deutlichen Anstieg des Chlorgehaltes der Aschen. Dies gilt insbesondere für die Behandlungstemperaturen von 850 °C und 950 °C. Bei 1.050 °C wurde unabhängig von der Chlorkonzentration deutlich weniger Chlor in den Aschen nachgewiesen. Dadurch wird einerseits die Annahme bestätigt, dass bei der thermischen

Zersetzung von  $\text{CaCl}_2$  auch im Temperaturbereich von 850-1.050 °C  $\text{CaCl}_2$  im Feststoff verbleibt bzw. schmilzt. Andererseits ist der Chlorgehalt in den Klärschlammaschen deutlich geringer, als es die thermogravimetrischen Analysen (vgl. Kapitel 5.2) vermuten ließen. In diesen Untersuchungen betrug die Massenänderung für  $\text{CaCl}_2$  als Reinsubstanz bis zu einer Temperatur von 1.050 °C lediglich 20 %, wohingegen nur ca. 5 % des zugegebenen Chlors in der Klärschlammasche bei der gleichen Temperatur nachgewiesen wurden. Es fanden also entweder Reaktionen mit Verbindungen aus dem Klärschlamm statt, durch die Calcium in die Asche eingebunden und Chlor weitgehend verflüchtigt wurde, oder es reagierte mehr  $\text{CaCl}_2$  zu  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{HCl}$  als zunächst anzunehmen wäre. Unterschiede bei der thermischen Zersetzung von  $\text{CaCl}_2$  im Vergleich zu  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurden, abgesehen von der ablaufenden Dehydratisierung beim  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , nicht festgestellt.

Im Vergleich zu anderen publizierten Untersuchungen zum Einsatz von  $\text{CaCl}_2$  bei der direkten thermochemischen Behandlung von Klärschlamm wurden unter ähnlichen Versuchsbedingungen Reduktionen in der gleichen Größenordnung für Zink und Kupfer bestimmt [89, S. 649]. Für die Reduktion von Blei sind keine vergleichbaren Untersuchungen bekannt. Bei der thermochemischen Behandlung von Klärschlammasche und dem Einsatz von  $\text{CaCl}_2$  wurden ebenfalls Bleireduktionen von über 90 % ermittelt [38, S. 10]. Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen bestätigen ebenfalls die hohen Reduktionen für Blei, Kupfer und Zink (vgl. Tabelle A.5). Während Blei und Zink in allen Berechnungen erneut vollständig reduziert wurden, war die Kupferreduktion sowohl von der Chlorkonzentration als auch von der Behandlungstemperatur abhängig. Zudem spielt im Fall von Kupfer insbesondere die vorliegende Verbindungsform eine entscheidende Rolle. Für elementares Kupfer und Kupferoxid ( $\text{CuO}$ ) werden z. B. deutlich geringere Reduktionen als für Kupfersulfid ( $\text{CuS}$ ) und Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4$ ) berechnet.

Die Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  führte in den Tastversuchen an der großtechnischen Klärschlammverbrennungsanlage nicht zu veränderten Schwermetallgehalten in der Klärschlammasche gegenüber dem Standardbetrieb. Auf Basis der Laboruntersuchungen wäre im Gegensatz zum Einsatz von  $\text{MgCl}_2$  auch bei einer geringeren Konzentration als 5 % ein Effekt zu erwarten gewesen. Da anhand des Calcium- und Chlorgehaltes der während des Versuchsbetriebes entnommenen Klärschlammascheprouben die Additivzugabe nachweisbar war, sind mögliche Ursachen für gleichbleibende Schwermetallgehalte eine zu geringe Chlorkonzentration, eine zu geringe Verbrennungstemperatur, zu geringe Feststoffverweilzeiten oder die Kondensation und Adsorption bereits gebildeter Schwermetallchloride an Aschepartikeln im Abgas. Diese möglichen Ursachen werden in Kapitel 6.3.3 tiefergehend diskutiert.

## **NaCl**

Einflüsse auf die Schwermetallreduktion waren beim Einsatz von  $\text{NaCl}$  für alle betrachteten Schwermetalle erkennbar. Für Blei wurden sehr hohe Reduktionen ermittelt. Sowohl die Erhöhung der Additivkonzentration über 5 % als auch eine Temperaturerhöhung über 850 °C bewirkten jedoch keine wesentliche weitere Steigerung. Auch eine Nickelreduktion wurde beim Einsatz von  $\text{NaCl}$ , zumindest bei Behandlungstemperaturen über 850 °C, festgestellt. Hier wurde ein Anstieg der Nickelreduktion auf bis zu 35 % beobachtet. Die Kupferreduktion zeigte eine Abhängigkeit sowohl von der

Additivkonzentration als auch von der Behandlungstemperatur, insbesondere bei hoher Additivkonzentration, und lag insgesamt auf einem hohen Niveau. Für Zink wurden höhere Reduktionen gegenüber dem Einsatz von  $\text{MgCl}_2$ , aber geringere gegenüber der Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  als Additiv, erzielt.

Beim Einsatz von  $\text{NaCl}$  verblieb insbesondere bei niedrigen Behandlungstemperaturen ein Großteil des Chlors im Feststoff. Erst bei höheren Behandlungstemperaturen war nahezu kein Chlor mehr in den Klärschlammaschen nachweisbar. Diese Beobachtungen stimmen mit denen der thermogravimetrischen Untersuchungen überein. Bei diesen wurde mit steigender Temperatur oberhalb von  $850\text{ °C}$  zunehmend mehr  $\text{NaCl}$  in die Gasphase überführt. Zudem verblieb deutlich weniger Chlor in der Klärschlammasche als die Massenänderung des reinen  $\text{NaCl}$  vermuten ließ (vgl. Kapitel 5.2). Es ist daher wie im Fall von  $\text{CaCl}_2$  von Reaktionen zwischen  $\text{NaCl}$  und den im Klärschlamm bzw. der Klärschlammasche vorhandenen Verbindungen auszugehen, sodass Chlor teilweise auch in anderen Verbindungen bzw. als  $\text{Cl}_2$  in die Gasphase ausgetrieben wurde.

Vergleichbare Ergebnisse für die Reduktion von Blei, Nickel, Kupfer und Zink bei der thermochemischen Klärschlammbehandlung unter Einsatz von  $\text{NaCl}$  als Additiv wurden auch unter Verwendung eines Rohrofens im Labormaßstab publiziert [75, S. 48]. Im Vergleich zu den eigenen Untersuchungen unterscheidet sich der Versuchsablauf durch eine Verkürzung der Aufheizphase und Verweilzeit. Dennoch wurden vergleichbare Schwermetallreduktionen erzielt. Dies deutet auf einen vernachlässigbaren Einfluss dieser beiden Aspekte bei der Verwendung von  $\text{NaCl}$  als Additiv hin. In thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen wurden für Blei und Zink erneut vollständige Reduktionen bestimmt (vgl. Tabelle A.5). Die Reduktion von Nickel und Kupfer fiel in den Berechnungen im Vergleich zu den experimentell erzielten Ergebnissen allerdings geringer aus, insbesondere bei niedrigen Additivkonzentrationen. Da wie zuvor beschrieben die im Klärschlamm vorliegende Verbindungsform von Kupfer einen entscheidenden Einfluss auf die Flüchtigkeit dieses Elements hat, sind die Ergebnisse der Berechnungen nur bedingt mit denen der experimentell ermittelten Werte vergleichbar. Dies ist unter anderem auf die fehlende Information der tatsächlich im Klärschlamm bzw. der Klärschlammasche vorliegenden Verbindungen zurückzuführen. Dies gilt ebenso für das Element Nickel. Insbesondere stabile Formen wie  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  behindern eine Reaktion mit Chlor und somit die Bildung des leichter flüchtigen  $\text{NiCl}_2$  [67, S. 157].

## **KCl**

Bei Zugabe von  $\text{KCl}$  als Additiv wurden im Wesentlichen ähnliche Ergebnisse wie bei Verwendung von  $\text{NaCl}$  erzielt. Für Blei wurden hohe Reduktionen beobachtet, die zudem unabhängig von der Erhöhung der Additivkonzentration oder der Behandlungstemperatur waren. Auch Nickel wurde durch Zugabe von  $\text{KCl}$  reduziert. Diese Reduktionen wurden insbesondere durch eine Anhebung der Temperatur positiv beeinflusst. Bei der Reduktion von Kupfer war eine Abhängigkeit von der Additivkonzentration und der Behandlungstemperatur zu beobachten. Für Zink wurde eine größere Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur identifiziert, wohingegen die Additivkonzentration eine untergeordnete Rolle spielte.

Die Verwendung von KCl als Additiv führte bei hohen Konzentrationen und niedrigen Behandlungstemperaturen zu höheren Chlorgehalten in den Klärschlammaschen. Bei Behandlungstemperaturen von 950 °C und 1.050 °C wurde Chlor hingegen nahezu vollständig in die Gasphase überführt. Im Gegensatz zu NaCl stimmen diese Ergebnisse sehr gut mit denen der thermogravimetrischen Untersuchungen überein, in denen bei 1.050 °C eine Massenänderung von ca. 80 % ermittelt wurde (vgl. Kapitel 5.2). Im Vergleich zu NaCl wurde KCl in größeren Anteilen in die Gasphase überführt. Dennoch lassen die sehr geringen Chlorrückstände in den Klärschlammaschen bei niedriger Additivkonzentration auch im Fall von KCl vermuten, dass weitere Reaktionen mit Bestandteilen des Klärschlamm bzw. Klärschlammasche stattfanden, durch die Chlor vermehrt in die Gasphase überführt wurde.

Vergleichbare publizierte Untersuchungen zur direkten thermochemischen Behandlung von Klärschlamm unter Einsatz von KCl als Additiv sind nicht bekannt. Bei der nachgeschalteten thermochemischen Behandlung von Klärschlammasche wurden unter Verwendung von KCl als Additiv Reduktionen für die Elemente Blei, Kupfer und Zink in der gleichen Größenordnung erzielt [77, S. 2718]. Für Nickel wurden in diesen Untersuchungen abweichend bei der niedrigsten Behandlungstemperatur von 900 °C die höchsten Reduktionen erzielt. Dieser Effekt wurde von den Autoren allerdings durch zusätzlichen Materialeintrag – also Verdünnungseffekte – und nicht auf die Überführung von Nickel in die Gasphase erklärt [77, S. 2720]. Die Ergebnisse der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen unterscheiden sich insbesondere für die Reduktion von Zink im Vergleich zur Verwendung von NaCl. Während Blei erneut vollständig reduziert wurde, fiel die Reduktion für Zink mit 0–29 % deutlich geringer aus und stieg mit zunehmender Temperatur nur leicht an (vgl. Tabelle A.5). Die Reduktion für Nickel und Kupfer lag in einer ähnlichen Größenordnung wie die experimentell ermittelten Werte. Wie zuvor beschrieben, ist eine mögliche Erklärung hierfür die jeweils vorliegende Verbindung der Elemente. Diese sind ausschlaggebend für die chemischen Reaktionen und somit auch für die Überführung in die Gasphase bzw. Reduktion in der Klärschlammasche.

### **NH<sub>4</sub>Cl und PVC**

Die Additive NH<sub>4</sub>Cl und PVC bewirkten im Vergleich zu den anderen chlorhaltigen Additiven deutlich geringere Schwermetallreduktionen. Auch gegenüber der Behandlung ohne Zugabe von Additiven wurden lediglich bei einer Additivkonzentration von 15 % NH<sub>4</sub>Cl geringfügig höhere Reduktionen für Kupfer beobachtet. In den erzeugten Klärschlammaschen wurde unabhängig von der Behandlungstemperatur und Additivkonzentration kein Chlor nachgewiesen. Die durchgeführten thermogravimetrischen Untersuchungen (vgl. Kapitel 5.2) für die beiden Reinsubstanzen zeigten ebenfalls, dass bereits bei 350 °C (NH<sub>4</sub>Cl) bzw. 600 °C (PVC) eine vollständige Überführung in die Gasphase stattfindet. Wie im Fall von MgCl<sub>2</sub> lassen sich die geringen Schwermetallreduktionen dadurch erklären, dass im erforderlichen Temperaturbereich zur Bildung von Schwermetallchloriden nicht ausreichend Chlor im Feststoff bzw. der umgebenden Atmosphäre zur Verfügung stand.

Die Ergebnisse vergleichbarer publizierter Untersuchungen zur thermochemischen Behandlung von Klärschlamm zeigen bei Verwendung von NH<sub>4</sub>Cl als Additiv im Gegensatz zu den eigenen Ergebnissen deutlich höhere Reduktionen für die Elemente Blei, Kupfer und Zink [164, S. 159]. Auch die

Verwendung von PVC bewirkt gemäß den Ergebnissen anderer publizierter Untersuchungen höhere Reduktionen der Elemente Blei und Zink [75, S. 48]. Für die Elemente Kupfer und Nickel wurden hingegen ebenfalls keine wesentlichen Reduktionen erzielt [75, S. 48]. In den Untersuchungen zum Einsatz von PVC wurde allerdings ein Rohofen verwendet, sodass insbesondere die Aufheizphase und die Verweilzeit nicht vergleichbar mit denen der eigenen Untersuchungen sind [75, S. 45]. Die unterschiedlichen Ergebnisse zur Schwermetallreduktion bei Einsatz der Additive  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und PVC bekräftigen die These, dass in den eigenen Untersuchungen im relevanten Temperaturbereich zur Bildung von Schwermetallchloriden Chlor nicht in ausreichender Menge zur Verfügung stand. Diese Erklärung wird ebenfalls in Kapitel 6.3.3 tiefergehend diskutiert.

#### **$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{K}_2\text{SO}_4$ , $\text{K}_2\text{CO}_3$ und $\text{CaCO}_3$**

Für die weiteren eingesetzten Additive wurde erwartungsgemäß (aufgrund des fehlenden Chlors als Wirksubstanz zur Bildung leichtflüchtigerer Schwermetallverbindungen), mit Ausnahme von  $\text{CaCO}_3$ , kein Effekt auf die Schwermetallreduktion festgestellt. Für das Additiv  $\text{CaCO}_3$  wurde in den Untersuchungen bei einer Behandlungstemperatur von 1.050 °C und Additivkonzentration von 10 % und 15 % eine wesentliche Reduktion des Schwermetalls Blei festgestellt. Für die übrigen Schwermetalle war dieser Effekt hingegen nicht nachweisbar. Gleichzeitig waren auch Chlorrückstände in den unter Einsatz von  $\text{CaCO}_3$  hergestellten Klärschlammaschen nachweisbar. Daher ist die Bleireduktion wahrscheinlich auf die Anwesenheit von Chlor aus dem Klärschlamm zurückzuführen, welches aufgrund von zuvor ablaufenden Reaktionen mit dem  $\text{CaCO}_3$  zu  $\text{CaCl}_2$  im hohen Temperaturbereich zur Verfügung gestanden haben kann. Da es sich hierbei um deutlich geringere Mengen als bei der gezielten Chlorzugabe handelte, war dieser Effekt jedoch nur beim leichtflüchtigen Schwermetall Blei zu beobachten. Publierte Ergebnisse zu vergleichbaren Untersuchungen bzw. Beobachtungen sind nicht bekannt.

#### **Vergleich der untersuchten Additive**

Zusammenfassend bestätigen die Untersuchungsergebnisse die positive Wirkung chlorhaltiger Additive auf die Schwermetallreduktion bei der thermochemischen Klärschlammbehandlung. Der größte Teil des dem Klärschlamm zugesetzten Chlors wurde bei der thermischen Behandlung in die Gasphase überführt. Der Anteil, der im Feststoff verblieb, hing im Wesentlichen von der Art und Menge des eingesetzten Additivs ab. Bei Zugabe von  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und PVC wurde das Chlor bei allen betrachteten Behandlungstemperaturen und Zusatzstoffkonzentrationen nahezu vollständig in die Gasphase überführt. Obwohl dies wünschenswert ist, um einen möglichst geringen Chlorgehalt in der Asche zu erreichen, steht das zugesetzte Chlor so im entscheidenden Temperaturbereich nicht vollständig für die Reaktion zu Schwermetallchloriden zur Verfügung. Ein Übergang des Chlors in die Gasphase bei niedrigen Temperaturen und bei fehlender Durchmischung von Feststoffpartikeln und Gasphase ist für die Schwermetallreduktion nachteilig. Obwohl die Schmelz- und Siedepunkte von  $\text{MgCl}_2$  in einer ähnlichen Größenordnung liegen wie die von  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  (vgl. Tabelle 4.1), zeigen sowohl die thermogravimetrischen Untersuchungen als auch thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen, deutliche Unterschiede in der temperaturabhängigen

Massenreduktion.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und PVC bewirkten in den durchgeführten Untersuchungen aufgrund ihrer niedrigen Schmelz- und Zersetzungstemperaturen die niedrigsten Schwermetallreduktionen. Bei der Verwendung von  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , NaCl und KCl fanden sich dagegen Chlorrückstände im Feststoff und es wurden die höchsten Schwermetallreduktionen ermittelt. Für die einzelnen Schwermetalle lassen sich auf Grundlage der durchgeführten Untersuchungen unterschiedliche Einflüsse der Additivart, Additivkonzentration und Behandlungstemperatur festhalten.

Die Reduktion von Blei hängt in erster Linie von der Art und Konzentration des Zusatzstoffes ab. Die Behandlungstemperatur spielt eine untergeordnete Rolle, was die Einstufung von Blei als leicht flüchtiges Schwermetall (vgl. Kapitel 3.1.3) bestätigt [38, S. 5; 67, S. 161]. Die höchsten Bleireduktionsraten wurden unter Zugabe von  $\text{CaCl}_2$ , NaCl und KCl ermittelt, was die Vermutung bestätigt, dass bei diesen Additiven im relevanten Temperaturbereich ausreichend Chlor für die Bleireduktion zur Verfügung steht. Bereits bei einer Chlorkonzentration von 5 % wurden für diese Additive bei allen betrachteten Behandlungstemperaturen Reduktionsraten von mehr als 80 % ermittelt. Bei  $\text{MgCl}_2$  sind die Reduktionsraten bereits geringer und für  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und PVC noch geringer. In der Literatur wird über hohe Bleireduktionsraten bei der Verwendung von  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ , NaCl und PVC berichtet [38, S. 10; 75, S. 48; 89, S. 647–649]. Diese wurden für  $\text{CaCl}_2$  und NaCl sowie teilweise auch für  $\text{MgCl}_2$  durch die vorliegenden Untersuchungen bestätigt. Lediglich die Verwendung von PVC resultierte in den eigenen Untersuchungen in deutlich geringeren Reduktionsraten als in der Literatur beschrieben, was möglicherweise auf die unterschiedliche angewandte Methodik zurückzuführen ist.

Anhand der erzielten Ergebnisse ist die Einordnung von Nickel als schwerflüchtiges Schwermetall zu bestätigen [38, S. 5; 67, S. 161]. Lediglich für die Additive NaCl und KCl lässt sich ein Einfluss auf die Nickelreduktion bei hohen Chlorkonzentrationen und Behandlungstemperaturen erkennen. Die höchste Reduktionsrate wurde bei Verwendung von KCl mit einem Chlorzusatz von 15 % und einer Behandlungstemperatur von 1.050 °C ermittelt. Für die anderen Zusätze wurde keine nachweisbare Nickelreduktion gefunden, insbesondere unter Berücksichtigung der im Vergleich zu den anderen Elementen erhöhten Messunsicherheit für Nickel.

In den durchgeführten Untersuchungen wurde Kupfer am besten durch die Zugabe von  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , NaCl und KCl reduziert. Für  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  waren dazu jedoch hohe Chlorkonzentrationen von 10–15 % erforderlich. Auch bei der Verwendung von NaCl zeigte sich eine Abhängigkeit von der Chlorkonzentration, allerdings waren die Unterschiede weniger ausgeprägt und es wurden insgesamt höhere Reduktionsraten erzielt. Die höchsten Kupferreduktionsraten wurden jedoch bei der Verwendung von KCl erzielt. Bereits bei einer Chlorkonzentration von 5 % und einer Behandlungstemperatur von 850 °C wurde Kupfer um mehr als 80 % reduziert. Bei der Verwendung von  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und PVC wurde keine signifikante Verbesserung der Kupferreduktion im Vergleich zur thermischen Behandlung ohne Zusatz von Additiven festgestellt. In der ausgewerteten Literatur werden ähnliche Kupferreduktionsraten für  $\text{CaCl}_2$  beschrieben [89, S. 649]. Geringere Kupferreduktionsraten bei der Verwendung von  $\text{MgCl}_2$  werden ebenfalls in der Literatur berichtet, allerdings sind die erzielten Reduktionsraten im Vergleich zu den eigenen Messungen mit ca. 50–60% noch deutlich höher [89, S. 647]. Mögliche Ursachen für die Abweichungen liegen in der

unterschiedlichen angewandten Methodik. Abgesehen von der Temperatur und der Verweilzeit ist insbesondere die Kontaktzeit zwischen Gas- und Feststoffphase je nach Versuchsaufbau unterschiedlich.

Zink wurde am besten unter Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  reduziert. Die Zinkreduktion wurde zudem durch die Chlorkonzentration erheblich beeinflusst. Die Behandlungstemperatur war hingegen von untergeordneter Bedeutung. Je höher die Chlorkonzentration war, desto höher war die Zinkreduktion. Dies war für die Additive  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sowie für  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  bei Behandlungstemperaturen von  $950\text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $1.050\text{ }^\circ\text{C}$  der Fall. Für  $\text{MgCl}_2$  wurden im Vergleich zu den anderen genannten Additiven geringere Zinkreduktionsraten ermittelt. Für  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurde wiederum ein positiver Effekt der Hydratform beobachtet. Für  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{PVC}$  konnte kein positiver Effekt auf die Zinkreduktion festgestellt werden. In der Literatur werden die hohen Zinkreduktionsraten bestätigt, wenn  $\text{CaCl}_2$  als Additiv eingesetzt wird [89, S. 649]. Ähnliche Reduktionsraten wurden auch bei Untersuchungen mit  $\text{NaCl}$  ermittelt [75, S. 48]. Allerdings werden für den Einsatz von  $\text{MgCl}_2$  ebenso hohe Reduktionsraten berichtet, was in den eigenen Untersuchungen nicht bestätigt wurde [89, S. 647]. Auch in diesem Fall bietet eine unterschiedliche Kontaktzeit zwischen Feststoff- und Gasphase eine mögliche Erklärung für die Abweichungen.

### 6.3.2 Phosphorrückgewinnung

Eine vergleichende Übersicht zu den Untersuchungsergebnissen der Phosphorrückgewinnung ist ebenfalls in Abbildung 6.59 dargestellt. Darin ist die Phosphorrückgewinnung – im Fall des thermochemischen Phosphor-Recyclings also die Überführung des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors in die Klärschlammasche – in Abhängigkeit der zugegebenen Additive und Behandlungstemperaturen dargestellt. Erneut ist der Einfluss der Temperatur mittels Pfeil, dessen Orientierung aus linearer Regression bestimmt wurde, gekennzeichnet.

Die Phosphorrückgewinnung nimmt bei der thermischen Behandlung ohne den Einsatz von Zusatzstoffen mit steigenden Behandlungstemperaturen ab. Bei  $1.050\text{ }^\circ\text{C}$  reduzierte sich die Phosphorrückgewinnung auf 60 % (96 % bei  $850\text{ }^\circ\text{C}$  und 92 % bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$ ). Eine mögliche Erklärung für die Abnahme des Phosphorgehalts in der Klärschlammasche mit steigender Behandlungstemperatur ist eine zunehmende Verflüchtigung in die Gasphase. Einschlüsse von Phosphor in Schmelzen oder Verglasungen der Asche bei hohen Behandlungstemperaturen sind ebenfalls möglich. Nach einer Behandlung bei  $1.050\text{ }^\circ\text{C}$  konnte eine deutliche Versinterung der hergestellten Asche ohne Einsatz von Additiven beobachtet werden (vgl. Abbildung 5.6). Allerdings wäre bei der Zerkleinerung der Ascheproben und Analytik mittels RFA dieser Anteil miterfasst worden. Eine Überführung des Phosphors in die Gasphase ist wesentlich von den Verbindungen, in denen Phosphor im Klärschlamm bzw. der Klärschlammasche vorliegt, abhängig. Die Schmelz- und Siedepunkte dieser Verbindungen sind sehr unterschiedlich und erfordern nähere Kenntnis über Vorliegen der jeweiligen Verbindungen.

Einige der untersuchten Additive wirkten einer Überführung des Phosphors in die Gasphase entgegen. Dies gilt insbesondere für die Zusatzstoffe  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$ . Die erzielten Phosphorrückgewinnungsraten waren insbesondere bei

Behandlungstemperaturen von 950 °C und 1.050 °C unter Zugabe von  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCO}_3$  am höchsten. Die Verwendung der Additive PVC,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  resultierte zwar in einer gesteigerten Phosphorrückgewinnung gegenüber der Behandlung ohne Additivzugabe, allerdings fiel diese gegenüber den zuvor genannten Additiven deutlich geringer aus. Noch geringer war die Phosphorrückgewinnung unter Verwendung der Additive  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , welche zudem niedriger als bei einer Behandlung ohne Additivzugabe waren. Diese Additive wirken sich negativ auf die Phosphorrückgewinnung aus. Ein positiver Einfluss des Einsatzes von  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2$  auf die Fixierung von Phosphor in der Klärschlammasche wird auch durch andere publizierte Untersuchungen bestätigt [38, S. 15; 89, S. 647]. Für die weiteren betrachteten Additive sind keine vergleichbaren publizierten Untersuchungen bekannt.

Mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnung lassen sich die Einflüsse der verschiedenen Additive auf die Bildung unterschiedlicher Phosphorverbindungen bzw. Anteile der Verbindungen bei der thermochemischen Behandlung unter Zugabe der verschiedenen Additive nachvollziehen. Allerdings wurde eine Überführung in die Gasphase unter Verwendung aller betrachteten Additive durch thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen nicht bestätigt. In Tabelle A.5 sind die gemäß Berechnungen in der Asche vorhandenen phosphorhaltigen Bestandteile aufgeführt. Ohne Additivzugabe liegt Phosphor gemäß den Berechnungen, unabhängig von der Behandlungstemperatur im Bereich 850-1.050 °C, überwiegend als  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  vor. Weitere phosphorhaltige Bestandteile der Asche sind anhand ihrer Anteile in absteigender Reihenfolge  $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$  und  $\text{KMg}_3\text{PO}_4$ . Unter Verwendung von  $\text{MgCl}_2$  als Additiv liegt der meiste Phosphor in der berechneten Klärschlammasche in Verbindung als  $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$  vor. Die Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaCO}_3$  resultierte in einem Anstieg des  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , in welchem der Großteil des im Feststoff verbleibenden Phosphors eingebunden ist. Eine steigende Konzentration des  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{CaCO}_3$  resultiert rechnerisch auch in der Bildung von  $\text{Ca}_5\text{SiO}_4(\text{PO}_4)_2$ . Mit Zugabe von  $\text{NaCl}$  liegt der Phosphor zudem auch als  $\text{CaNaPO}_4$  vor. Bei Verwendung von  $\text{KCl}$  wurde berechnet, dass der überwiegende Teil des Phosphors als  $\text{KMgPO}_4$  oder  $\text{CaK}_4(\text{PO}_4)_2$  vorliegt. Zusätzlich wurden geringe Mengen an  $\text{KZnPO}_4$  berechnet. Die Berechnungen für die Zugabe von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  resultierten in der Bildung von  $\text{CaNaPO}_4$  und  $\text{MgNa}_4(\text{PO}_4)_2$ . Unter Verwendung von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Additive wurden die phosphorhaltigen Aschebestandteile überwiegend als  $\text{KMgPO}_4$  und  $\text{CaK}_4\text{PO}_4$  berechnet. Der Einsatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bewirkte im Vergleich zur Berechnung ohne Additivzugabe keine veränderte Aufteilung der phosphorhaltigen Verbindungen in der Klärschlammasche. Eine Berechnung mit PVC als Additiv war aufgrund fehlender Datenbanksätze für diesen Stoff nicht möglich. Die vermehrte Bildung phosphorhaltiger Verbindungen aus den Alkali- und Erdalkalibestandteilen der Additive bietet eine mögliche Erklärung für die experimentell ermittelten höheren Phosphorrückgewinnungen gegenüber der thermischen Behandlung ohne Additiveinsatz.

Die Bildung unterschiedlicher Phosphorverbindungen in den Klärschlammaschen bildet auch die Erklärungsgrundlage für die verschiedenen ermittelten Phosphorlöslichkeiten in Kapitel 6.2.2. Gegenüber der thermischen Behandlung ohne Zugabe von Additiven zeigte der Einsatz der verschiedenen Additive in den meisten Fällen einen positiven Einfluss. Da in der Klärschlammasche, die ohne Zugabe von Additiven hergestellt wurde, gemäß den thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen z. B. auch schlecht lösliches Eisenphosphat vorliegt, bietet dies einen

Erklärungsansatz. In vergleichbaren publizierten Untersuchungen wurde lediglich die Löslichkeit in zwei-prozentiger Zitronensäure und die Verwendung der Additive  $MgCl_2$  und  $CaCl_2$  untersucht [89, S. 647–648]. Diese Ergebnisse zeigen ebenfalls den positiven Einfluss der Additivzugabe auf die Phosphorlöslichkeit [89, S. 647–648].

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass zwar einerseits ein positiver Einfluss der additivgestützten thermochemischen Klärschlammbehandlung auf die Phosphorlöslichkeiten festzustellen ist. Andererseits wird insbesondere die Löslichkeit in zwei-prozentiger Zitronensäure verbessert, welche gemäß aktuell gültiger DÜMV nicht relevant ist. Eine Verbesserung der Löslichkeit in Neutral-Ammoncitrat fiel im Vergleich gering aus. Auszunehmen hiervon ist das Additiv  $MgCl_2$  bei höheren Behandlungstemperaturen, das vielversprechende Ergebnisse zur weiteren Optimierung lieferte. Die geforderten Mindestgehalte für wasserlösliches sowie wasser- und neutral-ammoncitratlösliches Phosphat wurden gemäß den durchgeführten Untersuchungen allerdings für keine der hergestellten Aschen erreicht.

### 6.3.3 Reflexion der Methodik

Anhand der durchgeführten Untersuchungen im Labormaßstab wurde der Nachweis der Schwermetallreduktion durch Einsatz chlorhaltiger Additive erbracht. Weiterhin wurden positive Auswirkungen weiterer Additive auf die Phosphorrückgewinnung und die Anreicherung von Nährstoffen in Klärschlammaschen nach thermochemischer Behandlung identifiziert. Im Vergleich zu publizierten Ergebnissen aus vergleichbaren Untersuchungen wurden jedoch auch Unterschiede festgestellt. Daher ist die Reflexion der den Untersuchungen zugrundeliegenden Methodik zur Einordnung der vorgestellten Ergebnisse erforderlich.

Einer der größten Unsicherheitsfaktoren bei Untersuchungen mit abfallstämmigen Ausgangsstoffen ist das Probenmaterial selbst. Durch die äußerst heterogene Zusammensetzung sind erhebliche Schwankungen in der Zusammensetzung von Klärschlamm und Klärschlammasche möglich. Daher wurden für die Schwermetallreduktion und die Phosphorrückgewinnung jeweils die Ausgangsprobe (Klärschlamm oder Klärschlamm-Additiv-Gemisch) vor der thermischen Behandlung sowie die resultierende Asche auf ihre Zusammensetzung hin analysiert. Die Durchführung von Vierfachbestimmungen bei der Elementaranalytik mittels RFA sowie die Berücksichtigung der Messunsicherheit mittels Fehlerfortpflanzungsrechnung, diente der Identifizierung hoher Abweichungen von Einzelergebnissen. Die Validierung der eingesetzten RFA zur Bestimmung der Elementgehalte wurde ausführlich in Kapitel 5.1 erläutert. Anhand von Vergleichsmessungen in externen Laboratorien wurde gezeigt, dass die RFA für verschiedene Klärschlämme und Klärschlammaschen plausible und mit ICP-Analysen vergleichbare Ergebnisse lieferte.

Die Laboruntersuchungen zur Schwermetallreduktion und Phosphorrückgewinnung wurden in einem Muffelofen durchgeführt. Durch den batchweisen Betrieb dieses Ofens wird das Probenmaterial langsam aufgeheizt. Während dieser Aufheizphase finden bereits diverse thermochemische Reaktionen statt, wie auch die durchgeführten thermogravimetrischen Untersuchungen verdeutlichen. In einem kontinuierlichen Behandlungsverfahren wird der Klärschlamm hingegen direkt

in den heißen Ofenraum aufgegeben, sodass der Feststoff viel schneller aufgeheizt wird und somit auch andere Reaktionen bzw. kinetische Limitierungen im Ablauf einzelner Reaktionen eine größere Rolle spielen. Zudem findet im Muffelofen keine gute Vermischung der Gasphase mit dem Feststoff statt. Zwar wurde durch ausreichend hohe Verweilzeiten eine vollständige Oxidation des Probenmaterials ermöglicht, allerdings werden gebildete gasförmige Verbindungen bzw. in die Gasphase überführte Komponenten durch einen kontinuierlichen Abzug des Abgases aus dem Ofenraum zügig vom Feststoff entfernt. Die bei der Verwendung der Additive  $MgCl_2$ ,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $NH_4Cl$  und PVC geringeren erzielten Schwermetallreduktionen gegenüber den weiteren chlorhaltigen Additiven sind eine mögliche Folge dieses Effektes. Bei diesen Additiven wird Chlor bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen in die Gasphase überführt, was ebenfalls durch die durchgeführten thermogravimetrischen Analysen gezeigt wurde. Da bei diesen Temperaturen allerdings noch keine Reaktionen der im Klärschlamm bzw. der Klärschlammmasche enthaltenen Schwermetalle und Chloride stattfindet, standen sie im relevanten Temperaturbereich nicht mehr zur Verfügung und wurden folglich bei weiterer Temperaturerhöhung auch nicht in die Gasphase überführt. Ein Vorteil des kontinuierlichen Gasabzuges besteht hingegen darin, dass einmal in die Gasphase überführte Komponenten nicht wieder am verbleibenden Feststoff resublimieren bzw. kondensieren. Bei großtechnischen Anlagen verbleiben die Aschepartikel hingegen häufig im Gasstrom und werden gemeinsam mit diesem abgekühlt. Für die Übertragbarkeit auf den großtechnischen Maßstab wäre ein Versuchsaufbau, in dem das Probenmaterial in den auf Zieltemperatur vorgeheizten Ofenraum gegeben wird, eine gute Durchmischung von Gas- und Feststoffphase erfolgt und eine Abtrennung der Klärschlammmasche ebenfalls bei der eingestellten Zieltemperatur erfolgt, besser geeignet. Ein solcher Versuchsaufbau im Labormaßstab wäre z. B. in Form einer Wirbelschicht möglich. Rohr- oder Drehrohröfen bieten zwar ebenfalls den Vorteil einer deutlich verkürzten Aufheiz- und Abkühlphase sowie der gezielten Einstellung spezifischer Verweilzeiten, allerdings ist die Durchmischung von Gas- und Feststoffphase im Vergleich zur Wirbelschicht deutlich geringer.

Die durchgeführten Tastversuchen an einer großtechnischen Klärschlammverbrennungsanlage wurden zwar an einer stationären Wirbelschicht durchgeführt, jedoch war die Umsetzung der zuvor angemerkten Anforderungen an einen idealen Versuchsaufbau nur bedingt gegeben. Einerseits war die maximale Additivkonzentration bei der Durchführung stark limitiert. Zudem war die Prüfung einer guten Durchmischung von Additiv und Klärschlamm aufgrund der gewählten Zugabestelle der Additive nicht möglich. Zwischen Additivzugabe und Einbringung des Klärschlammes in den Ofenraum war keine weitere Probenahme möglich, sodass nur Proben von nicht additiviertem Klärschlamm entnommen werden konnten. Eine Zudosierung der Additive vor oder im Trockner zur besseren Durchmischung war aus technischen Gründen nicht möglich. Die Untersuchungsergebnisse, insbesondere die Calcium-, Magnesium- und Chlorgehalte der während des Versuchszeitraumes entnommenen Proben, zeigten jedoch einen wesentlichen Effekt der Additivzugabe auf die Klärschlammzusammensetzung. Ein positiver Effekt auf die Reduktion der Schwermetallgehalte war allerdings nicht festzustellen. Obwohl sowohl die Chlor- als auch die Calcium- bzw. Magnesiumgehalte während der Additivzugaben deutlich höher waren als bei Proben, die während des Standardbetriebes entnommen wurden, besteht dennoch die Möglichkeit einer schlechten

Durchmischung von Additiven und Klärschlamm. Falls der Klärschlamm und die flüssigen Chloridlösungen getrennt in den Feuerraum eingebracht wurden, ist eine direkte Verdampfung der Chloridlösungen wahrscheinlich. Da die Zugabe des Klärschlammes und somit auch der Chloridlösungen oberhalb des Wirbelbettes erfolgte, wäre eine fehlende Durchmischung mit dem Feststoff und nur geringe Verweilzeiten des Chlors in der Gasphase die Folge. Bis zur Probenextraktion kämen die chlorhaltige Gasphase und der Feststoff zwar in Kontakt, allerdings sinkt in diesem Strömungsbereich die Abgastemperatur schnell ab, sodass eine Schwermetallverflüchtigung nicht mehr möglich ist. Eine weitere Erklärung bietet die Resublimation oder Kondensation bereits gebildeter Schwermetallchloride. Die Ascheproben mussten aufgrund der nassen Staubabscheidung der Versuchsanlage durch eine separate Probenextraktion entnommen werden. Diese erfolgte am Abgaskanal in einem Temperaturbereich von 450-500 °C. Die Ascheabscheidung erfolgte in einem Zyklon, welcher auf eine Temperatur von 350 °C beheizt wurde. In diesem Temperaturbereich werden die Schmelz- und Siedepunkte der meisten Schwermetallverbindungen, insbesondere auch die der Chloride, unterschritten (vgl. Tabelle 3.2). Zur besseren Einschätzung der Übertragbarkeit der im Labormaßstab erzielten Erkenntnisse zur Schwermetallreduktion ist daher eine Optimierung der Versuchsdurchführung im großtechnischen Maßstab erforderlich. Eine gute Durchmischung der Additive mit dem Klärschlamm muss sichergestellt werden. Zudem ist eine Probenextraktion vor Durchströmung des Wärmeübertragers erforderlich, um Resublimations- und Kondensationseinflüsse ausschließen zu können.

Die Durchführung von Phosphorlöslichkeitsuntersuchungen diene der Beurteilung möglicher Auswirkungen der additivgestützten thermochemischen Klärschlammbehandlung auf die Verfügbarkeit des in die Aschen überführten Phosphors. Für eine tatsächliche Beurteilung der Düngewirksamkeit bieten solche Tests allerdings nur grobe Hinweise, da die Nährstoffaufnahme von Pflanzen komplex ist und von vielen weiteren Faktoren abhängt. Auffallend sind gegenüber publizierten Untersuchungen mit Klärschlamm-Asche als Einsatzstoff die deutlich geringeren Löslichkeiten in Neutral-Ammoniumcitrat. Allerdings lag in diesen publizierten Untersuchungen bereits für Asche aus der Behandlung ohne Additive eine deutlich höhere Löslichkeit vor [70, S. 2000]. Da Einflüsse der Klärschlamm- und Klärschlamm-Aschezusammensetzung wahrscheinlich sind, sollten Validierungsuntersuchungen zur Bestimmung der Phosphorlöslichkeiten mit weiteren Klärschlamm-Aschen durchgeführt werden. Weiterhin ist die Bewertung der Düngewirksamkeit abschließend nur durch Durchführung von Pflanzversuchen in Topf- und Feldversuchen möglich. Da diese allerdings mit einem hohen Aufwand verbunden sind, war die Durchführung im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Die durchgeführten thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen mit der Software FactSage dienten primär der Diskussion der experimentell ermittelten Ergebnisse. Die Durchführung dieser Berechnungen ermöglicht sowohl eine Vergleichsgrundlage für thermogravimetrische Analysen und gibt Aufschluss über mögliche, ablaufende Reaktionen. Weiterhin werden die Zusammensetzung von Gas- und Feststoffphasen in Abhängigkeit der Zusammensetzungen im Input sowie der Prozessparameter Druck und Temperatur berechnet. Da bei dieser Berechnungsmethodik insbesondere die Reaktionskinetik nicht berücksichtigt wird, sind die Ergebnisse nur begrenzt auf

---

experimentell ermittelte Daten übertragbar. Nichtsdestotrotz bietet die Durchführung thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen mehr Möglichkeiten als sie im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurde. Durch Anpassung der Inputdaten, z. B. auf Basis von Analysen zur Bestimmung von Elementverbindungen in Klärschlamm, ist eine bessere Vergleichbarkeit mit praktischen Untersuchungen zu erwarten. Dadurch lässt sich der experimentelle Untersuchungsumfang in zukünftigen Arbeiten einschränken, indem eine Parametereinschränkung auf Basis vorgeschalteter Berechnungen erfolgt.

## 7 Integrationskonzept und Herausforderungen

Die Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche ermöglicht höhere Rückgewinnungsraten gegenüber Verfahren, die direkt auf der Kläranlage umgesetzt werden. Dies ist insbesondere auf die steigende Phosphorkonzentration im zu behandelnden Stoffstrom zurückzuführen. Entsprechend befinden sich zur Einhaltung der ab 2029 obligatorischen Phosphorrückgewinnung in Deutschland aktuell eine Vielzahl neu zu errichtender Klärschlammverbrennungsanlagen in Planung bzw. Umsetzung. Im überwiegenden Teil der Projekte ist eine stationäre Wirbelschicht als Verbrennungsverfahren vorgesehen, welche eine autotherme Klärschlammbehandlung ermöglicht. Durch die Integration des Phosphor-Recyclings in die Klärschlammverbrennung entfielen einerseits eine zusätzliche Nachbehandlung der anfallenden Aschen, woraus ein niedrigerer Energiebedarf und potenziell eine bessere Wirtschaftlichkeit im Vergleich zu anderen Verfahren, die Phosphor aus Klärschlammasche zurückgewinnen, folgt. Andererseits bestehen auf Basis der bisherigen Untersuchungen noch offene technische Herausforderungen, die bei der Integration eines additivgestützten thermochemischen Phosphor-Recyclings in die Klärschlammverbrennung zwingend zu berücksichtigen sind.

### 7.1 Technische Umsetzung eines integrierten Phosphor-Recyclings in die Klärschlammverbrennung

Ein technisches Umsetzungskonzept wird im Folgenden am Beispiel einer Anlage zur Behandlung von 25.000 Mg Klärschlamm TM jährlich vorgestellt. Zur Ermöglichung einer direkten Vergleichbarkeit mit einer klassischen Klärschlammverbrennung erfolgt die Konzeptionierung zur Integration des thermochemischen Phosphor-Recyclings an einer neu geplanten Anlage („grüne Wiese“). Insbesondere die zusätzlich erforderlichen Anlagenkomponenten und Unterschiede gegenüber einer Klärschlammverbrennungsanlage nach Stand der Technik stehen in der Betrachtung im Vordergrund (vgl. Kapitel 2.4.2). Bei einer angenommenen jährlichen Anlagenverfügbarkeit von 8.000 h/a resultiert ein Klärschlammumsatz von 3,125 Mg<sub>TM</sub>/h. Die Klärschlammzusammensetzung bildet für die Auslegung des Konzeptes eine wichtige Grundlage. Anhand der Schwermetallgehalte erfolgt die Bewertung, ob durch die thermochemische Klärschlammbehandlung unter Additiveinsatz eine Asche hergestellt werden kann, für die eine Einhaltung der Grenzwerte der DüMV möglich ist. Für einen Referenzklärschlamm wurde eine mittlere Zusammensetzung der in dieser Arbeit analysierten Klärschlämme (siehe Tabelle A.3) verwendet. Mithilfe der berechneten Transferkoeffizienten in Kapitel 5.1.2 ist eine theoretische Abschätzung der Aschezusammensetzung nach klassischer Verbrennung für diesen Referenzklärschlamm möglich. Die berechneten Elementgehalte, die hinsichtlich der Einhaltung der Grenzwerte der DüMV kritisch sind, sind in Tabelle 7.1 aufgelistet.

Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen zur Schwermetallreduktion und Phosphorrückgewinnung ist weiterhin die Auswahl eines geeigneten Additivs und einer Behandlungstemperatur für die sichere Einhaltung der Grenzwerte zu treffen. Hierbei besteht der Zielkonflikt zwischen einer möglichst hohen Schwermetallreduktion auf der einen sowie einer

weitestgehenden Rückgewinnung des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors und dem Erreichen einer hohen Phosphorverfügbarkeit auf der anderen Seite. Für den kontinuierlichen Anlagenbetrieb ist weiterhin eine möglichst geringe Chlorzugabe anzustreben, um die resultierenden HCl-Emissionen moderat zu halten. Auf Grundlage der Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen sind bei der thermochemischen Behandlung des Referenzklärschlammes nach theoretischer Betrachtung die in Tabelle 7.1 aufgelisteten Elementgehalte erzielbar. Es wurde eine Zugabe von 5 % Chlor bezogen auf die TM des Klärschlammes in Form der Additive  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $NaCl$  und  $KCl$  (mit denen in den eigenen Untersuchungen hinsichtlich der zuvor genannten Kriterien die besten Ergebnisse erzielt wurden) und eine Behandlungstemperatur von  $950\text{ }^\circ\text{C}$  betrachtet. Gegenüber der klassischen Klärschlammverbrennung ohne Additivzugabe sind geringere Blei-, Kupfer- und Zinkgehalte in der Asche möglich. Die Reduktion von Nickel ist auf Basis der vorgestellten Ergebnisse auch durch den Einsatz von Additiven kaum möglich. Bei zu hohen Nickelgehalten im Klärschlamm ist eine Einhaltung des Grenzwertes der DüMV in Höhe von  $80\text{ mg/kg}$  auch für Aschen aus der additivgestützten thermochemischen Behandlung nicht möglich. Die maximale Nickelkonzentration ist unter anderem vom Aschegehalt des Klärschlammes bzw. vom Glühverlust bei der gewählten Behandlungstemperatur abhängig. Bei einem auf den Untersuchungsergebnissen basierenden festen Rückstand (Asche) von 40 % und einer Nickelreduktion von 20 % bei einer Behandlungstemperatur von  $950\text{ }^\circ\text{C}$  liegt die oberste Grenze für den Nickelgehalt im Klärschlamm bei  $40\text{ mg/kg}$ .

Tabelle 7.1: Berechnete Elementgehalte der Klärschlamm-Asche nach thermochemischer Behandlung des Referenzklärschlammes auf Basis der Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen.

Parameter	Einheit	850 °C ohne Additiv	950 °C $MgCl_2$	950 °C $CaCl_2$	950 °C $NaCl$	950 °C $KCl$	Grenzwert AbfklärV	Grenzwert DüMV
Phosphor	[g/kg]	76	70	69	52	68	-	-
Blei	[mg/kg]	137	88	24	12	12	-	150
Nickel	[mg/kg]	75	76	69	75	72	-	80
Kupfer	[mg/kg]	786	731	617	235	49	900	-
Zink	[mg/kg]	3.212	2.452	1.243	1.112	1.831	(4.000)	5.000

Mit der Anhebung der Verbrennungstemperatur von  $850\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $950\text{ }^\circ\text{C}$  ist ohne Additivzugabe eine geringere Überführung des Phosphors in die Klärschlamm-Asche verbunden, allerdings wirkt der Einsatz der Additive diesem Effekt entgegen. Durch die Temperaturerhöhung wird je nach Additiv die Reduktion der Schwermetalle weiter gesteigert. Die Untersuchungen zum Ascheschmelzverhalten haben gezeigt, dass eine Temperaturanhebung auf  $950\text{ }^\circ\text{C}$  ohne negative Auswirkungen auf das Agglomerationsverhalten möglich ist. Die Zugabe der betrachteten Additive hat sich nicht negativ, also absenkend, auf den Sinterbeginn der Aschen ausgewirkt. Eine noch weitere Anhebung der Behandlungstemperatur auf  $1.050\text{ }^\circ\text{C}$  ist hingegen für eine großtechnische Umsetzung kritisch zu bewerten, da in diesem Temperaturbereich der analytisch ermittelte Sinterbeginn überschritten wird.

Unter Berücksichtigung der in Tabelle 7.1 theoretisch ermittelten Elementgehalte bietet der Einsatz des Additivs  $KCl$  gegenüber von  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$  und  $NaCl$  die meisten Vorteile. Insbesondere die Schwermetalle Blei und Kupfer werden weitestgehend reduziert. Zwar ist durch den Einsatz von  $NaCl$  zusätzlich eine weitergehende Reduktion des Elements Zink möglich, allerdings geht dies auch mit

einer höheren Abnahme des Phosphorgehaltes sowie einer geringeren Reduktion von Kupfer einher. Zudem wurden in den durchgeführten Löslichkeitsuntersuchungen für KCl die höchsten Phosphorlöslichkeiten in zweiprozentiger Zitronensäure ermittelt. Bei Zugabe von KCl erfolgt weiterhin eine Anreicherung der Asche mit dem Nährstoff Kalium, sodass sich der Einsatz der erzeugten Aschen als Mehrnährstoffdünger anbietet. Allerdings wurden die nach aktuell geltender DüMV geforderten Mindestgehalte der Löslichkeit weder für Phosphat noch für Kaliumoxid erreicht (vgl. Kapitel 2.3.2). Die tatsächliche Düngewirksamkeit bzw. Pflanzenverfügbarkeit muss daher zunächst in Pflanzversuchen überprüft werden. Die Erhöhung der Löslichkeit in zweiprozentiger Zitronensäure lässt eine Verbesserung der Verfügbarkeit in sauren Böden vermuten. Eine Diskussion zur Wirtschaftlichkeit unter Berücksichtigung verschiedener Additive und möglicher Erlöse für die erzeugten Aschen erfolgt in Kapitel 7.2.

### 7.1.1 Anlagenkonzept

Eine schematische Darstellung einer Klärschlammverbrennungsanlage mit stationärer Wirbelschichttechnik und integriertem additivgestützten thermochemischen Phosphor-Recycling ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Die wesentlichen Prozessschritte des Verfahrens sind die Additivzugabe zum entwässerten Klärschlamm, die Klärschlamm-trocknung, die thermochemische Klärschlammbehandlung in einer stationären Wirbelschicht, die Ascheabtrennung, die Wärmeübertragung an einen Wasser-Dampf-Kreislauf und die weitergehende Abgasreinigung.

Die Zugabe der Additive erfolgt zum entwässerten Klärschlamm, also vor der Trocknung und der Zuführung in die stationäre Wirbelschicht. Dadurch soll eine möglichst gute Durchmischung erzielt werden. Zur besseren Dosierung bietet sich die Additivzugabe in wassergelöster Form an. Zur direkten Förderung der Additivilösung aus einem Tank zum Klärschlamm während der Zuführung in den Trockner durch Förderschnecken bietet sich der Einsatz einer Membrandosierpumpe an. Alternativ wäre die Zugabe mittels Feststoffdosierer in Pulverform ebenfalls möglich. Für eine gute Durchmischung von Klärschlamm und Additiv ist in diesem Fall der zusätzliche Einsatz eines Mischers empfehlenswert.

Die Klärschlammverbrennung in einer stationären Wirbelschicht ist ab Heizwerten von ca. 4,5 MJ/kg möglich, wofür eine Teiltrocknung auf TR-Gehalte von 40-55 % in der Regel ausreichend ist (vgl. Kapitel 2.4.2). Für den betrachteten Referenzklärschlamm wird rechnerisch ein Heizwert von 4,5 MJ/kg bei einem TR-Gehalt von 49 % erreicht. Unter Berücksichtigung des zudosierten KCl ist ein höherer TR-Gehalt von 53 % für einen Heizwert von 4,5 MJ/kg erforderlich. Zur Teiltrocknung von Klärschlamm in einer Vorschaltanlage vor der Klärschlammverbrennung bietet sich der Einsatz von Kontakt-trocknern im Hochtemperaturbereich, insbesondere von Scheiben- oder Dünnschicht-trocknern, an [40, S. 65]. Die zur Trocknung benötigte Wärme wird über Prozessdampf aus der Klärschlammverbrennung bereitgestellt [40, S. 23]. In Dünnschicht-trocknern ist durch eine kontinuierliche Durchmischung und Zerschlagung von Agglomeraten ein Durchfahren der Leimphase (vgl. Kapitel 2.4.2) möglich [40, S. 38]. Dafür ist beim Einsatz von Scheibentrocknern in der Regel die Rückmischung von getrocknetem Klärschlamm mit entwässertem Klärschlamm vor der Trocknung erforderlich [40, S. 34]. Eine solche

Rückmischanlage bietet sich als Zugabestelle für die Additive an. Beide Trocknerverfahren bieten durch die im Prozess stattfindende Durchmischung Vorteile hinsichtlich der weiteren Vermischung zugegebener Additive mit dem Klärschlamm, z. B. gegenüber dem Einsatz eines Bandtrockners. Die erhöhte Anwesenheit von Chlor durch die Additivzugabe resultiert in einer erhöhten Korrosionsbeanspruchung gegenüber der standardmäßigen Trocknung von Klärschlamm ohne Additivzugabe. Dies ist bei der Auslegung der Trockner, insbesondere der Materialauswahl, zwingend zu berücksichtigen. Bei Integration des Verfahrens in eine Bestandsanlage ist mit einem erhöhten Wartungsaufwand zu rechnen, wenn die Materialien nicht korrosionsbeständig sind, was in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung in Kapitel 7.2 berücksichtigt wird.

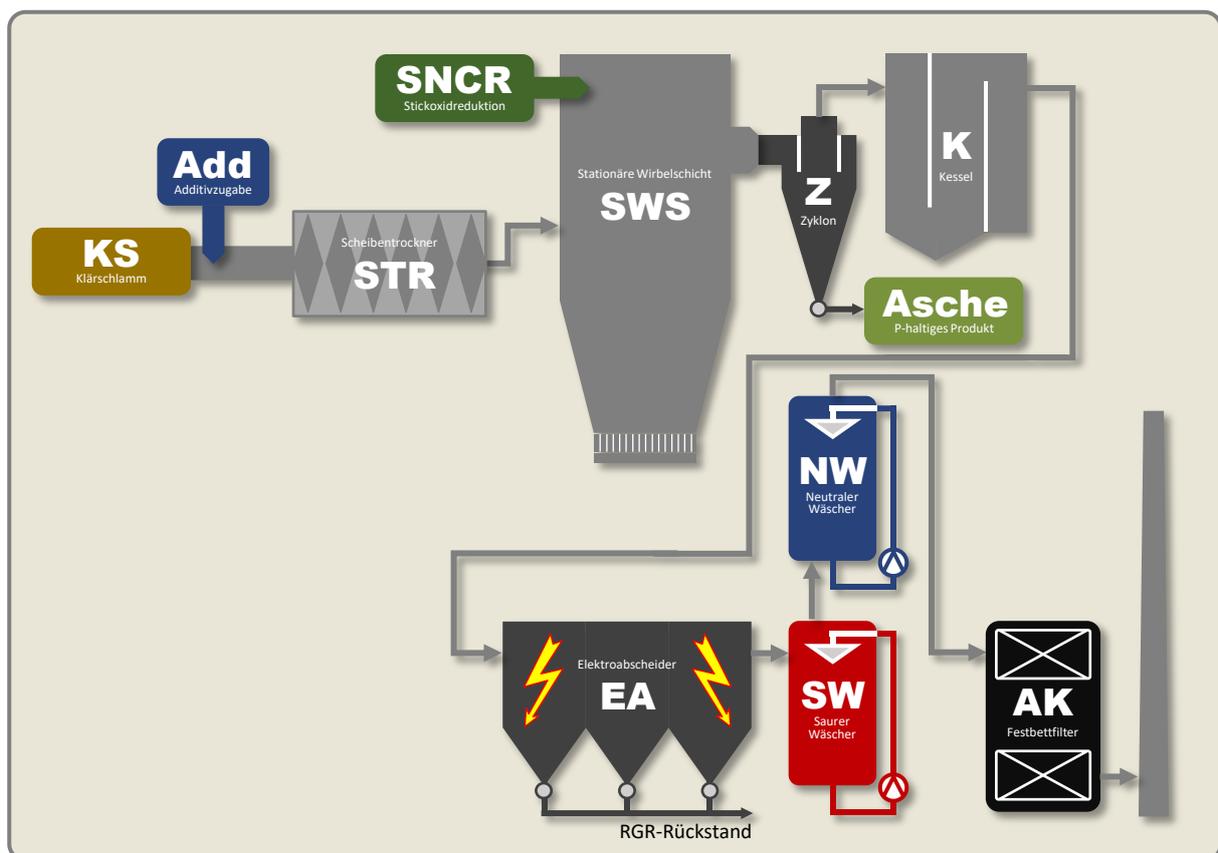


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung einer Klärschlammverbrennungsanlage mit integriertem additivgestütztem thermochemischen Phosphor-Recycling.

Der getrocknete Klärschlamm wird mittels Förderschnecken direkt oder über ein Zwischenlager in die stationäre Wirbelschicht zur thermochemischen Behandlung gefördert. In der Verbrennungszone wird eine im Vergleich zur klassischen Klärschlammverbrennung erhöhte Temperatur von 950 °C eingestellt. Dies gilt sowohl für die Temperatur im Wirbelbett zur gezielten Verflüchtigung der im Klärschlamm enthaltenen Schwermetalle als auch nach der letzten Luftzuführung in der Nachverbrennungszone. Eine sichere Einhaltung der in der 17. BImSchV geforderten Mindesttemperatur von 850 °C für zwei Sekunden nach der letzten Luftzuführung ist somit sicher gewährleistet (vgl. Kapitel 2.3.3) [35, S. 8]. Üblicherweise werden bei der Klärschlammverbrennung insbesondere im Wirbelbett niedrigere Temperaturen zur Vermeidung von Versinterungen und der Bildung von Agglomerationen eingestellt. Für den betrachteten Klärschlamm wird anhand der

durchgeführten Untersuchungen zum Ascheschmelzverhalten auch bei Zugabe von KCl mit einer Additivkonzentration von 5 % keine kritische Annäherung der Sintertemperatur angenommen. Da die Temperatur des Sinterbeginns erheblich von der Zusammensetzung des Klärschlammes abhängt, ist dies für jeden Klärschlamm individuell und wiederholend während des Anlagenbetriebs zu prüfen. Durch Bildung von Agglomerationen und Versinterungen besteht die Gefahr von Betriebsproblemen bis hin zur Defluidisierung der stationären Wirbelschicht.

Weiterhin resultiert die Anhebung der Verbrennungstemperatur einerseits in einer gesteigerten Bildung von Stickoxidemissionen, welche zur Einhaltung der geforderten Grenzwerte zwingend gemindert werden müssen. Andererseits bietet eine höhere Verbrennungstemperatur auch emissionstechnische Vorteile, z. B. durch die primärseitige Minderung von Lachgasemissionen. Die Minderung der Stickoxide erfolgt einerseits in der stationären Wirbelschicht bereits durch Primärmaßnahmen in Form einer gestuften Verbrennung. Bei moderaten Verbrennungstemperaturen in der klassischen Klärschlammverbrennung sind die Primärmaßnahmen zur Stickoxidsminderung zur Einhaltung der Grenzwerte der 17. BImSchV teilweise ausreichend. Für die geplante Anlage mit einer Feuerungswärmeleistung von ca. 8 MW gilt nach aktuell geltender 17. BImSchV ein Grenzwert von  $200 \text{ mg/m}^3_{\text{i.N.}}$  für Stickoxide [35, S. 11]. Durch Anhebung der Verbrennungstemperatur auf  $950 \text{ °C}$  wird zusätzlich der Einsatz eines SNCR-Verfahrens erforderlich. Die Eindüsung von Ammoniaklösung oder alternativ Harnstofflösung im SNCR-Verfahren erfolgt in der Nachverbrennungszone der stationären Wirbelschicht, wodurch eine sichere Einhaltung des Grenzwertes möglich ist. Im vorliegenden Konzept ist die Verwendung von Ammoniaklösung vorgesehen, da bei der Verbrennungstemperatur von  $950 \text{ °C}$  höhere Minderungsraten erzielbar sind als bei Einsatz von Harnstoff [165, S. 936]. Abweichend davon wäre in einem Alternativkonzept auch der Einsatz der im Trocknungsprozess anfallenden Brüden als Reduktionsmittel möglich, da diese ebenfalls Ammoniak enthalten [166, S. 631]. In diesem Fall wäre jedoch zunächst eine detaillierte Untersuchung der erforderlichen und realisierbaren Stickoxidsminderung erforderlich. Bei Einsatz aller genannten Reduktionsmittel ist zusätzlich die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte für Ammoniak in Höhe von  $10 \text{ mg/m}^3_{\text{i.N.}}$  erforderlich [35, S. 9–11].

Die Klärschlamm-Asche wird aus der stationären Wirbelschicht gemeinsam mit dem Rauchgas ausgetragen. Abweichend zur klassischen Klärschlammverbrennung ist im vorgeschlagenen Konzept vor dem Durchströmen der Wärmeübertrager zunächst die Abscheidung von Klärschlamm-Asche im Hochtemperaturbereich vorgesehen. Die Abscheidung mittels feuerfest ausgemauertem Heißgaszyklon erfolgt bei einer Temperatur von ca.  $950 \text{ °C}$ . Dadurch wird die Kondensation und Resublimation in die Gasphase überführter Schwermetallverbindungen an Aschepartikeln verhindert. Da Klärschlamm-Asche im Vergleich zu Stäuben aus anderen Verbrennungsanlagen deutlich gröber ist, sind auch mit Zyklonen hohe Abscheidegrade erzielbar. Der mittlere Partikeldurchmesser von Klärschlamm-Aschen aus stationären Wirbelschichtverbrennungsanlagen beträgt ca.  $100\text{--}140 \text{ }\mu\text{m}$  [167, S. 82–83]. In diesem Korngrößenbereich sind mittels Zyklon Abscheidegrade von bis zu 99 % erreichbar [168, S. 27; 169, S. 462]. Um die Baugröße eines dafür erforderlichen Zyklons zu verringern und gleichzeitig bei gleichem Druckverlust die Abscheideeffizienz weiter zu verbessern, bietet sich der Einsatz eines Multizyklons an [169, S. 463]. Dieser besteht aus mehreren parallelen Zyklonzellen innerhalb eines gemeinsamen Gehäuses mit einem gemeinsamen Aschesammelbehälter [169, S. 463].

Nach Abkühlung der Klärschlammasche mittels Kühlschnecken wird die Asche in einem Silo zwischengelagert und steht je nach Einsatzzweck für die Weiterverarbeitung bzw. -verwertung zur Verfügung. Für den direkten Einsatz der Asche als Düngemittel ist eine nachgeschaltete Granulierung zur Einhaltung der gemäß DüMV geforderten Siebdurchgänge erforderlich [32, S. 71]. Weiterhin ist der Einsatz als Zuschlagsstoff bei der Düngemittelmischung oder eine weitergehende Nachbehandlung, z. B. zur Herstellung von Phosphorsäure, denkbar. In allen genannten Fällen bietet die additivgestützte Vorbehandlung durch Reduktion der Schwermetallgehalte und Verbesserung der Phosphorverfügbarkeit mögliche Vorteile, welche in Kapitel 7.3 näher betrachtet werden.

Das heiße Rauchgas wird anschließend in den Kessel geleitet, um die enthaltene Energie auf einen Wasser-Dampf-Kreislauf zu übertragen. Das Rauchgas wird durch die Wärmeübertragung von ca. 950 °C auf 180 °C abgekühlt. Über einen Dampfturbinenprozess mit angeschlossenem Generator ist einerseits die Umwandlung in elektrische Energie möglich. Andererseits wird ein Großteil der bei der Klärschlammverbrennung freigesetzten Energie für den Trocknungsprozess des entwässerten Klärschlammes benötigt. Dazu wird der Prozessdampf dem Scheiben- oder Dünnschichttrockner im Temperaturbereich von 150-250 °C zugeführt. Gegenüber der klassischen Klärschlammverbrennung sind bei der Auslegung des Kessels die erhöhten Chlorgehalte im Rauchgas zu berücksichtigen. In Verbrennungsanlagen sind insbesondere die Wärmeübertragungsrohre von Hochtemperaturkorrosion betroffen [170, S. 4]. Prinzipiell erhöhen die Gegenwart von Gaskomponenten wie HCl und SO<sub>2</sub> sowie schmelzflüssiger chlor- und schwermetallhaltiger Partikel die Korrosionsneigung metallischer Werkstoffe [171, S. 10; 172, S. 2]. Zudem wirken sich zunehmende Rauchgas- und Rohrwandtemperaturen sowie Strömungsgeschwindigkeiten erhöhend auf die Korrosionsgefahr aus [171, S. 21]. Während durch die vorgeschaltete Ascheabtrennung im Heißgaszyklon die Gefahr partikulärer Ablagerungen bereits vermindert wird, verbleibt der Großteil des zugesetzten Chlors in der Gasphase in Form von HCl und Schwermetallchloriden. Auch feinkörnige Flugaschepartikel passieren den Zyklon und gelangen in den Kessel, in dem zusätzlich durch Absinken der Temperatur weitere Gasbestandteile zu Aerosolen kondensieren bzw. resublimieren. Zur Vermeidung einer erhöhten Korrosionsgefahr bietet sich einerseits die Begrenzung auf Dampfparameter von 400 °C und 40 bar an [43, S. 23]. Andererseits ist die Verwendung von Sonderstählen oder weitergehender Schutzmaßnahmen wie das Auftragen spezieller Schutzschichten möglich [170, S. 22–24]. Bei der Integration des Verfahrens in eine Bestandsanlage ist wie im Fall der Trocknung aufgrund des zusätzlichen Chloreintrages von einem erhöhten Wartungsbedarf gegenüber der klassischen Klärschlammverbrennung auszugehen (siehe Kapitel 7.2).

Nach dem Kessel strömt das Rauchgas in die Abgasreinigung. Der Großteil der Aschepartikel wird bereits direkt nach der Verbrennung im Heißgaszyklon abgeschieden, sodass bei Eintritt in die Abgasreinigung der Staubgehalt gegenüber klassischen Klärschlammverbrennungsanlagen geringer ist, aber dennoch eine weitergehende Staubabscheidung zur Einhaltung der Emissionsgrenzwerte erforderlich ist. Für die Auslegung geeigneter Verfahren für die weitere Abgasreinigung ist die Kenntnis über die Rauchgaszusammensetzung bzw. der zu erwartenden Schadgaskonzentrationen erforderlich. Die mittels Verbrennungsrechnung abgeschätzte Rauchgaszusammensetzung bei Eintritt in die Abgasreinigung ist in Tabelle 7.2 für den Betrieb ohne Additivzugabe sowie unter Zugabe von 5 % Chlor

(hier in Form von KCl) bezogen auf die TM des Klärschlamm angegeben. Für die Berechnung des Staubgehaltes nach Vorabscheidung im Zyklon wurde für diesen ein Abscheidegrad in Höhe von 99 % angenommen. Die Werte für HCl und SO<sub>2</sub> wurden unter der Annahme einer vollständigen Überführung dieser Elemente in die Gasphase als HCl und SO<sub>2</sub> angenommen. Sie stellen also die maximalen Schadgaskonzentrationen der beiden Komponenten dar, für welche die Minderung der Abgasreinigung ausgelegt sein muss. Weiterhin sind die in die Gasphase überführten Schwermetalle Quecksilber, Blei, Nickel, Kupfer und Zink dargestellt. Für Quecksilber wurde eine vollständige Überführung in die Gasphase angenommen. Für Blei, Nickel, Kupfer und Zink wurden die experimentell ermittelten Reduktionsraten bzw. Transferkoeffizienten in die Gasphase berücksichtigt. Zudem sind die Grenzwerte der Tagesmittelwerte der 17. BImSchV zum Vergleich angegeben.

Aufgrund des trotz des vorgeschalteten Zyklons hohen Staubgehaltes im Rauchgas ist vor der weiteren Abgasreinigung eine zusätzliche Staubabscheidung erforderlich. Mit dieser ist auch die Abscheidung feinkörniger (< 10 µm) Staubpartikel sicherzustellen, welche im Zyklon nur unzureichend abgeschieden werden. Dazu wird ein elektrostatischer Abscheider eingesetzt, mit dem auch für kleine Korngrößen (5 µm) Abscheidegrade von über 99 % erreicht werden [168, S. 27]. Ohne Vorabscheidung in einem Zyklon, also bei der klassischen Klärschlammverbrennung, beträgt der Staubgehalt des Rauchgases bei Eintritt in den elektrostatischen Abscheider 61 g/m<sup>3</sup><sub>i.N.,tr.</sub> (11 % Bezugssauerstoffgehalt).

Tabelle 7.2: Berechnete Rauchgaszusammensetzung nach Kessel und vor der Abgasreinigung unter Angabe der Grenzwerte der 17. BImSchV. Alle Werte sind auf den Normzustand, trockenes Abgas und einen Sauerstoffgehalt von 11 % bezogen.

Parameter	Einheit	ohne Additiv	mit 5 % KCl	Grenzwert
Staub (nach Kessel)	mg/m <sup>3</sup>	616	693	10
HCl	mg/m <sup>3</sup>	144	7.302	10
SO <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup>	2.792	2.775	50
Hg	mg/m <sup>3</sup>	0,07	0,07	0,03
Σ Pb, Ni, Cu, Zn	mg/m <sup>3</sup>	30	142	-

Der nächste Schritt der Abgasreinigung ist die Minderung der Schadgaskomponenten HCl und SO<sub>2</sub>. Im Vergleich zur Klärschlammverbrennung ohne Additivzugabe verändert sich das HCl-/SO<sub>2</sub>-Verhältnis von < 0,1 auf 2,6. Aufgrund der als sehr hoch einzuschätzenden HCl- und SO<sub>2</sub>-Emissionen bietet sich der Einsatz einer nassen Abgasreinigung an, mit welcher hohe Abscheideleistungen erreicht werden und somit eine sichere Unterschreitung der Emissionsgrenzwerte sichergestellt wird. Dazu wird ein zweistufiger Wäscher eingesetzt. In der ersten Stufe, dem sauren Wäscher erfolgt die Sättigung des Rauchgases durch Zugabe von Wasser sowie die Absorption von HCl. Weiterhin werden HF, welches bei der Klärschlammverbrennung eine untergeordnete Rolle spielt, sowie teilweise Schwermetallverbindungen (z. B. Chloride) in dieser Waschstufe absorbiert. Durch die Bildung von Säuren, insbesondere HCl, sinkt der pH-Wert in dieser Stufe ab. Das Optimum für die Absorption von HCl liegt in einem pH-Wertebereich von 0,5–1,5 (Saurer Wäscher) [173, S. 254]. Da SO<sub>2</sub> bei niedrigen pH-Werten nur unzureichend absorbiert wird, erfolgt die apparative Trennung in zwei Stufen. In der zweiten Stufe wird unter Zugabe eines Neutralisationsmittels, z. B. Natronlauge, das SO<sub>2</sub> absorbiert. Zur überwiegenden Bildung von Natriumsulfat liegt der optimale pH-Wert für den Betrieb der zweiten

Wäscherstufe im Bereich 5–7 (Neutraler Wäscher) [173, S. 256]. Die Abwässer der beiden Reinigungsstufen werden als Teilstrom aus den Kreisläufen getrennt abgezogen und einer Abwasserbehandlung zugeführt. Durch die Aufbereitung des Waschwassers aus der HCl-Abscheidung ist eine Rückgewinnung von Chlor möglich, welches unter Einsatz von Natronlauge oder Kalkmilch als Neutralisationsmittel überwiegend als Natriumchlorid oder Calciumchlorid anfällt [174, S. 207]. Die Verwendung dieser Salze als Additiv im Prozess bietet sich an, um einen Teil des vorgesehenen KCl zu ersetzen und somit den Betriebsmittelbedarf sowie die Betriebsmittelkosten zu senken. Um eine Anreicherung von Schwermetallen im Prozess zu vermeiden, ist zuvor eine Abscheidung der im Waschwasser enthaltenen Schwermetalle erforderlich. Diese erfolgt durch Neutralisation des Waschwassers und anschließender Fällung der Schwermetalle unter Einsatz geeigneter Fällmittel [174, S. 205]. Auch eine Rückgewinnung des Natriumsulfats aus der zweiten Wäscherstufe bietet sich an, um als Additiv bei der thermochemischen Behandlung direkt eingesetzt zu werden. Wirtschaftliche Vor- und Nachteile der Rückgewinnungsmöglichkeiten werden in Kapitel 7.2 diskutiert. Für die klassische Klärschlammverbrennung ohne Einsatz von Additiven wird dieses Konzept ebenfalls angewandt. Aufgrund der deutlich geringeren HCl-Emissionen ist alternativ auch eine trockene Rauchgasreinigung möglich, in welcher Natriumhydrogencarbonat zur Trockensorption von  $\text{SO}_2$  eingesetzt wird (siehe Kapitel 2.4.3). Eine schematische Darstellung dieses alternativen Anlagenkonzepts für die klassische Klärschlammverbrennung ist in Abbildung A.20 aufgeführt.

Als letzte Stufe der Abgasreinigung vor dem Kamin wird ein Festbettadsorber mit Aktivkohle als Adsorptionsmittel zur Abscheidung der im Rauchgas verbliebenen Schwermetalle und organischen Schadstoffe eingesetzt. Alternativ ist auch der Einsatz von Herdofenkoks als Adsorptionsmittel möglich. Mit einem Festbettadsorber sind im Vergleich zu Flugstromverfahren höhere Abscheideleistungen erreichbar. Vor dem Hintergrund der im Vergleich zur klassischen Klärschlammverbrennung deutlich höheren Schwermetallgehalte im Rauchgas der konzeptionierten Anlage bietet sich der Einsatz dieses Verfahrens daher an. Die bei der thermochemischen Behandlung gebildeten Schwermetallchloride, wie z. B.  $\text{CuCl}_2$ , können im abkühlenden Rauchgas zudem eine gesteigerte Bildung von Dioxinen durch De-Novo-Synthese zur Folge haben [43, S. 31]. Der Einsatz des Festbettadsorbers bietet sich insbesondere zur sicheren Abscheidung der organischen Schadstoffe an. Insgesamt ist mithilfe des vorgeschlagenen Rauchgasreinigungskonzeptes von einer sicheren Unterschreitung aller Emissionsgrenzwerte auszugehen. Für die klassische Klärschlammverbrennung ist hingegen auch in Flugstromverfahren von einer sicheren Abscheidung der im Rauchgas enthaltenen Schwermetalle und organischen Schadstoffe auszugehen (vgl. Kapitel 2.4.3). Daher ist im vorgeschlagenen Alternativkonzept nach Abbildung A.20 der Einsatz eines Gemischs aus Natriumhydrogencarbonat und Aktivkohle vorgesehen. Die Abscheidung der Feststoffpartikel erfolgt anschließend an einem zusätzlichen Gewebefilter, bevor das gereinigte Abgas durch den Kamin in die Umwelt geleitet wird. Für die klassische Klärschlammverbrennung ohne Additivzugabe ist auch mit diesem Konzept von einer sicheren Unterschreitung aller Emissionsgrenzwerte nach derzeit geltender 17. BImSchV auszugehen.

### 7.1.2 Massen- und Energiebilanz

Die Massen- und Energiebilanz für das vorgestellte Anlagenkonzept ist in Abbildung 7.2 dargestellt. In der Bilanzierung sind die Prozessschritte der Additivzugabe, der Klärschlamm-trocknung, der thermochemischen Behandlung in der stationären Wirbelschicht sowie der Abgasreinigung enthalten. Gemäß der Anlagenauslegung zur Klärschlammbehandlung von 3,125 Mg<sub>TM</sub>/h resultiert ein Massenstrom für entwässerten Klärschlamm von 12,2 Mg/h (vgl. Kapitel 7.1.1). Diesem wird KCl-Lösung zugefügt, sodass eine Additivzugabe in Höhe von 5 % bezogen auf den Chlorgehalt des Additivs und die TM des Klärschlammes erfolgt. Daraus resultiert ein Massenstrom für die KCl-Lösung von 950 kg/h bei einer KCl-Konzentration von 347 kg/m<sup>3</sup>.

Das Klärschlamm-Additiv-Gemisch wird anschließend dem Scheibentrockner zugeführt. Zur Trocknung auf einen TR-Gehalt von 53 % wird Prozessdampf mit einer Wärmeleistung von 5,2 MW benötigt. Dieser wird aus der Klärschlammverbrennung bzw. der Wärmeübertragung im Kessel bereitgestellt. Aus dem Trockner treten in etwa gleichen Massenströmen das getrocknete Klärschlamm-Additiv-Gemisch und Brüden, welche überwiegend aus kondensiertem Wasserdampf aus der Schlamm-trocknung bestehen, aus. Die bei der Kondensation der Brüden zurückgewonnene Wärme wird direkt im Trocknungsprozess zur Vorheizung des Schlammes genutzt. Der verbleibende Wärmestrom von ca. 1,3 MW, der mit den flüssigen Brüden aus dem Trockner ausgetragen wird, kann z. B. zu Heizzwecken genutzt werden. Die flüssigen Brüden müssen anschließend einer Abwasserbehandlung zugeführt werden, wobei insbesondere die Belastung mit oxidierbaren Bestandteilen vor Einleitung in eine Kläranlage zu berücksichtigen ist [40, S. 84].

Nach der Trocknung wird das Klärschlamm-Additiv-Gemisch zur thermochemischen Behandlung in die stationäre Wirbelschicht eingebracht. Die Feuerungswärmeleistung beträgt 8,1 MW. Unter Zugabe von 17 Mg/h Verbrennungsluft, aufgeteilt auf zwei Stufen, erfolgt die vollständige Oxidation der organischen Bestandteile. In der Nachverbrennungszone der stationären Wirbelschicht werden 20 kg/h 25-prozentige Ammoniaklösung eingedüst, um gebildete Stickoxide zu reduzieren. Bei einer Feuerraumtemperatur von 950 °C am Ort der Eindüsung und einer stöchiometrischen Zugabe des NH<sub>3</sub> bezogen auf im Rauchgas enthaltenes NO ist eine Reduktion der Stickoxide von ca. 60 % erreichbar [173, S. 159]. Aufgrund der zusätzlichen Primärmaßnahmen zur Stickoxidreduktion, wie der gestuften Verbrennung, ist damit eine deutliche Unterschreitung des Grenzwertes der 17. BImSchV von 200 mg/m<sup>3</sup><sub>i.N.</sub> möglich [35, S. 11]. Gleichzeitig ist ein möglicher NH<sub>3</sub> Schlupf zu berücksichtigen. Der Grenzwert für NH<sub>3</sub> der 17. BImSchV beträgt 10 mg/m<sup>3</sup><sub>i.N.</sub> (TMW). Unter der Annahme, dass ca. 10 % des NH<sub>3</sub> als Schlupf in das Rauchgas übergehen resultiert daraus ein Gehalt im Abgas in Höhe von ca. 25 mg/m<sup>3</sup><sub>i.N.</sub>. Durch die Abscheidung von NH<sub>3</sub> in der ersten Wäscherstufe der nassen Abgasreinigung ist eine sichere Einhaltung des Grenzwertes dennoch gewährleistet.

Auf Grundlage des Aschegehalts von 44,1 % des Referenzklärschlammes sowie des zusätzlich eingebrachten Additivs wird nach der Verbrennung im Heißgaszyklon ein Aschemassenstrom von 1,5 Mg/h abgeschieden. Aufgrund der hohen Temperaturen bei der Abscheidung (950 °C) wird mit der Asche ein Wärmestrom von 400 kW ausgetragen. Diese Wärme ist über eine Aschekühlung rückgewinnbar und kann ebenfalls zu Heizzwecken bzw. zur Vorwärmung des Klärschlammes genutzt

werden. Die bei der Verbrennung in das Rauchgas umgewandelte Wärme wird im Kessel auf den Wasser-Dampf-Prozess übertragen. Über den Prozessdampf wird ein Wärmestrom von 6,7 MW abgeführt. Der überwiegende Teil dieses Wärmestroms (80 %) wird zur Klärschlamm-trocknung benötigt. Die restliche Wärme wird mittels Dampfturbine und Generator in elektrische Energie umgewandelt, um die Anlage mit Eigenstrom zu versorgen.

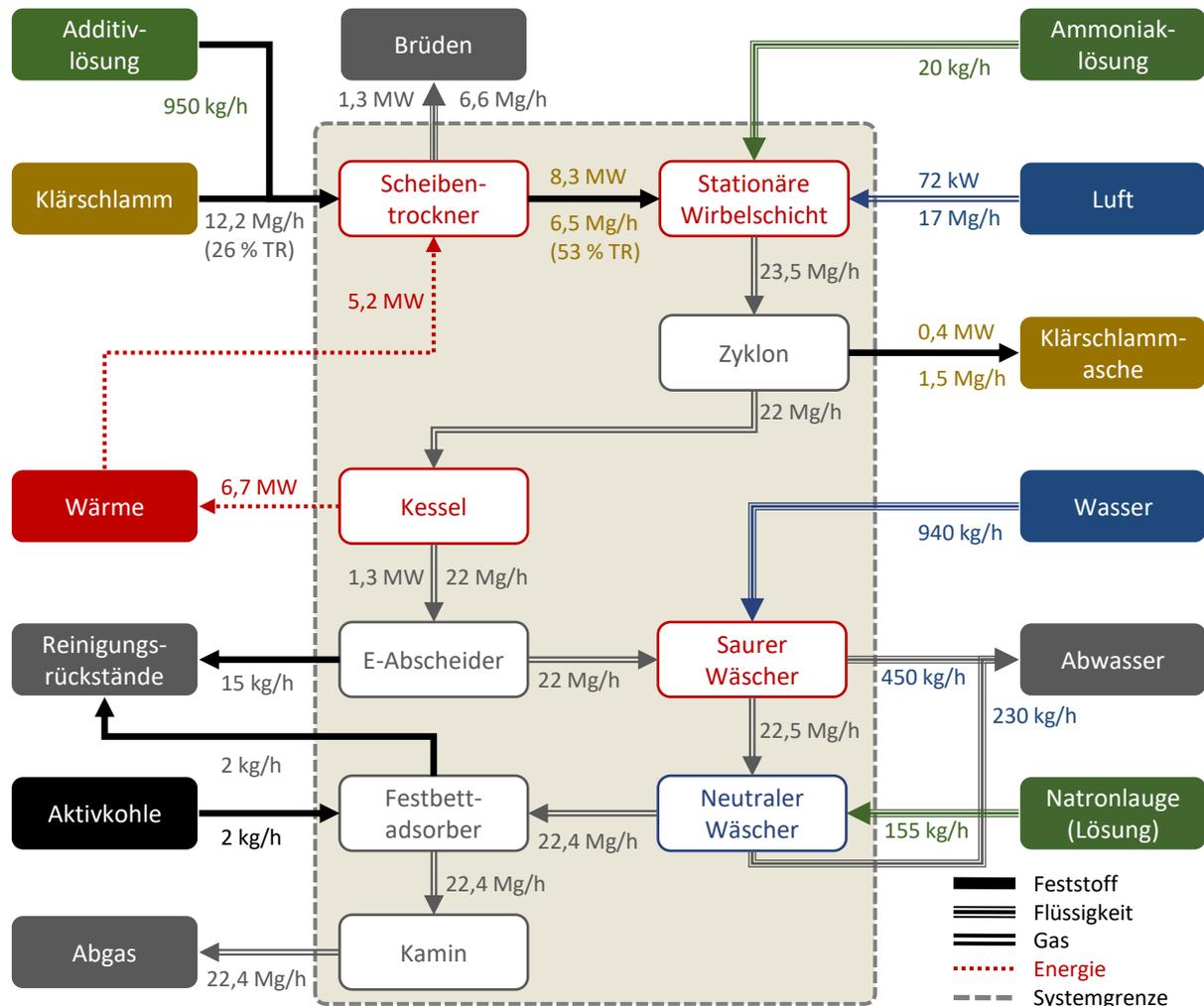


Abbildung 7.2: Massen- und Energiebilanz für das erstellte Anlagenkonzept einer Klärschlammverbrennung mit integriertem additivgestütztem thermochemischen Phosphor-Recycling.

Der Rauchgasmassenstrom in Höhe von 22 Mg/h wird der weitergehenden Abgasreinigung zugeführt. Die Rauchgastemperatur bei Eintritt in den Elektroabscheider beträgt 180 °C. Entsprechend wird mit dem Rauchgas ein Wärmestrom von ca. 1,3 MW aus dem Kessel abgeführt. Im Elektroabscheider wird der Feinstaub mit einem Massenstrom von 15 kg/h aus dem Rauchgas abgeschieden. Anschließend wird das Rauchgas in die erste Stufe der nassen Abgasreinigung geleitet. Durch Zugabe von Wasser wird die Rauchgastemperatur vor dem sauren Wäscher auf ca. 80 °C abgesenkt. Das im Rauchgas enthaltene HCl wird nahezu vollständig im Wasser absorbiert. Zusätzlich werden wasserlösliche Schwermetallverbindungen abgeschieden. Aus der ersten Wäscherstufe wird kontinuierlich ein Teilstrom von 450 kg/h Washwasser ausgeschleust, um den pH-Wert im Reaktor stabil zu halten. Ein Teil des zugegebenen Wassers wird in der ersten Wäscherstufe verdampft und mit dem

Rauchgasstrom in die zweite Wäscherstufe geleitet. In dieser wird hauptsächlich  $\text{SO}_2$  aus dem Rauchgas absorbiert. Dazu wird Natronlauge als 50-prozentige Lösung im stöchiometrischen Verhältnis zum im Rauchgas enthaltenen  $\text{SO}_2$  zugegeben. Aus der zweiten Wäscherstufe wird kontinuierlich Waschwasser mit einem Massenstrom von 230 kg/h ausgeschleust. Das Rauchgas wird anschließend in die letzte Stufe der Abgasreinigung, dem Festbettadsorber, geleitet. Dieser ist mit Herdofenkoks befüllt. Während des Betriebs wird kontinuierlich ein Teil der mit Schadstoffen beladenen Aktivkohle aus dem Behälter ausgeschleust und mit neuem Herdofenkoks nachgefüllt. Für die Befüllung wurde ein auf den Durchsatz der Klärschlamm-trockenmasse bezogener Richtwert von  $1 \text{ kg/Mg}_{\text{TM}}$  gewählt [175, S. 83]. Da ein Großteil der Schwermetalle bereits im Elektroabscheider und der Nasswäsche abgeschieden wird, ist durch die Adsorption der im Rauchgas verbliebenen Schwermetalle und organischen Schadstoffe von einer vernachlässigbar geringen Erhöhung des ausgetragenen Feststoffmassenstroms aus dem Festbettadsorber auszugehen. Dennoch ist der Festbettadsorber unverzichtbarer Bestandteil zur Einhaltung aller Emissionsgrenzwerte und sicheren Schadstoffsenske. Das gereinigte Abgas wird mit einem Massenstrom von 22,4 Mg/h anschließend über einen Kamin in die Umwelt geleitet.

In Tabelle 7.3 sind die im Gesamtprozess ein- und ausgehenden Massenströme für ein Jahr und eine Anlagenbetriebszeit von 8.000 h zusammengefasst. Zusätzlich ist eine Gegenüberstellung zur klassischen Klärschlammverbrennung ohne integriertes Phosphor-Recycling aufgeführt. Neben dem zusätzlichen Additiveintrag bestehen im Wesentlichen folgende Unterschiede zwischen den beiden Bilanzen. Aufgrund der höheren Verbrennungstemperatur bei integriertem Phosphor-Recycling ist eine Reduktion der vermehrt entstehenden Stickoxide erforderlich, wofür der Einsatz von Ammoniakwasser als Reduktionsmittel erforderlich ist. Der geringfügige Unterschied beim eingebrachten Wasser zur Rauchgaskonditionierung resultiert aus der erforderlichen Temperaturabsenkung des Rauchgases vor Eintritt in den Nasswäscher. Beim integrierten Phosphor-Recycling fallen größere Mengen an Brüden an, was auf das zusätzlich durch die Additivzugabe eingebrachte Wasser und dem höheren erforderlichen Trocknungsgrad zur Erreichung des gleichen Heizwertes zu erklären ist. Der höhere Ascheanteil in dieser Variante ist ebenfalls auf die Additivzugabe zurückzuführen. Das höhere Abwasseraufkommen bei integriertem Phosphor-Recycling resultiert aus dem höheren HCl-Gehalt im Abgas und somit einer höheren erforderlichen Austragsmenge zur Kontrolle des pH-Wertes in der ersten Wäscherstufe. Da im Fall der klassischen Klärschlammverbrennung die Klärschlamm-asche vorwiegend am Elektroabscheider aus dem Rauchgasstrom entfernt wird und auf den Zyklon zur Vorabscheidung verzichtet wird, fällt als fester Rauchgasreinigungsrückstand nur die beladene Aktivkohle im Festbettadsorber an. Bei integriertem Phosphor-Recycling fällt zusätzlich der im Elektroabscheider abgetrennte Feinstaubanteil als fester Rauchgasreinigungsrückstand an. Die unterschiedlichen Abgasmassenströme resultieren aus unterschiedlichen Wasserbeladungen.

Tabelle 7.3: Massenbilanz des erstellten Anlagenkonzept mit Gegenüberstellung zur klassischen Klärschlammverbrennung.

Massenstrom	Einheit	Integriertes Phosphor-Recycling	Klassische KS-Verbrennung
Klärschlamm (TM)	Mg/a	25.000	25.000
Additiv (KCl, fest)	Mg/a	2.629	0
<b>Input</b>			
Klärschlamm(-KCl-Gemisch) (OS)	Mg/a	105.213	97.656
Verbrennungsluft	Mg/a	136.344	136.344
Ammoniak (25 %-Lösung)	Mg/a	162	0
Wasser	Mg/a	7.558	7.563
Natronlauge (50 %-Lösung) RGR	Mg/a	1.242	1.242
Natronlauge (50 %-Lösung)	Mg/a	2.693	56
Aktivkohle	Mg/a	25	25
<b>Output</b>			
Brüdenkondensat	Mg/a	53.083	46.636
Klärschlamm-asche	Mg/a	12.281	11.014
RGR-Rückstände (flüssig)	Mg/a	8.138	1.989
RGR-Rückstände (fest)	Mg/a	150	25
Abgas	Mg/a	179.585	183.223

Durch Aufbereitung der ausgeschleusten Wäscherwasser mittels Neutralisation und Fällung sowie Separation der enthaltenen Schwermetalle ist das enthaltene Chlor rückgewinnbar. Neben HCl sind auch Rückstände des KCl im Abgas zu erwarten. Gemäß thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen beträgt der Anteil an KCl bezogen auf HCl und KCl im Abgas 6 %. Unter Annahme einer vollständigen Reaktion des im Waschwasser enthaltenen Chlors mit dem Neutralisationsmittel sind potenziell bis zu 245 kg/h NaCl und 20 kg/h KCl rückgewinnbar. Dafür besteht ein zusätzlicher Bedarf an Natronlauge in Höhe von 336 kg/h. Zur gezielten Fällung einzelner Schwermetalle, wie z. B. Quecksilber, ist zudem der Einsatz zusätzlicher Fällungsmittel erforderlich [174, S. 205; 175, 54-65]. Auch die Rückgewinnung des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aus der zweiten Wäscherstufe bietet sich an, um zum Beispiel als Additiv zur Anreicherung von Natriumphosphatverbindungen oder Schwefel als Nährstoff in der erzeugten Klärschlamm-asche im Prozess eingesetzt zu werden. Auch hierbei ist die Schadstoffsenske für Schwermetalle und andere unerwünschte Schadstoffkomponenten vor einer Rückführung in den Prozess sicherzustellen. Bei weitestgehender Abtrennung der Schadstoffe kann ein Teil des zum Klärschlamm zugegebenen Additivs durch das aufbereitete Abwasser aus den Wäscherstufen, welches unter anderem NaCl, KCl und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  enthält, ersetzt werden. In einem ergänzenden Laborversuch wurden mit einer Mischung aus KCl und NaCl mit einer Konzentration von jeweils 2,5 % (bezogen auf den Chlorgehalt und die TM des Klärschlamm), also einer Chlorkonzentration von 5 %, vergleichbare Reduktionen wie bei ausschließlicher Verwendung von KCl bei gleicher Chlorkonzentration erzielt. Eine Gegenüberstellung der erzielten Reduktionen bei Verwendung einer Mischung aus KCl und NaCl im Vergleich zur Einzeladditivanwendung ist dem Anhang (Abbildung A.21) zu entnehmen.

Die Integration des Phosphor-Recyclings hat auch Auswirkungen auf die Energiebilanz der Klärschlammbehandlung. Die Energiebilanzen für das vorgestellte Anlagenkonzept und eine klassische Klärschlammverbrennung sind in Tabelle 7.4 vereinfacht gegenübergestellt. Die Darstellung beschränkt sich auf die wesentlichen Energieströme innerhalb der Systemgrenze für die Trocknung und Verbrennung des Klärschlammes. Für die Trocknung des Klärschlammes im Fall des integrierten Phosphor-Recyclings besteht aufgrund der größeren zu verdampfenden Wassermengen ein höherer Wärmebedarf. Dieser wird wie bei der klassischen Klärschlammverbrennung vollständig über die bei der Verbrennung freigesetzte Energie abgedeckt. Die überschüssige Energie wird im Kreisprozess zu Strom umgewandelt und wird größtenteils zur Eigenversorgung der Anlage benötigt. Im Fall der klassischen Klärschlammverbrennung stehen jährlich 6.781 MWh mehr Wärme für die Stromerzeugung im Kreisprozess zur Verfügung. Bei integriertem Phosphor-Recycling wird hingegen ein größerer Teil der Energie über die Abwärme der Asche und der Brüden aus dem Prozess ausgetragen. Auch diese Wärmeströme bieten Möglichkeiten zur Weiternutzung. Je nach den örtlichen Gegebenheiten bietet sich z. B. die Einspeisung in ein Wärmenetz an.

Tabelle 7.4: Energiebilanz für Trocknungs- und Verbrennungsprozess im erstellten Anlagenkonzept mit Gegenüberstellung zur klassischen Klärschlammverbrennung.

Wärmestrom	Einheit	Integriertes Phosphor-Recycling	Klassische KS-Verbrennung
<b>Trocknung</b>			
Klärschlamm, entwässert	MWh/a	33.683	32.891
Dampf	MWh/a	41.723	36.656
Klärschlamm, getrocknet	MWh/a	-66.610	-65.618
Brüden	MWh/a	-8.796	-3.929
<b>Verbrennung</b>			
Klärschlamm, getrocknet	MWh/a	66.610	65.618
Verbrennungsluft	MWh/a	579	579
Dampf (Kreisprozess)	MWh/a	-53.264	-54.978
Asche	MWh/a	-3.274	-551
Rauchgas	MWh/a	-10.652	-10.669
Verfügbar für Stromerzeugung	MWh/a	11.541	18.322

## 7.2 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

### 7.2.1 Kapital- und Betriebskosten

Für eine ökonomische Einschätzung des vorgestellten Anlagenkonzepts ist eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung erforderlich. Dazu werden die Kosten auf jährliche Kapital- und Betriebskosten aufgeteilt. Zur Bestimmung der Kapitalkosten wurden zunächst die Kosten für die erforderlichen Investitionen auf Basis von Recherchen und Erfahrungswerten aufgestellt. Die Investitionskosten lassen sich in die Maschinenteknik, Bautechnik, elektrische Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik (EMSR-Technik) sowie Nebenkosten unterteilen. Eine Aufstellung der einzelnen

Investitionskosten für das Anlagenkonzept mit integriertem Phosphor-Recycling ist in Tabelle 7.5 dem einer klassischen Klärschlammverbrennung gegenübergestellt.

Tabelle 7.5: Investitionskosten für das erstellte Anlagenkonzept mit Gegenüberstellung zur klassischen Klärschlammverbrennung.

Position	Einheit	Integriertes Phosphor-Recycling	Klassische KS-Verbrennung
<b>Maschinentechnik</b>	€	<b>33.450.000</b>	<b>29.950.000</b>
KS-Anlieferung (Waagen, Vorlagebehälter)	€	650.000	650.000
Dosierstation Additive	€	250.000	0
Scheibentrockner (inkl. Förderaggregate, Brüdenkondensation und -aufbereitung, etc.)	€	6.000.000	5.500.000
Stationäre Wirbelschicht (inkl. Ofen, Gebläse, Rohrleitungen, SNCR, sonstige Peripherie)	€	4.500.000	4.500.000
Heißgaszyklon (inkl. Aschekühlung und -silo)	€	3.000.000	0
Kessel (Wärmeübertrager, Rohrleitungen, sonstige Peripherie)	€	4.000.000	3.500.000
Kreisprozess (Turbinenanlage, Speisewassersystem, Rückkühlung, Rohrleitungen, etc.)	€	2.500.000	2.500.000
Elektroabscheider (inkl. Aschesilo)	€	1.500.000	2.000.000
Zweistufige nasse Abgasreinigung (inkl. Betriebsmittelsilo und Abwasseraufbereitung, etc.)	€	7.500.000	7.500.000
Festbettadsorber (inkl. Erstbefüllung und Peripherie)	€	3.000.000	3.000.000
Sonstiges (Saugzug, Kamin, Emissionsmesstechnik, sonstige Peripherie)	€	800.000	800.000
<b>Bautechnik</b>	€	<b>9.700.000</b>	<b>9.500.000</b>
Bunker	€	5.000.000	5.000.000
Maschinenhallen (inkl. Fundamente)	€	3.700.000	3.500.000
Sonstiges (Leitwarte, Nebenräume, etc.)		1.000.000	1.000.000
<b>EMSR-Technik</b>	€	<b>5.000.000</b>	<b>4.500.000</b>
<b>Nebenkosten</b>	€	<b>9.630.000</b>	<b>8.790.000</b>
<b>Gesamtkosten</b>	€	<b>57.780.000</b>	<b>52.740.000</b>

Die wesentlichen Unterschiede ergeben sich durch die zusätzlich erforderlichen Aggregate für die Integration des Phosphor-Recyclings. Diese bestehen aus der Dosierstation für die Additive, dem Heißgaszyklon zur Abscheidung der Klärschlammmasche im hohen Temperaturbereich sowie aufgrund des Korrosionsrisikos erhöhter Kostensätze für den Scheibentrockner und die Wärmeübertrager. In diesen Fällen sind über die Kosten hochwertigere Materialien oder der zusätzliche Auftrag von Schutzschichten enthalten. Die Kosten für den Elektroabscheider fallen hingegen günstiger aus, da ein geringerer Aschemassenstrom abgeschieden und zwischengelagert wird als im Fall der klassischen Klärschlammverbrennung. Neben einem zusätzlichen Platzbedarf für den Zyklon ist ein zusätzliches Fundament erforderlich, woraus höhere Kosten bei der Bautechnik resultieren.

Die Investitionskosten für EMSR-Technik wurden pauschal mit 15 % der Investitionskosten für die Maschinenteknik abgeschätzt. Für die Nebenkosten wurden pauschal 20 % der Summe der Investitionskosten für Maschinen-, Bau- und EMSR-Technik angesetzt. Die Kapitalkosten wurden nach der Annuitätenmethode gemäß Gleichung 7.1 berechnet. Für die Investitionskosten für Bautechnik wurde eine Abschreibungsdauer  $n$  von 20 Jahren sowie für die Maschinenteknik, EMSR-Technik und Nebenkosten von 10 Jahren gewählt. Weiterhin wurde ein Kalkulationszinssatz  $i$  von 3,6 % gewählt. Daraus resultieren die in Tabelle 7.6 angegebenen jährlichen Kapitalkosten.

$$a = C_0 \cdot \frac{(1+i)^n \cdot i}{(1+i)^n - 1} \quad (7.1)$$

Tabelle 7.6: Übersicht der kalkulierten jährlichen Kapital- und Betriebskosten sowie der resultierenden Gesamtbehandlungskosten.

Position	Einheit	Integriertes Phosphor-Recycling	Klassische KS-Verbrennung
<b>Kapitalkosten</b>	€	<b>6.499.074</b>	<b>5.899.969</b>
Bautechnik	€	688.693	674.493
Maschinenteknik	€	4.042.372	3.619.404
EMSR-Technik	€	604.241	543.817
Nebenkosten	€	1.163.768	1.062.256
<b>Durchsatzunabhängige Betriebskosten</b>	€	<b>2.849.440</b>	<b>2.570.470</b>
Instandhaltung, Wartung und Reparatur	€	1.156.100	892.250
Versicherungen und Sonstiges	€	193.340	178.220
Personal	€	1.500.000	1.500.000
<b>Durchsatzabhängige Betriebskosten</b>	€	<b>1.797.025</b>	<b>1.380.115</b>
Betriebsmittel	€	1.713.139 (1.178.927)	332.622
Energie	€	171.961	36.345
Entsorgung	€	160.581	1.011.147
<b>Gesamtkosten</b>	€	<b>11.409.842</b> <b>(10.859.983)</b>	<b>9.850.554</b>
Spezifische Behandlungskosten entwässerter Klärschlamm	€/Mg <sub>OS</sub>	117 (111)	101
Spezifische Behandlungskosten Klärschlamm-TM	€/Mg <sub>TM</sub>	456 (434)	394

In Tabelle 7.6 sind die jährlichen durchsatzunabhängigen Betriebskosten für Instandhaltung, Wartung, Reparatur, Versicherungen und Personal sowie die durchsatzabhängigen Kosten für Betriebsmittel und Reststoffentsorgung aufgeführt. Für die Instandhaltungs-, Wartungs- und Reparaturkosten wurden unterschiedliche auf die jeweiligen Investitionskosten für Bautechnik, Maschinenteknik und EMSR-Technik bezogene pauschale Faktoren, basierend auf Erfahrungswerten, angesetzt. Für die Bautechnik wurde ein Faktor von 0,8 % sowie für EMSR-Technik von 1,5 % gewählt. Bei den Maschinenkosten wurde für die Anlage mit integriertem Phosphor-Recycling ein Faktor von 5 % und für die klassische Klärschlammverbrennung von 2,5 % gewählt. Dadurch wird das erhöhte Korrosionsrisiko in Folge des

zusätzlichen Chloreintrages und damit verbundene zusätzliche Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten berücksichtigt. Die Versicherungskosten wurden mit einem Faktor von 0,3 % bezogen auf die Gesamtinvestitionskosten berechnet. Zusätzlich sind unter diesem Punkt Analysekosten für stichprobenartige Kontrollen der Klärschlamm- und Klärschlammaschezusammensetzung enthalten. Je nach Erfahrungswerten aus dem Anlagenbetrieb ist zur sicheren Einhaltung der Grenzwerte der DüMV möglicherweise ein höherer Probenumfang als bisher angesetzt erforderlich. Die Personalkosten basieren auf Erfahrungswerten für vergleichbare Anlagen. Hierbei wurden 25 Personen, aufgeteilt auf Leitungspersonal, Betriebspersonal und Personal für administrative Aufgaben eingeplant. Der größte Personalaufwand besteht im Schichtbetrieb der Anlage.

Der größte Anteil der durchsatzabhängigen Betriebskosten besteht aus Kosten für Betriebs- und Verbrauchsmittel. Die angesetzten Kosten für die einzelnen Betriebsmittel sind im Anhang in Tabelle A.6 aufgeführt. Die beiden größten Positionen stellen die Kosten für Natronlauge und KCl dar. Bei Aufbereitung der Wäscherabwässer und Rückführung als Additiv in den Prozess sinken die Kosten für den Einkauf von KCl. Es wird eine Substitution von 80 % zuzukaufendem KCl durch die aufbereitete Sole der Wäscherabwässer, welche NaCl, KCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, vorgesehen. Tastversuche zur thermochemischen Behandlung von Klärschlamm unter Zugabe einer Mischung aus NaCl und KCl bestätigten die Schwermetallreduktionen, die bei Verwendung von reinem KCl erzielt wurden. Daher werden durch die teilweise Substitution zuzukaufenden Kaliumchlorids keine Einschränkungen hinsichtlich der Schwermetallreduktion erwartet. Die Betriebsmittelkosten, die bei teilweiser Substitution des KCl resultieren, sind in Tabelle 7.6 in Klammern angegeben. Da durch die erforderliche Aufbereitung der Wäscherwässer zusätzlicher Bedarf an NaOH besteht, sinken die Betriebsmittelkosten jedoch nicht um den gleichen Faktor der KCl-Substitution. Weitere Kosten für Betriebsmittel fallen unter anderem für Aktivkohle, Ammoniakwasser, Brauchwasser sowie Fällungsmittel zur Schwermetallabtrennung aus dem Wäscherwasser an. Diese Kosten sind im Vergleich zu den Kosten für Kaliumchlorid und Natronlauge allerdings gering (siehe Anhang Tabelle A.6). Die Kosten für Energie resultieren aus der Eigenversorgung und sind im Fall der klassischen Klärschlammverbrennung geringer, da die Differenz der erzeugten Strommenge zur Variante mit integriertem Phosphor-Recycling ins Netz eingespeist und vergütet wird. Die Entsorgungskosten beinhalten die Kosten für den Untertageversatz der festen Rauchgasreinigungsrückstände sowie der Rückführung der Brüdenabwässer in eine Kläranlage. Bei der klassischen Klärschlammverbrennung werden auch die aufbereiteten Wäscherabwässer entsorgt. Beim integrierten Phosphor-Recycling werden diese teilweise als Sole zur Additivierung eingesetzt. Alternativ ist auch eine Eindüsung vor dem Elektroabscheider möglich. Die Kosten für die Entsorgung der Klärschlammasche wurden bei der klassischen Klärschlammverbrennung zu 80 €/Mg angesetzt. Für die Entsorgung der Klärschlammaschen mit integriertem Phosphor-Recycling sind in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung weder Kosten noch Erlöse berücksichtigt. Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen wird eine schwermetallarme Asche mit einem hohen Phosphatgehalt (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) von ca. 12 % mit einer über 95-prozentigen relativen Löslichkeit in zweiprozentiger Zitronensäure sowie einem Kaliumoxidgehalt (K<sub>2</sub>O) von ca. 10 % hergestellt. Allerdings werden die Mindestgehalte der vorgeschriebenen

Löslichkeiten zur Einstufung als Phosphatdünger oder PK-Dünger gemäß DüMV nicht eingehalten. Daher sind nach aktuellem Stand keine Erlöse für die Abgabe der Klärschlammasche zu erwarten. Dennoch bietet sie sich als hochwertiger Ausgangsstoff für die Nutzung in der Düngemittelherstellung, sowohl als Zuschlagsstoff in der Düngemittelmischung als auch in nasschemischen Phosphorrückgewinnungsverfahren, an. Daher wird in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zunächst mit einer kostenneutralen Abgabe der Aschen kalkuliert.

Auf Grundlage der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ergeben sich für das integrierte Phosphor-Recycling Gesamtbehandlungskosten für den entwässerten Klärschlamm in Höhe von 117 €/Mg<sub>OS</sub> bzw. 111 €/Mg<sub>OS</sub> bei teilweiser Substitution des KCl. Damit ist die Anlage mit integriertem Phosphor-Recycling 16 €/Mg<sub>OS</sub> bzw. 10 €/Mg<sub>OS</sub> teurer als die klassische Klärschlammverbrennung. Allerdings sind in dieser Betrachtung die erforderlichen Nachbehandlungskosten zur Erfüllung der ab 2029 obligatorischen Phosphorrückgewinnung für die klassische Klärschlammverbrennung nur über die Entsorgungskosten der anfallenden Klärschlammasche enthalten. Inwiefern sich diese Kosten verändern, ist zum aktuellen Zeitpunkt nicht abschätzbar. Um vergleichbare Kosten mit integriertem Phosphor-Recycling zu erreichen, wäre im vorgestellten Konzept ein Erlös für die Klärschlammasche von ca. 125 €/Mg bzw. 85 €/Mg erforderlich. Bisherige Preisschätzungen für vergleichbare Produkte liegen mit 5-20 €/Mg unterhalb dieses Preises [176, S. 28]. Daher werden im Folgenden potenzielle weitergehende Ansätze zur Kostenoptimierung des Konzeptes mit integriertem Phosphor-Recycling diskutiert.

### 7.2.2 Kostensenkungspotenzial

Die höheren Kapitalkosten einer Anlage mit integriertem Phosphor-Recycling gegenüber einer klassischen Klärschlammverbrennung resultieren aus den zusätzlich erforderlichen Anlagenteilen wie der Dosierstation und dem Heißgaszyklon. Weiterhin sind Kostensteigerungen für den Trockner und Kessel im Vergleich zur klassischen Klärschlammverbrennung vorgesehen, mit denen die höheren Anforderungen an Korrosionsschutz berücksichtigt wurden. Einsparungen einzelner Anlagenkomponenten sind an dieser Stelle nicht zielführend. Inwiefern sich der höhere Chlorgehalt im Abgas tatsächlich negativ auf das Korrosionsrisiko auswirkt, ist in weiterführenden Untersuchungen zu bewerten. Die höheren durchsatzunabhängigen Betriebskosten resultieren direkt aus den höheren Kapitalkosten. Zusätzlich ist für Instandhaltungs-, Wartungs- und Reparaturarbeiten für die Maschinenteknik ein höherer Kostenfaktor aufgrund des potenziell gesteigerten Korrosionsrisikos berücksichtigt. Auf Grundlage des aktuellen Kenntnisstandes sind daher auch für die durchsatzunabhängigen Betriebskosten keine Einsparungen identifizierbar. Die durchsatzabhängigen Betriebskosten werden direkt durch die Auswahl der eingesetzten Additive und die erzielbaren Erlöse beeinflusst. Während die Entsorgungskosten im Konzept mit integriertem Phosphor-Recycling im Vergleich zur klassischen Klärschlammverbrennung geringer ausfallen, sind die Kosten für Betriebsmittel höher. Für diese Position besteht demnach das größte Kostensenkungspotenzial. Durch Rückführung der aufbereiteten Wäscherabwässer, zur Ersetzung von 80 % des eingesetzten KCl durch Sole, werden die Kosten für die Additivzugabe bereits gesenkt. Für die Neutralisation des Abwassers der ersten Wäscherstufe sowie als Sorptionsmittel für die zweite Wäscherstufe ist im Konzept der

Einsatz von Natronlauge eingeplant, welche mit 944.446 €/a ca. 80 % der gesamten Betriebsmittelkosten ausmacht. Die zweithöchste Kostenposition besteht – trotz Rückführung der Wäscherabwässer – für die Additivzugabe. In Abbildung 7.3 ist eine Sensitivitätsanalyse dargestellt, welche die Abhängigkeit der Gesamtbehandlungskosten von den Kostenpositionen der Betriebsmittel für Natronlauge und Additiv (KCl) sowie die Entsorgungskosten bzw. Produkterlöse veranschaulicht. Die Variation der Parameter in Bezug auf den jeweiligen in der Kostenaufstellung verwendeten Basiswert ist in Tabelle 7.7 angegeben.

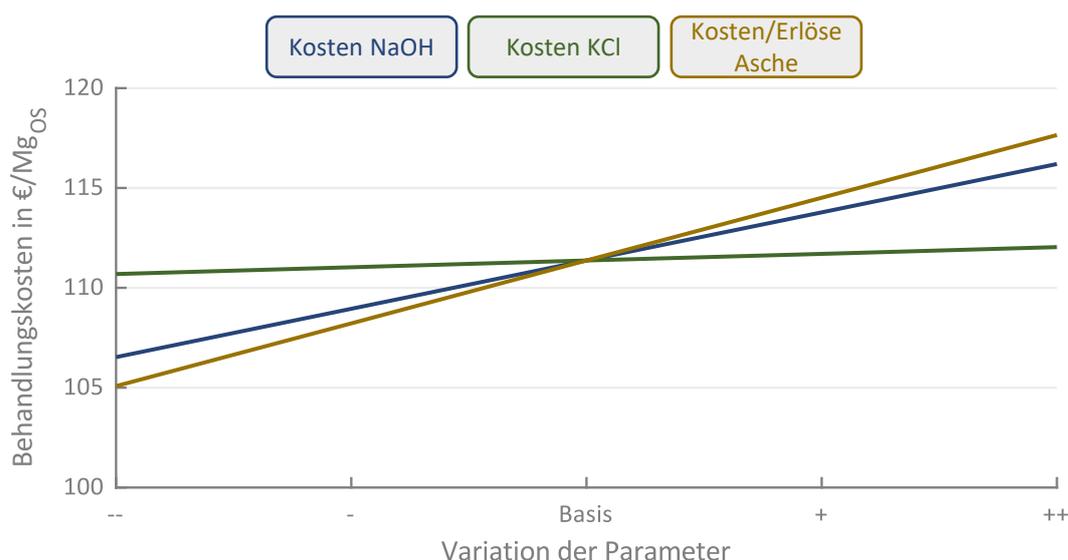


Abbildung 7.3: Sensitivitätsanalyse der Behandlungskosten unter Variation der Betriebsmittelkosten für Natronlauge, Additiv und Entsorgungskosten bzw. Erlöse für die anfallende Klärschlammasche.

Tabelle 7.7: Parametervariation in der Sensitivitätsanalyse.

Wärmestrom	--	-	Basis	+	++
Betriebsmittelkosten Natronlauge	- 50 %	- 25 %	100 %	+ 25 %	+ 50 %
Betriebsmittelkosten Additiv (KCl)	- 50 %	- 25 %	100 %	+ 25 %	+ 50 %
Entsorgungskosten bzw. Produkterlöse	-50 €/t	-25 €/t	0 €/t	25 €/t	50 €/t

Bei einer Kostensenkung der Betriebsmittel für Natronlauge um 50 % sinken die Gesamtbehandlungskosten um ca. 5 €/MgOs. Da die Kosten für Natronlauge vom Marktpreis abhängig sind und somit Schwankungen unterliegen, ist eine gezielte Kostensenkung nur durch die Absenkung des Verbrauchs oder die Umstellung auf alternative Betriebsmittel möglich. Eine Absenkung ist aufgrund der bereits geringen kalkulierten Stöchiometrien nicht möglich. Allerdings wäre neben Natronlauge auch der Einsatz von Kalkmilch sowohl als Sorptionsmittel in der zweiten Wäscherstufe als auch als Neutralisationsmittel für das Abwasser der ersten Wäscherstufe möglich. Kalkmilch bzw. Kalkhydrat ist im Vergleich zu Natronlauge deutlich günstiger (vgl. Tabelle A.6).

Eine Kostensenkung von KCl um 50 % resultiert lediglich in einer Verringerung der Gesamtbehandlungskosten von 1,5 €/Mg<sub>OS</sub>. Somit ist auch die Umstellung auf günstigere Additive wie z. B. NaCl oder Reststoffe aus der Salzgewinnung nur mit geringfügig niedrigeren Gesamtbehandlungskosten verbunden. Dies gilt unter der Voraussetzung der Wiederverwendung der Wäscherabwässer als Additiv. Sofern dies nicht der Fall ist, ist durch eine Verringerung der Additivkosten auch mit einer erheblichen Absenkung der Gesamtbehandlungskosten zu rechnen.

Den größten Einfluss auf die Gesamtbehandlungskosten haben gemäß Sensitivitätsanalyse die Kosten bzw. Erlöse für die Abgabe der anfallenden Klärschlammasche. Diese können zum aktuellen Zeitpunkt allerdings nicht abschließend eingeschätzt werden, da sie von diversen Faktoren und zukünftigen Entwicklungen abhängen. Dies sind einerseits die Kosten für die Ascheentsorgung der klassischen Klärschlammverbrennung bzw. für eine nachgeschaltete Phosphorrückgewinnung. Andererseits werden die Preise maßgeblich durch zukünftig zu erwartende Anpassungen der DüMV, z. B. hinsichtlich der Anforderungen an die Phosphorlöslichkeiten, beeinflusst. Ein Kostenvergleich zu aktuell eingesetzten phosphorhaltigen Düngemitteln bzw. Ausgangsstoffen erfolgt in Kapitel 7.3.

### **7.3 Bewertung des Verfahrensansatzes**

Die ab 2029 obligatorische Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und Klärschlammasche führte in der jüngsten Vergangenheit zu einer Vielzahl verschiedener Verfahrensentwicklungen. Die grundsätzlichen Ansätze der einzelnen Prozesse wurden in Kapitel 2.5 vorgestellt. Zum aktuellen Zeitpunkt wurden allerdings nur wenige Ansätze großtechnisch umgesetzt, sodass in vielen Fällen die Entscheidung für ein Phosphorrückgewinnungsverfahren offen ist. Vor diesem Hintergrund ist neben der technischen Umsetzbarkeit und der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung eine Einordnung möglicher Vor- und Nachteile des untersuchten Ansatzes zur Integration des Phosphor-Recyclings in die Klärschlammverbrennung gegenüber anderen Verfahrensansätzen erforderlich. Daraus lassen sich erforderliche, bisher nicht durchgeführte Untersuchungen für eine zukünftige Umsetzung ableiten.

#### **Phosphorrückgewinnungsgrad**

Hinsichtlich des erzielbaren Phosphorrückgewinnungsgrads bieten insbesondere die Verfahren Vorteile, bei denen die Asche direkt als Düngemittel genutzt wird oder die Asche vollständig in ein Düngeprodukt überführt wird (z. B. Düngermischung). Bei der klassischen Klärschlammverbrennung wird bei moderaten Verbrennungstemperaturen (850 °C) der im Klärschlamm enthaltene Phosphor nahezu vollständig in die anfallende Asche überführt (vgl. Kapitel 6.2.1). Diese Klärschlammasche haben häufig hohe Schwermetallgehalte, welche oberhalb der Grenzwerte der DüMV liegen. Höhere Verbrennungstemperaturen fördern zwar einerseits die Reduktion von Schwermetallen, insbesondere bei zusätzlichem Einsatz von Additiven. Andererseits wird mit steigender Temperatur weniger Phosphor in die Klärschlammasche überführt. Verschiedene Additive bewirken auch eine Fixierung des Phosphors in der Asche. Allerdings wurden bei Verwendung der Additive, mit denen die höchsten Schwermetallreduktionen erzielt wurden, die niedrigsten Phosphorrückgewinnungsraten erreicht. In

weitergehenden Untersuchungen ist daher eine Kombination verschiedener Additive sinnvoll, um die unterschiedlichen positiven Auswirkungen auf die Aschezusammensetzung zu vereinen.

Bei Verfahren, die Phosphor aus Klärschlamm oder Klärschlammasche extrahieren, werden aufgrund nichtlöslicher Bestandteile der Feststoffmatrix geringere Phosphorrückgewinnungsraten erreicht. Dies gilt insbesondere bei der Extraktion aus Klärschlamm, bei der auch die Unterschreitung des Phosphorgehaltes von 20 g/kg unsicher ist (vgl. Kapitel 2.5). Bei der Extraktion aus Klärschlammasche werden hingegen sehr hohe Rückgewinnungsraten von über 95 % bezogen auf das Inputmaterial (KSA) [176, S. 38] erreicht. Die Einhaltung der in der AbfklärV vorgegebene Mindestanforderung für die Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche in Höhe von 80 % wird von allen zur Diskussion stehenden Verfahren erfüllt.

### **Produktqualität**

Die direkte Nutzung von Klärschlammasche als Düngemittel bietet den Vorteil, dass neben Phosphor auch weitere im Klärschlamm enthaltene Nährstoffe (z. B. Magnesium, Calcium, Natrium und Kalium) im Kreislauf geführt werden können. Durch den Einsatz von Additiven wird eine zusätzliche Anreicherung von Nährstoffen erreicht. Allerdings werden in diesem Fall auch alle anderen noch in der Klärschlammasche enthaltenen Stoffe in die Umwelt geleitet. Dies sind einerseits die im Feststoff verbleibenden Schwermetalle wie insbesondere Nickel. Andererseits besteht Klärschlammasche vorwiegend aus Verbindungen der Elemente Silizium, Aluminium und Eisen, welche von Düngemittelherstellern häufig als limitierende Parameter für die Zumischung von Klärschlammaschen benannt werden [7, S. 396–397]. Ein weiterer Nachteil in der direkten Nutzung von Klärschlammaschen als Düngemittel besteht zudem in der schwankenden Zusammensetzung, welche auf die hohe Heterogenität von Klärschlamm im Allgemeinen zurückzuführen ist. Die Sicherstellung gleichbleibender Qualitäten ist daher auch unter hohem Analyseaufwand der Klärschlämme und Klärschlammaschen nur eingeschränkt möglich.

Die Extraktion von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammasche bietet demgegenüber deutliche Vorteile, da eine weitestgehende Entkopplung des Phosphor-Rezyklates von der Aschequalität stattfindet [7, S. 396]. Auch vor dem Hintergrund der schwankenden Zusammensetzung kommunaler Klärschlämme bietet diese Entkopplung Vorteile. Je nach Phosphorrückgewinnungsverfahren werden im Vergleich zur Klärschlammasche deutlich höhere Produktqualitäten, z. B. für Phosphorsäure, erreicht. Diese gehen allerdings auch mit diversen zusätzlichen Behandlungsschritten einher. Je nach Aschequalitäten sind große Mengen an Säure und zusätzliche Maßnahmen zur Abtrennung von Schwermetallen erforderlich. Ein möglicher Optimierungsansatz, der Teil weitergehender Untersuchungen ist, ist die Kombination aus additivgestützter thermochemischer Klärschlammbehandlung mit nachgeschalteter Phosphor-Extraktion. Die Verbesserung der Ascheeigenschaften durch gezielte Anpassung der thermochemischen Behandlung kann sich auch vorteilhaft auf die nachgeschalteten Prozesse, z. B. hinsichtlich höherer Phosphorrückgewinnungsraten, geringerer erforderlicher Säuremengen und einer verbesserten Schwermetallabtrennung, auswirken [177].

## **Energiebedarf**

Die Klärschlammverbrennung in einer stationären Wirbelschicht ist energieautark möglich. Eine Integration des Phosphor-Recyclings bietet bei direkter Nutzung der anfallenden Klärschlammaschen daher Vorteile gegenüber den anderen Verfahrensansätzen. Aus dem unabhängigen, energieautarken Betrieb der thermochemischen Klärschlammbehandlung resultiert ein niedrigerer Energieaufwand bezogen auf die gesamte Behandlungskette. Die für den Prozess erforderliche Energie kann vollständig durch die Verbrennung des Klärschlammes abgedeckt werden.

Bei der Phosphor-Extraktion aus Klärschlamm oder Klärschlammasche sind hingegen vor- oder nachgeschaltete Behandlungsschritte erforderlich, welche mit einem zusätzlichen Energieaufwand für die Bereitstellung von Prozesswärme und Strom verbunden sind. Auch gegenüber der thermochemischen Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche bietet der vorgestellte Ansatz zur Integration in die Klärschlammverbrennung Vorteile. Aus der räumlichen Trennung der Klärschlammverbrennung und der nachgeschalteten, zusätzlichen thermochemischen Behandlung der Klärschlammasche in zwei Prozessschritten, resultiert zwangsläufig ein höherer Energieaufwand.

## **Wirtschaftlichkeit**

Die Wirtschaftlichkeitsbewertung einzelner Verfahren ist stark von den betrachteten Randbedingungen wie z. B. Anlagendurchsatz oder Phosphorgehalt des Klärschlammes bzw. der Klärschlammasche abhängig. Für die in Kapitel 7.2 aufgestellte Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ist ein Vergleich mit anderen Phosphorrückgewinnungsverfahren, auch aufgrund der nur wenigen bisher großtechnisch umgesetzten Verfahren, nicht zielführend. Stattdessen erfolgt ein Vergleich mit Marktpreisen konventioneller Phosphorprodukte. Bei diesem Vergleich ist allerdings auch zu beachten, dass Düngemittelpreise aufgrund der hohen Abhängigkeit Europas von Drittstaaten großen Schwankungen unterliegen können.

Aus dem direkten Vergleich der thermischen Klärschlammbehandlung mit und ohne integriertes Phosphor-Recycling in der aufgestellten Wirtschaftlichkeitsbetrachtung folgte ein zusätzlicher Kostenaufwand für das Phosphor-Recycling in Höhe von 767 €/Mg bezogen auf den Phosphatgehalt der Klärschlammasche. Im Vergleich dazu beträgt der aktuelle Preis für Triple-Superphosphat bezogen auf den Phosphatgehalt 1.517 €/Mg [178]. Auch im Falle einer Anpassung der in der DüMV geforderten Mindestlöslichkeiten wäre dieser Preis voraussichtlich nicht erzielbar, da die Qualität im Vergleich zu anderen Phosphor-Rezyklaten durch den geringeren Phosphorgehalt und die in der Asche enthaltenen unerwünschten Matrixelemente geringer einzuschätzen ist [2, S. 252]. Für vergleichbare Produkte (Klärschlammasche nach Behandlung im EuPhoRe-Verfahren) wurden in der Vergangenheit auf Basis des Entwicklungsstandes mögliche Erlöse von 5-20 €/Mg bezogen auf die Klärschlammasche geschätzt [176, S. 28].

Die höchsten Kostenpositionen im aufgestellten Umsetzungskonzept im Vergleich zur klassischen Klärschlammverbrennung sind einerseits höhere Investitionskosten für eine verbesserte Widerstandsfähigkeit gegenüber Korrosion. Ebenfalls mit der gesteigerten Korrosionsgefahr gehen höhere Instandhaltungskosten einher. Andererseits haben insbesondere die Betriebsmittelkosten für

NaOH und KCl einen hohen Anteil an der Kostensteigerung. Welchen Einfluss die zusätzliche Chlorzugabe tatsächlich auf das Korrosionsrisiko hat, ist auf Basis der bisher durchgeführten Untersuchungen nicht abschließend zu bewerten. Sofern in weitergehenden Untersuchungen ein geringeres Risiko als bisher angenommen festgestellt wird, wirkt sich dies kostensenkend auf die erforderlichen Korrosionsschutzmaßnahmen aus. Weiterhin ist eine Optimierung der Rückführung der in der ersten Wäscherstufe abgetrennten Chlorrückstände anzustreben. Durch Verringerung des Einsatzes von Natronlauge oder Substitution durch Kalkmilch sind erhebliche Kosteneinsparungen möglich. Inwiefern zurückgewonnene Sole aus dem Wäscherwasser für die Schwermetallminderung und Phosphorrückgewinnung geeignet sind, muss in weitergehenden Untersuchungen ermittelt werden.

### **Technische Verfügbarkeit**

Da sich zum aktuellen Zeitpunkt alle Verfahren zur Phosphorrückgewinnung im Demonstrations- bzw. Pilotbetrieb befinden oder erst seit kurzer Zeit im großtechnischen Maßstab eingesetzt werden, ist ein Vergleich technischer Verfügbarkeiten nicht möglich. Auszunehmen hiervon sind Fällungs- und Kristallisationsverfahren, die allerdings vorrangig auf die Vermeidung von Betriebsproblemen und Verbesserung der Wirtschaftlichkeit auf Kläranlagen eingesetzt werden, aber für die gezielte Phosphorrückgewinnung nur eingeschränkt geeignet sind (vgl. Kapitel 2.5.1).

Bei der Integration der additivgestützten thermochemischen Klärschlammbehandlung handelt es sich prinzipiell um ein einfaches Verfahren, welches mit geringem Aufwand auch in bestehenden Klärschlammverbrennungsanlagen nachgerüstet werden kann. Da die großtechnische Erprobung in einer stationären Wirbelschichtfeuerung bislang allerdings nur eingeschränkt möglich war, sind weitere Untersuchungen zur Optimierung und Bewertung von Auswirkungen auf den Anlagenbetrieb erforderlich. Insbesondere der Einfluss der Chlorzugabe auf das Korrosionsrisiko muss im Verlauf weiterer Betriebserfahrungen bewertet werden.

## 8 Schlussfolgerungen und Ausblick

Auf Grundlage der durchgeführten Untersuchungen lassen sich Schlussfolgerungen hinsichtlich der Umsetzbarkeit des additivgestützten thermochemischen Phosphor-Recyclings, welches direkt in die Klärschlammverbrennung in einer stationären Wirbelschicht integriert wird, ziehen. Nach aktuellem Stand der Forschung werden durch die Zugabe von Additiven bei der thermochemischen Behandlung von Klärschlamm und Klärschlammasche einerseits die Schwermetallgehalte in der Asche reduziert und andererseits die Pflanzenverfügbarkeit des enthaltenen Phosphors gesteigert. Der Großteil der publizierten Untersuchungen beschränkt sich bisher auf den Einsatzstoff Klärschlammasche und die Additive  $MgCl_2$  und  $CaCl_2$ . Einzelne Untersuchungsergebnisse wurden zudem für die direkte Behandlung von Klärschlamm sowie weitere Additive, in der Regel Alkali- und Erdalkalichloride, -sulfate und -karbonate publiziert. Eine direkte Vergleichbarkeit und Übertragbarkeit der verschiedenen Untersuchungen ist aufgrund unterschiedlicher Ausgangsmaterialien, Prozessbedingungen sowie Analyse- und Auswertemethoden nur eingeschränkt möglich. Mit den Verfahren AshDec und EuPhoRe besteht bereits jeweils ein Ansatz zur thermochemischen Behandlung von Klärschlammasche (AshDec) und Klärschlamm (EuPhoRe). In beiden Verfahren erfolgt die thermochemische Behandlung in einem Drehrohrofen, wofür ein zusätzlicher Energiebezug erforderlich wird. Die nach Stand der Technik am häufigsten eingesetzte Technik zur Klärschlammverbrennung ist die stationäre Wirbelschicht. Diese ermöglicht in Kombination mit einer vorgeschalteten Klärschlamm Trocknung einen energieautarken Anlagenbetrieb. Die Integration des Phosphor-Recyclings in die stationäre Wirbelschicht bietet daher gegenüber den bestehenden Lösungsansätzen durch den Verzicht auf einen zusätzlichen Energiebezug ökologische und ökonomische Vorteile. Dieser Ansatz wird auch im Verfahren P-Xtract verfolgt, welches parallel und unabhängig zur Durchführung der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen entwickelt wurde (vgl. Kapitel 3.3.3).

Die durchgeführten Untersuchungen bestätigen, dass die Schwermetallreduktion durch die Zugabe chlorhaltiger Additive bei der Verbrennung von Klärschlamm verbessert wird. Die Zugabe einzelner Additive wirkt sich zudem positiv auf die Fixierung von Phosphor im Feststoff und auf die Maximierung des Übergangs des Phosphors vom Klärschlamm in die Klärschlammasche aus. Dies gilt insbesondere bei hohen Verbrennungstemperaturen. Das Schmelzverhalten der Aschen wird durch die Zugabe einzelner Additive ebenfalls positiv beeinflusst, wodurch eine Anhebung der Verbrennungstemperatur über das übliche Niveau von 850-900 °C möglich ist, ohne die Sintertemperatur zu überschreiten. Wie auf Grundlage des vorgestellten Stands der Forschung zum thermochemischen Phosphor-Recycling zu erwarten war, beeinflussen die Art des Additivs, die Additivkonzentration und die Behandlungstemperatur das thermische Verhalten des Klärschlammes und insbesondere die Zusammensetzung der entstehenden Klärschlammaschen. Die in den ausgewerteten Publikationen beschriebenen Zusammenhänge konnten durch eigene Untersuchungen teilweise bestätigt werden. In einigen Fällen wurden jedoch signifikante Unterschiede festgestellt, insbesondere bei der Reduktion von Schwermetallen, unter Verwendung von  $MgCl_2$  und PVC als Additive. Mögliche Gründe für diese Beobachtungen sind z. B. Unterschiede in der Klärschlammzusammensetzung, im Versuchsaufbau

bzw. -verfahren und in der Verwendung unterschiedlicher Analysemethoden. Da für diese beiden Additive, ebenso wie für  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , die Zersetzung und Überführung in die Gasphase bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen erfolgt als bei  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$ , ist jedoch davon auszugehen, dass Chlor im relevanten Temperaturbereich nicht zur Bildung von Schwermetallchloriden zur Verfügung steht und keine bzw. nur eine eingeschränkte Verflüchtigung stattfindet.

Für die Auswahl des am besten geeigneten Additivs sind verschiedene Kriterien zu berücksichtigen: Der im Klärschlamm enthaltene Phosphor sollte möglichst vollständig in die Klärschlammasche überführt werden, um eine hohe Phosphorrückgewinnung zu erreichen. Zudem sollte das zugegebene Chlor so wenig wie möglich im Feststoff (Klärschlammasche) verbleiben, da es dazu dient, die Schwermetalle in Form von Chloriden in die Gasphase zu überführen. Außerdem bietet sich die Rückgewinnung des Chlors über die Abgasreinigung an, um die Betriebsmittelkosten für Additive möglichst gering zu halten. Der Transfer des Chlors vom Klärschlamm-Additiv-Gemisch in die Gasphase sollte möglichst hoch sein. Dennoch sollte die Menge des eingesetzten Additivs so gering wie möglich sein, einerseits im Hinblick auf den Aufwand für die Gasreinigung bzw. die erforderlichen Betriebsmittel zur Neutralisation des Abwassers der sauren Gaswäsche und andererseits aus wirtschaftlichen Gründen. Mit dem vorläufigen Ziel einer direkten Verwertung der Klärschlammasche als Düngemittel müssen die Schwermetalle mindestens so weit reduziert werden, dass die Grenzwerte der DüMV eingehalten werden. Auch die Ascheschmelztemperatur spielt bei der Auswahl geeigneter Zusatzstoffe eine entscheidende Rolle. Eine Verschiebung der Sintertemperatur der Asche in niedrigere Temperaturbereiche ist unbedingt zu vermeiden, da ansonsten die Gefahr vor Verschlackungen besteht. Dies führt einerseits zu Betriebsproblemen der Verbrennungsanlage und andererseits zu Verglasungen der Asche, sodass die Phosphorverfügbarkeit abnimmt.

Die untersuchten Additive haben unterschiedliche Vor- und Nachteile im Hinblick auf die Erfüllung der zuvor genannten Anforderungen. Daher ist kein Additiv als das geeignetste auswählbar. Maßgeblich ist zudem die Zusammensetzung des zu behandelnden Klärschlammes. Zum einen muss berücksichtigt werden welche Schwermetalle vorrangig zu reduzieren sind. Zum anderen sollte möglichst viel Phosphor mit hoher Verfügbarkeit in die Klärschlammasche überführt werden. Hinsichtlich der Einhaltung der Schwermetallgrenzwerte der DüMV ist insbesondere das Element Nickel als kritisch einzustufen. Während Blei, Kupfer und Zink durch Zugabe verschiedener Additive gut reduziert werden können, ist dies für Nickel nur bei Einsatz der Additive  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  möglich. Hierzu sind zusätzlich hohe Behandlungstemperaturen und hohe Chlorkonzentrationen erforderlich, was gleichzeitig mit hohen Phosphorreduktionsraten einhergeht. Aufgrund des Aufwandes für die Abgasreinigung und anderer wirtschaftlicher Hindernisse kommen für die kontinuierliche thermochemische Behandlung jedoch nur geringe Chlorkonzentrationen in Frage. Es ist daher davon auszugehen, dass Nickel in der großtechnischen Umsetzung auch unter Zugabe von Additiven thermochemisch nicht in relevanten Mengen reduzierbar ist. Zur Einhaltung der DüMV ist bereits eine geringe Nickelkonzentration im zu behandelnden Klärschlamm erforderlich, andernfalls ist er für ein thermochemisches Phosphor-Recycling nicht bzw. je nach Weiterverarbeitung der Aschen nur eingeschränkt geeignet.

Aufgrund der durchgeführten Untersuchungen sind die Substanzen  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und PVC trotz ihrer Chlorbestandteile als Additive für die effektive Schwermetallreduktion als ungeeignet einzustufen. Zudem wurde für diese Additive, je nach Konzentration, absenkende Wirkungen auf den Sinterbeginn festgestellt. Positive Auswirkungen auf den Sinterbeginn bewirkten, insbesondere bei geringen Konzentrationen, die Additive  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Allerdings nahm die Temperatur des Sinterbeginns mit steigender Konzentration für die Additive  $\text{KCl}$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wieder ab.

Hinsichtlich der Phosphorrückgewinnung, also der Überführung des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors in die Klärschlammasche, sind die Additive  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  und erneut  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als nachteilig einzuschätzen. Die durchgehend höchsten Phosphorrückgewinnungsraten wurden mit  $\text{CaCO}_3$  erzielt. Die Zugabe der meisten Additive, mit Ausnahme von  $\text{NaCl}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  resultierte zudem in einer gesteigerten Phosphorlöslichkeit in zweiprozentiger Zitronensäure. Die Löslichkeiten in Wasser und Neutral-Ammoncitrat wurden hingegen nur bei Einsatz von  $\text{MgCl}_2$  verbessert. Da der Fokus der Untersuchungen auf der Schwermetallreduktion lag, wurde der Einfluss der Temperatur- und Additivkonzentrationserhöhung auf die Verbesserung der Phosphorlöslichkeit nur für einzelne Additive durchgeführt.

Die Übertragung der im Labor erzielten Ergebnisse auf eine großtechnische Anlage wurde in Tastversuchen durchgeführt. Allerdings war im Rahmen dieser Tastversuche nur ein geringer Untersuchungsumfang möglich. Aufgrund der niedrigen Chlorkonzentrationen während dieser Versuche sowie einer nicht auszuschließenden Kondensation von gebildeten Schwermetallchloriden an der Asche vor der Probennahme, konnten keine relevante Schwermetallreduktionen im großtechnischen Maßstab nachgewiesen werden. Nichtsdestotrotz war die Additivzugabe in den entnommenen Ascheproben erkennbar. Je nach Additivart und -konzentration waren erhöhte Calcium-, Magnesium- und Chlorgehalte feststellbar. Insbesondere der erhöhte Chlorgehalt bestärkt die Annahme, dass gebildete Chloride nicht in die Gasphase überführt oder erneut an den Aschepartikeln kondensiert sind. Im Vergleich dazu waren in den Laborversuchen bei Verwendung von  $\text{MgCl}_2$  in geringer Konzentration keine wesentlichen Chlorrückstände in der Asche erkennbar. Zudem wurde in den Tastversuchen nachgewiesen, dass die Chlorzugabe in einer Erhöhung der  $\text{HCl}$ -Konzentrationen im Rohgas resultiert. Eine sichere Abscheidung der hohen Chlorfrachten war jedoch ohne jegliche Anpassung der Abgasreinigung jederzeit möglich und die Unterschreitung der Emissionsgrenzwerte im Versuchsbetrieb sichergestellt.

Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen wurde ein mögliches Anlagenkonzept mit integriertem Phosphor-Recycling vorgestellt. Im Vergleich zu einer neu zu errichtenden Klärschlammverbrennungsanlage bestehen die wesentlichen Unterschiede in der Additivzugabe und der Ascheabtrennung in einem Heißgaszyklon noch vor Durchströmen der Wärmeübertrager. Dadurch wird die Kondensation bzw. Resublimation bereits gebildeter Schwermetallchloride an den Aschepartikeln verhindert. Der experimentelle Nachweis hierfür steht bisher allerdings noch aus und ist in weitergehenden Untersuchungen zu erbringen. Unter anderem wird dieser Ansatz in den laufenden Forschungsprojekten P-Xtract und Abonocare untersucht.

Aufgrund der vorgesehenen Verwendung chlorhaltiger Additive ist zudem von einer erhöhten Korrosionsgefahr in einzelnen Anlagenbestandteilen auszugehen. Auch dahingehend steht der experimentelle Nachweis noch aus. Hierfür bieten sich z. B. weitergehende Tastversuche oder Versuche im Technikumsmaßstab an, in denen Korrosionssonden im Betrieb mit Chlorzugabe eingesetzt werden können, um die zusätzliche Korrosionsgefahr quantifizieren und im Integrationskonzept berücksichtigen zu können.

Zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit ist im Konzept zudem die Rückgewinnung des Chlors nach Abscheidung in der Abgasreinigung vorgesehen. Die bisherigen Untersuchungen beschränken sich allerdings auf den Einsatz hochreiner Additive. Die Eignung einer Sole, die nach Schwermetallabtrennung aus dem Abwasser der sauren und neutralen Wäscherstufen gewonnen wurde, ist ebenfalls in weitergehenden Untersuchungen zu prüfen. Auch der Einsatz von Reststoffen aus der Salzgewinnung, welche ebenfalls aus Mischformen verschiedener Komponenten bestehen können, wäre denkbar, um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu verbessern. Auch die Untersuchung verschiedener Additivmischungen ist zum aktuellen Zeitpunkt noch ausstehend. Die höchsten Phosphorrückgewinnungsraten wurden z. B. unter Verwendung von  $\text{CaCO}_3$  erzielt, welches zudem den Vorteil einer möglichen Schwefeleinbindung in der Asche bietet. Dies hätte den Vorteil, dass Schwefel einerseits als gewünschter Nährstoff mit in der Asche angereichert wird und zudem bei der Verbrennung weniger  $\text{SO}_2$  gebildet wird und somit weniger Betriebsmittel in der Abgasreinigung erforderlich sind. Gleichzeitig besteht auch die Möglichkeit, dass bei Verwendung einer Mischung aus chlorhaltigem Additiv und  $\text{CaCO}_3$  das Chlor besser im Feststoff eingebunden wird, was entweder zu einer geringeren Rückgewinnungsrate und somit zu einem erhöhten Additiveinsatz oder zu einer Verbesserung der Wirkung des Chlors durch höhere Temperaturbeständigkeit führen kann. Ergänzende Laborversuche stützen die These einer verbesserten Schwermetallreduktion bei Verwendung einer Mischung aus  $\text{KCl}$  und  $\text{CaCO}_3$  (siehe Abbildung A.21). Da die Löslichkeitsuntersuchungen nur einen Anhaltspunkt für die tatsächliche Düngewirkung liefern, sollten zudem Pflanzversuche durchgeführt werden, um eine bessere Vergleichbarkeit mit anderen konventionellen Düngemitteln und Phosphor-Rezyklaten aus anderen Verfahren zu schaffen.

Vor einer Umsetzung des Verfahrenskonzeptes ist zusätzlich die Akzeptanz und Nachfrage eines Düngemittels, welches die komplette Aschematrix des eingesetzten Klärschlammes enthält, zu klären. Auch vor diesem Hintergrund sind aussagekräftige Pflanzversuche notwendig. Weiterhin bieten sich Untersuchungen in Kombination mit nachgeschalteten Phosphorrückgewinnungsverfahren an, in denen der Phosphor aus der Aschematrix extrahiert wird. Auch in diesem Fall kann eine Verringerung der Schwermetallbelastung und Verbesserung der Phosphorlöslichkeit durch gezielte Behandlung im Verbrennungsprozess Vorteile bieten, z. B. durch Reduktion des erforderlichen Säureeinsatzes im nasschemischen Aufschluss.

Rückblickend auf die identifizierten Forschungsdefizite in Kapitel 3.4 bietet die vorliegende Arbeit einen Beitrag zur Verbesserung der Datenverfügbarkeit zur additivgestützten thermochemischen Behandlung von Klärschlamm. Die vorgestellten Ergebnisse ermöglichen einen direkten Vergleich für den überwiegenden Teil der in publizierten Untersuchungen betrachteten Additive. Für diese Additive

wurde sowohl die Schwermetallreduktion als auch der Transfer von Chlor und die Rückgewinnung von Nährstoffen unter Variation der Behandlungstemperaturen ausgewertet. Darüberhinaus wurden die für die Integration in einen Verbrennungsprozess relevanten Auswirkungen auf das Ascheschmelz- und Entgasungsverhalten untersucht. Außerdem wurden erste Tastversuche an einer großtechnischen stationären Wirbelschicht durchgeführt, um die Machbarkeit der Übertragung vom Labormaßstab auf den Industriemaßstab zu prüfen. Dieses Forschungsdefizit bleibt jedoch weiterhin bestehen, da die offenen Fragestellungen nicht abschließend beantwortet und zudem neue Forschungsfragen identifiziert wurden.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass die Integration des Phosphor-Recyclings in die Klärschlammverbrennung das größtmögliche Potenzial zur Rückgewinnung von Sekundärphosphor aus dem Abwasserbehandlungspfad bietet. Die direkte Rückführung des Phosphors als Düngemittel in die Landwirtschaft oder nach zusätzlicher Aufbereitung kann wesentlich zur Substitution von importierten Rohphosphat und somit zur nachhaltigen Nutzung der Ressource Phosphor beitragen. Tiefergehende Betrachtungen und Untersuchungen des Ansatzes anhand der zuvor genannten offenen Fragestellungen bieten sich an.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Reststoffanfall auf einer Kläranlage in Abhängigkeit der Prozessstufen .....	4
Abbildung 2.2: Entwicklung der Verwertungspfade kommunaler Klärschlämme in Deutschland .....	6
Abbildung 2.3: Überblick über die grundlegenden thermochemischen Umwandlungsprozesse.....	12
Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer stationären Wirbelschichtverbrennung .....	15
Abbildung 3.1: Einteilung der Publikationen zur thermochemischen Phosphorrückgewinnung .....	24
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Aschebildung bei der Klärschlammverbrennung .....	28
Abbildung 3.3: Schematische Darstellung möglicher begrenzender Schritte im Reaktionsschema bei der Verdampfung von flüchtigen Schwermetallverbindungen .....	31
Abbildung 3.4: In publizierten Untersuchungen erreichte Schwermetallreduktionen durch thermochemische Behandlung von Klärschlamm oder Klärschlammasche.....	33
Abbildung 3.5: Zusammenfassung der Einflussfaktoren auf die Schwermetallreduktion bei der thermochemischen Behandlung von Klärschlamm und Klärschlammasche gemäß Literaturlauswertung .....	34
Abbildung 3.6: In publizierten Untersuchungen erreichte Phosphorlöslichkeiten durch thermochemische Behandlung von Klärschlamm oder Klärschlammasche.....	37
Abbildung 3.7: Vereinfachtes AshDec Verfahrensschema .....	38
Abbildung 3.8: Vereinfachtes Verfahrensschema des EuPhoRe-Verfahrens im Kopplungsbetrieb mit einer MVA.....	39
Abbildung 4.1: Stichprobe von entwässertem Klärschlamm, Klärschlamm pellets und Zerkleinerungsrückstand aus der Scheibenschwingmühle .....	43
Abbildung 4.2: Zu Tabletten gepresste Klärschlamm- und Klärschlammascheprobe für die RFA. ....	47
Abbildung 4.3: Aufbau der Thermowaage Linseis STA PT1600.....	49
Abbildung 4.4: Darstellung des Erhitzungsmikroskops EM201 der Firma Hesse Instruments .....	50
Abbildung 4.5: Schematische Darstellung zur Bestimmung der charakteristischen Temperaturen während des Schmelzvorgangs .....	50

---

Abbildung 4.6: Verfahrensschema der großtechnischen Klärschlammverbrennungsanlage, an der die Tastversuche durchgeführt wurden .....	52
Abbildung 4.7: Versuchsaufbau zur Rauchgasextraktion und Partikelabscheidung .....	54
Abbildung 5.1: Ergebnisübersicht für die Klärschlammbestandteile Wasser, Asche und Flüchtige Bestandteile und für die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Chlor ....	61
Abbildung 5.2: Ergebnisübersicht für die Elemente Phosphor, Natrium, Magnesium, Aluminium, Silizium, Calcium, Eisen und Kalium, die mittels RFA bestimmt wurden .....	61
Abbildung 5.3: Ergebnisübersicht für die Elemente Kupfer, Zink, Blei, Arsen, Chrom, Nickel, die mittels RFA bestimmt wurden, sowie für die Elemente Cadmium, Quecksilber und Thallium, welche mittels ICP-Analytik bestimmt wurden.....	62
Abbildung 5.4: Gegenüberstellung der RFA- und ICP-Analyseergebnisse für Phosphor, Blei, Nickel, Kupfer und Zink für neun verschiedene Klärschlammproben.....	64
Abbildung 5.5: Gegenüberstellung der RFA, ICP-OES/MS (KW) und ICP-OES (HF) Analyseergebnisse für Phosphor, Blei, Nickel, Kupfer und Zink der Klärschlammprobe KS 1 .....	65
Abbildung 5.6: Klärschlamm asche nach Verbrennung von 10 g Klärschlamm ohne Zugabe von Additiven im Muffelofen bei 850 °C, 950 °C und 1.050 °C .....	66
Abbildung 5.7: Ergebnisübersicht der Elementaranalysen (RFA) für Schwefel, Phosphor, Natrium, Magnesium, Aluminium, Silizium, Calcium, Eisen und Kalium in Klärschlamm aschen, die bei 850 °C im Muffelofen hergestellt wurden.....	66
Abbildung 5.8: Ergebnisübersicht der Elementaranalysen von Kupfer, Zink, Blei, Chrom, Arsen und Nickel (RFA) sowie Cadmium, Quecksilber und Thallium (ICP-MS (KW)) von Klärschlamm aschen, die bei 850 °C im Muffelofen hergestellt wurden .....	67
Abbildung 5.9: Koeffizienten für den Transfer einzelner Elemente vom Klärschlamm in die Klärschlamm asche (Verbrennung bei 850 °C im Muffelofen in Luftatmosphäre). .....	68
Abbildung 5.10: Gegenüberstellung der Analyseergebnisse für Phosphor, Blei, Nickel, Kupfer und Zink mittels RFA und ICP OES/MS (KW) .....	70
Abbildung 5.11: Gegenüberstellung der RFA, ICP-OES/MS (KW) und ICP-OES (HF) Analyseergebnisse für Phosphor, Blei, Nickel, Kupfer und Zink einer Klärschlamm asche probe .....	71
Abbildung 5.12: Thermogravimetrische Analyse verschiedener Klärschlämme ohne Zusatzstoffe .....	72
Abbildung 5.13: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm-MgCl <sub>2</sub> -Gemische .....	73

---

Abbildung 5.14: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Gemische .....	75
Abbildung 5.15: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm- $\text{CaCl}_2$ -Gemische .....	76
Abbildung 5.16: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Gemische .....	77
Abbildung 5.17: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm- $\text{NaCl}$ -Gemische .....	77
Abbildung 5.18: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm- $\text{KCl}$ -Gemische .....	78
Abbildung 5.19: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm- $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gemische .....	79
Abbildung 5.20: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm-PVC-Gemische .....	80
Abbildung 5.21: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Gemische .....	80
Abbildung 5.22: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Gemische .....	81
Abbildung 5.23: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm- $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Gemische .....	82
Abbildung 5.24: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm- $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Gemische .....	83
Abbildung 5.25: Thermogravimetrische Analyse für Klärschlamm- $\text{CaCO}_3$ -Gemische.....	83
Abbildung 5.26: Ergebnisse zum Ascheschmelzverhalten vier verschiedener Klärschlammaschen ohne vorherige Zugabe von Additiven. Die Ascheherstellung erfolgte bei 550 °C im Labormuffelofen in Luftatmosphäre .....	85
Abbildung 5.27: Ergebnisse zur Untersuchung des Ascheschmelzverhaltens bei Zugabe von Additiven. Dargestellt sind die ermittelten Temperaturen für den Sinterbeginn der Aschen, die bei 550 °C im Muffelofen aus Klärschlamm-Additiv-Gemischen hergestellt wurden .....	85
Abbildung 5.28: Ergebnisse zur Untersuchung des Ascheschmelzverhaltens bei Zugabe von Additiven. Dargestellt sind die ermittelten Temperaturen für den Sinterbeginn der Aschen, die bei 815 °C im Muffelofen aus Klärschlamm-Additiv-Gemischen hergestellt wurden .....	86
Abbildung 6.1: Bleigehalte drei verschiedener Klärschlämme ohne Additivzugabe sowie deren nach thermischer Behandlung im Muffelofen resultierender Aschen.....	88
Abbildung 6.2: Bleireduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung dreier verschiedener Klärschlammproben ohne Additivzugabe im Muffelofen .....	89
Abbildung 6.3: Bleireduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen unter Zugabe verschiedener Additive .....	89

---

Abbildung 6.4: Bleireduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen unter Zugabe diverser Additive .....	90
Abbildung 6.5: Bleireduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen unter Zugabe diverser Additive .....	90
Abbildung 6.6: Nickelgehalte drei verschiedener Klärschlämme ohne Additivzugabe sowie derer nach thermischer Behandlung im Muffelofen resultierender Aschen.....	91
Abbildung 6.7: Nickelreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung dreier verschiedener Klärschlammproben ohne Additivzugabe im Muffelofen.....	92
Abbildung 6.8: Nickelreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen unter Zugabe diverser Additive .....	92
Abbildung 6.9: Nickelreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen unter Zugabe diverser Additive .....	93
Abbildung 6.10: Nickelreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen unter Zugabe diverser Additive .....	93
Abbildung 6.11: Kupfergehalte drei verschiedener Klärschlämme ohne Additivzugabe sowie derer nach thermischer Behandlung im Muffelofen resultierender Aschen.....	94
Abbildung 6.12: Kupferreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung dreier verschiedener Klärschlammproben ohne Additivzugabe im Muffelofen.....	94
Abbildung 6.13: Kupferreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im unter Zugabe diverser Additive.....	95
Abbildung 6.14: Kupferreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen unter Zugabe diverser Additive .....	95
Abbildung 6.15: Kupferreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen unter Zugabe diverser Additive .....	96
Abbildung 6.16: Zinkgehalte drei verschiedener Klärschlämme ohne Additivzugabe sowie derer nach thermischer Behandlung im Muffelofen resultierender Aschen.....	97
Abbildung 6.17: Zinkreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung dreier verschiedener Klärschlammproben ohne Additivzugabe im Muffelofen.....	97
Abbildung 6.18: Zinkreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen unter Zugabe diverser Additive .....	98

---

Abbildung 6.19: Zinkreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen unter Zugabe diverser Additive .....	98
Abbildung 6.20: Zinkreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen unter Zugabe diverser Additive .....	99
Abbildung 6.21: Chlorgehalt im festen Rückstand nach thermischer Behandlung im Labormuffelofen und Zugabe verschiedener Additivkonzentrationen .....	100
Abbildung 6.22: Chlorgehalt im festen Rückstand nach thermischer Behandlung im Labormuffelofen und Zugabe verschiedener Additivkonzentrationen .....	100
Abbildung 6.23: Chlorgehalt im festen Rückstand nach thermischer Behandlung im Labormuffelofen und Zugabe verschiedener Additivkonzentrationen .....	101
Abbildung 6.24: Gegenüberstellung der HCl-Gehalte im Roh- und Reingas an Versuchstag 1 .....	102
Abbildung 6.25: Gegenüberstellung der HCl-Gehalte des Roh- und Reingases an Versuchstag 2 .....	102
Abbildung 6.26: Emissionsmesswerte für HCl und SO <sub>2</sub> im Rohgas über den gesamten Versuchszeitraum .....	104
Abbildung 6.27: Bleigehalt der Klärschlammasche aus der Verbrennung im Industriemaßstab mit variierender Additivzugabe .....	104
Abbildung 6.28: Nickelgehalt der Klärschlammasche aus der Verbrennung im Industriemaßstab mit variierender Additivzugabe .....	105
Abbildung 6.29: Kupfergehalt der Klärschlammasche aus der Verbrennung im Industriemaßstab mit variierender Additivzugabe .....	106
Abbildung 6.30: Zinkgehalt der Klärschlammasche aus der Verbrennung im Industriemaßstab mit variierender Additivzugabe .....	106
Abbildung 6.31: Chlorgehalt der Klärschlammasche aus der Verbrennung im Industriemaßstab mit variierender Additivzugabe .....	107
Abbildung 6.32: Phosphorgehalt der vier in den Versuchen verwendeten Klärschlammproben sowie derer nach thermischer Behandlung im Labormuffelofen bzw. in der stationären Wirbelschicht (KS 4, GV) resultierender Aschen.....	109
Abbildung 6.33: Anteil des aus drei verschiedenen Klärschlammproben in den jeweiligen festen Rückstand der thermischen Behandlung überführten Phosphors .....	110

---

Abbildung 6.34: Anteil des aus Klärschlamm oder Klärschlamm-Additiv-Gemischen in den jeweiligen festen Rückstand der thermischen Behandlung überführten Phosphors bei 850 °C.....	111
Abbildung 6.35: Anteil des aus Klärschlamm oder Klärschlamm-Additiv-Gemischen in den jeweiligen festen Rückstand der thermischen Behandlung überführten Phosphors bei 950 °C.....	111
Abbildung 6.36: Anteil des aus Klärschlamm oder Klärschlamm-Additiv-Gemischen in den jeweiligen festen Rückstand der thermischen Behandlung bei 1.050 °C überführten Phosphors.....	112
Abbildung 6.37: Phosphorgehalt der Klärschlammasche aus der Verbrennung in der großtechnischen stationären Wirbelschicht mit variierender Additivzugabe .....	112
Abbildung 6.38: Magnesiumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung bei 850 °C und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen .....	113
Abbildung 6.39: Magnesiumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung bei 950 °C und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen .....	113
Abbildung 6.40: Magnesiumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung bei 1.050 °C und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen .....	114
Abbildung 6.41: Magnesiumgehalt der Klärschlammasche aus der Verbrennung in der großtechnischen stationären Wirbelschicht mit variierender Additivzugabe.....	114
Abbildung 6.42: Calciumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung bei 850 °C und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen .....	115
Abbildung 6.43: Calciumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung bei 950 °C und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen .....	116
Abbildung 6.44: Calciumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung bei 1.050 °C und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen .....	116
Abbildung 6.45: Calciumgehalt der Klärschlammasche aus der Verbrennung in der großtechnischen stationären Wirbelschicht mit variierender Additivzugabe .....	117
Abbildung 6.46: Natriumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung bei 850 °C und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen .....	118
Abbildung 6.47: Natriumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung bei 950 °C und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen .....	118
Abbildung 6.48: Natriumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung bei 1.050 °C und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen .....	119

---

Abbildung 6.49: Kaliumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung bei 850 °C und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen .....	119
Abbildung 6.50: Kaliumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung bei 950 °C und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen .....	120
Abbildung 6.51: Kaliumgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung bei 1.050 °C und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen .....	120
Abbildung 6.52: Schwefelgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung bei 850 °C und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen .....	121
Abbildung 6.53: Schwefelgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung bei 950 °C und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen .....	122
Abbildung 6.54: Schwefelgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung bei 1.050 °C und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen .....	122
Abbildung 6.55: Schwefelgehalt der Klärschlammasche aus der Verbrennung in der großtechnischen stationären Wirbelschicht mit variierender Additivzugabe .....	123
Abbildung 6.56: Relative Löslichkeit des im festen Rückstand der thermischen Behandlung (5 % Additivzugabe) enthaltenen Phosphors in Wasser, zweiprozentiger Zitronensäure und Neutral-Ammonocitrat.....	124
Abbildung 6.57: Relative Löslichkeit des im festen Rückstand der thermischen Behandlung (10 % Additivzugabe) enthaltenen Phosphors in Wasser, zweiprozentiger Zitronensäure und Neutral-Ammonocitrat.....	125
Abbildung 6.58: Relative Löslichkeit des im festen Rückstand der thermischen Behandlung (15 % Additivzugabe) enthaltenen Phosphors in Wasser, zweiprozentiger Zitronensäure und Neutral-Ammonocitrat.....	126
Abbildung 6.59: Zusammenfassung der Ergebnisse der Laboruntersuchungen zur Schwermetallreduktion sowie dem Transfer von Chlor vom Klärschlamm in die Klärschlammasche und der erzielten Phosphorrückgewinnung. ....	128
Abbildung 7.1: Schematische Darstellung einer Klärschlammverbrennungsanlage mit integriertem additivgestützten thermochemischen Phosphor-Recycling .....	145
Abbildung 7.2: Massen- und Energiebilanz für das erstellte Anlagenkonzept einer Klärschlammverbrennung mit integriertem additivgestützten thermochemischen Phosphor-Recycling .....	151

Abbildung 7.3: Sensitivitätsanalyse der Behandlungskosten unter Variation der Betriebsmittelkosten für Natronlauge, Additiv und Entsorgungskosten bzw. Erlöse für die anfallende Klärschlammasche .....	159
Abbildung A.1: Gegenüberstellung der RFA- und ICP-Analyseergebnisse für Natrium, Magnesium, Calcium und Kalium für neun verschiedene Klärschlammproben .....	197
Abbildung A.2: Gegenüberstellung der RFA- und ICP-Analyseergebnisse für Aluminium, Silizium, Eisen, Arsen und Chrom für neun verschiedene Klärschlammproben.....	198
Abbildung A.3: Gegenüberstellung der RFA- und ICP-Analyseergebnisse für Natrium, Magnesium, Calcium und Kalium für sieben verschiedene Klärschlammascheprobe.....	201
Abbildung A.4: Gegenüberstellung der RFA- und ICP-Analyseergebnisse für Aluminium, Silizium, Eisen, Arsen und Chrom für sieben verschiedene Klärschlammascheprobe. ....	202
Abbildung A.5: Mikroskopische Aufnahmen von Asche aus der Verbrennung bei verschiedenen Temperaturen und mit unterschiedlichen Zusatzstoffkonzentrationen .....	203
Abbildung A.6: Schwermetallreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung der Klärschlammprobe KS 1 im Muffelofen ohne Zugabe von Additiven.....	205
Abbildung A.7: Schwermetallreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung der Klärschlammprobe KS 1 im Muffelofen unter Zugabe von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ .....	205
Abbildung A.8: Schwermetallreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung der Klärschlammprobe KS 1 im Muffelofen unter Zugabe von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ .....	206
Abbildung A.9: Schwermetallreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung drei verschiedener Klärschlammproben im Muffelofen unter Zugabe von 5 % $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ .....	206
Abbildung A.10: Schwermetallreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen unter Zugabe von 10 % $CaCl_2$ .....	207
Abbildung A.11: Phosphorgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung bei 850 °C und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen .....	207
Abbildung A.12: Phosphorgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung bei 950 °C und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen .....	208
Abbildung A.13: Phosphorgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung bei 1.050 °C und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen .....	208

---

Abbildung A.14: Relative Massenänderung gemäß thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen mittels FactSage für die Additive $MgCl_2$ , $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , $CaCl_2$ und $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ .....	209
Abbildung A.15: Relative Massenänderung gemäß thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen mittels FactSage für die Additive $NaCl$ , $KCl$ und $NH_4Cl$ .....	209
Abbildung A.16: Relative Massenänderung gemäß thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen mittels FactSage für die Additive $Na_2SO_4$ , $Na_2CO_3$ , $K_2SO_4$ , $K_2CO_3$ , $CaCO_3$ .....	210
Abbildung A.17: Löslichkeit des im festen Rückstand der thermischen Behandlung enthaltenen Phosphors in Wasser .....	214
Abbildung A.18: Löslichkeit des im festen Rückstand der thermischen Behandlung enthaltenen Phosphors in zweiprozentiger Zitronensäure.....	215
Abbildung A.19: Löslichkeit des im festen Rückstand der thermischen Behandlung enthaltenen Phosphors in Neutral-Ammoncitrat .....	215
Abbildung A.20: Schematische Darstellung eines alternativen Konzepts für eine Klärschlammverbrennungsanlage ohne integriertem Phosphor-Recycling.....	216
Abbildung A.21: Phosphorrückgewinnung und Schwermetallreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen unter Zugabe verschiedener Additive und Additivmischungen .....	217

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Charakteristische Zusammensetzung ausgefallter entwässerter kommunaler Klärschlämme .....	5
Tabelle 2.2: Klärschlammbezogene Grenzwerte der AbfklärV .....	8
Tabelle 2.3: Schadstoffgrenzwerte der DüMV .....	9
Tabelle 2.4: Schadstoffgrenzwerte der EU-DüPV für anorganische Makronährstoff-Düngemittel .....	10
Tabelle 2.5: Emissionsgrenzwerte nach 17. BImSchV. ....	11
Tabelle 2.6: Einteilung verschiedener Phosphorrückgewinnungsverfahren .....	18
Tabelle 3.1: Wertebereiche für Schwermetallgehalte in kommunalen Klärschlämmen und Klärschlammaschen sowie Gegenüberstellung der Grenzwerte der AbfklärV und DüMV .....	25
Tabelle 3.2: Schwermetalle sowie deren Verbindungen in Klärschlamm und Klärschlammasche unter Angabe der Schmelz- und Siedepunkte .....	26
Tabelle 4.1: In den Laboruntersuchungen zum additivgestützten thermochemischen Phosphor-Recycling eingesetzte Additive .....	44
Tabelle 4.2: Betriebsdaten der Klärschlamm-Monoverbrennungsanlage. ....	52
Tabelle 4.3: Informationen zur Magnesium- und Calciumchlorid-Lösung .....	53
Tabelle 4.4: Zeitlicher Ablauf der Additivzugabe .....	55
Tabelle 4.5: Massen- und Volumenströme der zuzugebenden Additive .....	55
Tabelle 5.1: Vergleich der Analyseergebnisse der untersuchten Klärschlämme mit den Grenzwerten der AbfklärV und DüMV .....	62
Tabelle 5.2: Vergleich der Analyseergebnisse von Klärschlammasche mit den Grenzwerten der AbfklärV und DüMV .....	67
Tabelle 6.1: Gegenüberstellung der gemessenen Emissionen während des Versuchszeitraumes mit den genehmigten Emissionsgrenzwerten der Anlage. ....	103
Tabelle 7.1: Berechnete Elementgehalte der Klärschlammasche nach thermochemischer Behandlung des Referenzklärschlammes auf Basis der Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen. ....	143

---

Tabelle 7.2: Berechnete Rauchgaszusammensetzung nach Kessel und vor der Abgasreinigung unter Angabe der Grenzwerte der 17. BImSchV. ....	148
Tabelle 7.3: Massenbilanz des erstellten Anlagenkonzept mit Gegenüberstellung zur klassischen Klärschlammverbrennung. ....	153
Tabelle 7.4: Energiebilanz für Trocknungs- und Verbrennungsprozess im erstellten Anlagenkonzept mit Gegenüberstellung zur klassischen Klärschlammverbrennung. ....	154
Tabelle 7.5: Investitionskosten für das erstellte Anlagenkonzept mit Gegenüberstellung zur klassischen Klärschlammverbrennung. ....	155
Tabelle 7.6: Übersicht der kalkulierten jährlichen Kapital- und Betriebskosten sowie der resultierenden Gesamtbehandlungskosten. ....	156
Tabelle 7.7: Parametervariation in der Sensitivitätsanalyse. ....	159
Tabelle A.1: Vergleich der Analyseergebnisse der untersuchten Klärschlämme mit den Grenzwerten der AbfklärV und DüMV. ....	195
Tabelle A.2: Analyseergebnisse der vier für die labor- und großtechnischen Versuche verwendeten Klärschlämme. ....	196
Tabelle A.3: Vergleich der Analyseergebnisse der untersuchten Klärschlammaschen, die bei 850 °C im Muffelofen hergestellt wurden, mit den Grenzwerten der AbfklärV und DüMV. ....	199
Tabelle A.4: Klärschlammaschezusammensetzung der bei 850 °C verbrannten Klärschlammaschen, die für die Untersuchungen im Labor- und Industriemaßstab verwendet wurden. ....	200
Tabelle A.5: Ergebnisse der mittels FactSage berechneten Schwermetallreduktionen für die Elemente Blei, Nickel, Kupfer und Zink sowie der berechnete Transfer der Elemente Chlor und Phosphor in den festen Rückstand .....	210
Tabelle A.6: Betriebsmittel- und Entsorgungskostenkosten .....	216

## Literaturverzeichnis

- [1] Bertau, M.; Fröhlich, P.; Gellermann, C.; Maurer, A.; Vohrer, U.; Wendler, K.: Phosphatrückgewinnung. Statuspapier der ProcessNet-Fachgruppe "Rohstoffe", 2017
- [2] Kraus, F.; Zamzow, M.; Conzelmann, L.; Remy, C.; Kleyböcker, A.; Seis, W.; Miehe, U.; Hermann, L.; Hermann, R.; Kabbe, C.: Ökobilanzieller Vergleich der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserstrom mit der Düngemittelproduktion aus Rohphosphaten unter Einbeziehung von Umweltfolgeschäden und deren Vermeidung. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau, TEXTE 13/2019
- [3] Blengini, G. A. und Grohol, M.: Methodology for establishing the EU list of critical raw materials. Guidelines. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2017 - ISBN: 9789279680519.
- [4] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe: Rohstoffwirtschaftliche Steckbriefe - Phosphat (2014), Juli 2014
- [5] Kratz, S.; Schick, J.; Schwiekh, R.; Schnug, E.: Abschätzung des Potentials erneuerbarer P-haltiger Rohstoffe in Deutschland zur Substitution rohphosphathaltiger Düngemittel. In: Journal für Kulturpflanzen. 66. Jg., 2014, Nr. 8, S. 261–275
- [6] Roskosch, A. und Heidecke, P.: Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland. vollständig überarbeitete Auflage. Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt, 2018
- [7] Kabbe, C.: Sauberer Phosphor - Rezyklatqualitäten und Frachtenbetrachtung. In: Holm, O. et al. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm 5. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2022, S. 390–400
- [8] Knickel, T.: Stand der Planungen und Umsetzungen zur Phosphorrückgewinnungspflicht ab 2029 in Deutschland. Ergebnisse einer Umfrage unter Kläranlagenbetreibern. In: Holm, O. et al. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm 5. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2022, S. 300–314
- [9] Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost (Klärschlammverordnung). AbfKlärV, 27.09.2017
- [10] Gujer, W.: Siedlungswasserwirtschaft. 3., bearb. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007 - ISBN: 9783540343295.
- [11] Koppe, P. und Stozek, A.: Kommunales Abwasser. Seine Inhaltsstoffe nach Herkunft, Zusammensetzung und Reaktion im Reinigungsprozeß einschließlich Klärschlämme. Essen: Vulkan-Verlag, 1999 - ISBN: 978-3802728334.
- [12] Denkert, R.; Kopp, J.; Meyer, H.; Wolf, S.; Ewert, W.; Loll, U.; Melsa, A.; Roediger, M.; Sievers, M.; Reifenstuhl, R.: Merkblatt DWA-M 366. Maschinelle Schlammentwässerung. Hennef, 2013 - ISBN: 978-3-942964-80-7.

- [13] Rosenwinkel, K.-H.; Kroiss, H.; Dichtl, N.; Seyfried, C.-F.; Weiland, P. (Hrsg.): *Anaerobtechnik. Abwasser-, Schlamm- und Reststoffbehandlung, Biogasgewinnung*. Berlin: Springer Vieweg, 2015
- [14] DWA-Fachausschuss AK-3: Merkblatt DWA-M 387 Thermische Behandlung von Klärschlämmen. Mitverbrennung in Kraftwerken. Hennef: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft Abwasser und Abfall, 2012 - ISBN: 978-3-942964-29-6.
- [15] Bondarczuk, K.; Markowicz, A.; Piotrowska-Seget, Z.: The urgent need for risk assessment on the antibiotic resistance spread via sewage sludge land application. In: *Environment International*. 87. Jg., 2016, S. 49–55. DOI: 10.1016/j.envint.2015.11.011
- [16] Lewis, D. L. und Gattie, D. K.: Pathogen Risks From Applying Sewage Sludge to Land. In: *Environmental Science & Technology*. 36. Jg., 2002, Nr. 13, 286A-293A. DOI: 10.1021/es0223426
- [17] Zuloaga, O.; Navarro, P.; Bizkarguenaga, E.; Iparraguirre, A.; Vallejo, A.; Olivares, M.; Prieto, A.: Overview of extraction, clean-up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage sludge. A review. In: *Analytica chimica acta*. 736. Jg., 2012, S. 7–29. DOI: 10.1016/j.aca.2012.05.016
- [18] Hudcová, H.; Vymazal, J.; Rozkošný, M.: Present restrictions of sewage sludge application in agriculture within the European Union. In: *Soil and Water Research*. 14. Jg., 2019, Nr. No. 2, S. 104–120. DOI: 10.17221/36/2018-SWR
- [19] Díaz-Cruz, M. S.; García-Galán, M. J.; Guerra, P.; Jelic, A.; Postigo, C.; Eljarrat, E.; Farré, M.; López de Alda, M. J.; Petrovic, M.; Barceló, D.: Analysis of selected emerging contaminants in sewage sludge. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 28. Jg., 2009, Nr. 11, S. 1263–1275. DOI: 10.1016/j.trac.2009.09.003
- [20] Stenzel, F.; Jung, R.; Wiesgickl, S.; Dexheimer, K.; Eißing, M.; Mundt, M.: Arzneimittelrückstände in Rezyklaten der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen. In: *Umweltbundesamt, TEXTE 31/2019*
- [21] Ciešlik, B. M.; Namieśnik, J.; Konieczka, P.: Review of sewage sludge management. Standards, regulations and analytical methods. In: *Journal of Cleaner Production*. 90. Jg., 2015, S. 1–15. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.11.031
- [22] Syed-Hassan, S. S. A.; Wang, Y.; Hu, S.; Su, S.; Xiang, J.: Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel. Fundamentals, challenges and considerations. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 80. Jg., 2017, S. 888–913. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.262
- [23] Schnell, M.; Horst, T.; Quicker, P.: Thermal treatment of sewage sludge in Germany: A review. In: *Journal of Environmental Management*. 263. Jg., 2020, Nr. 263, S. 110367. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110367
- [24] Christodoulou, A. und Stamatelatou, K.: Overview of legislation on sewage sludge management in developed countries worldwide. In: *Water science and technology: a journal of the*

- International Association on Water Pollution Research. 73. Jg., 2016, Nr. 3, S. 453–462. DOI: 10.2166/wst.2015.521
- [25] Lux, J. und Schaum, C.: Bewertung von Varianten zur Klärschlammbehandlung aus technischer, ökonomischer und ökologischer Sicht. In: Verein zur Förderung des Instituts WAR der TU Darmstadt (Hrsg.): Schriftenreihe WAR - 85. Darmstädter Seminar. Darmstadt: Inst. WAR, 2010, S. 119–128
- [26] Destatis: Statistisches Bundesamt. Klärschlamm Entsorgung aus der öffentlichen Abwasserbehandlung. URL: <https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Umwelt/Wasserwirtschaft/Tabellen/liste-klarschlammverwertungsart.html> [Stand: 04.03.2023]
- [27] Schnell, M.; Horst, T.; Quicker, P.: Thermische Verwertung von Klärschlamm. In: Quicker, P.; Schnurer, H.; Zeschmar-Lahl, B. (Hrsg.): Müllhandbuch. Sammlung und Transport, Behandlung und Ablagerung sowie Vermeidung und Verwertung von Abfällen. Berlin: Erich Schmidt Verlag GmbH & Co. KG, 2018
- [28] Schnell, M. und Quicker, P.: Alternative Verfahren zur thermischen Klärschlammbehandlung. In: MÜLL und ABFALL, 2021, Nr. 2, S. 67–75. DOI: 10.37307/j.1863-9763.2021.02.04
- [29] Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis (Abfallverzeichnis-Verordnung). AVV, 30.06.2020
- [30] Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen (Kreislaufwirtschaftsgesetz). KrWG, 10.08.2021
- [31] Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung. Novelle AbfKlärV, 24.05.2017
- [32] Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung). DüMV, 26.05.2015
- [33] Knickel, T.; Apitz, S.; Frank, D.; Hagspiel, B.; Klose, S.; Spitznagel, M.; Steffens, D.; Volkstädt, K.: Politikmemorandum der Deutschen Phosphor-Plattform. Positionen zur Umwelt- und Landwirtschaftspolitik. Deutsche Phosphor-Plattform DPP e.V., 23.10.2020
- [34] Verordnung (EU) 2019/1009 des europäischen Parlaments und des Rates mit Vorschriften für die Bereitstellung von EU-Düngeprodukten auf dem Markt und zur Änderung der Verordnungen (EG) Nr. 1069/2009 und (EG) Nr. 1107/2009 sowie zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 2003/2003. EU-DüPV, 2019
- [35] Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen). 17. BImSchV, 02.05.2013
- [36] Quicker, P.: Waste, 7. Thermal Treatment. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Wiley, 2020, S. 1–54

- [37] Schnell, M. und Quicker, P.: Klärschlammverbrennung in einer stationären Wirbelschicht mit integrierter Phosphor-Rückgewinnung. In: Chemie Ingenieur Technik, 2020, Nr. 92, S. 387–394. DOI: 10.1002/cite.201900148
- [38] Galey, B.; Gautier, M.; Kim, B.; Blanc, D.; Chatain, V.; Ducom, G.; Dumont, N.; Gourdon, R.: Trace metal elements vaporization and phosphorus recovery during sewage sludge thermochemical treatment - A review. In: Journal of hazardous materials. 424. Jg., 2021 // 2022, S. 127360. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127360
- [39] Krüger, O. und Adam, C.: Monitoring von Klärschlammmonoverbrennungsaschen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Ermittlung ihrer Rohstoffrückgewinnungspotentiale und zur Erstellung von Referenzmaterial für die Überwachungsanalytik. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau, TEXTE 49/2014
- [40] DWA-Arbeitsgruppe KEK-3.1: Merkblatt DWA-M 379 Klärschlamm Trocknung. 1. Auflage. Hennef, Deutschland: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft Abwasser und Abfall e.V., 2021 - ISBN: 3968620976.
- [41] Geyer, J.: Klärschlamm Trocknung in Deutschland. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Vol. 10. Neuruppin: TK Verlag, 2013, S. 927–948
- [42] Lehrmann, F.: Überblick über die thermische Klärschlammbehandlung. Trocknung, Monoverbrennung und Mitverbrennung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Vol. 10. Neuruppin: TK Verlag, 2013, S. 901–926
- [43] DWA-Fachausschuss AK-3: Merkblatt DWA-M 386 Thermische Behandlung von Klärschlämmen. Monoverbrennung. Hennef (Sieg): Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft Abwasser und Abfall, 2011 - ISBN: 9783942964036.
- [44] Wang, L.; Skjevrak, G.; Hustad, J. E.; Grønli, M. G.: Sintering characteristics of sewage sludge ashes at elevated temperatures. In: Fuel Processing Technology. 96. Jg., 2012, S. 88–97. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.12.022
- [45] Schnell, M. und Quicker, P.: Mitverbrennung von Klärschlamm in Braun- und Steinkohlekraftwerken. In: Czakainski, M. (Hrsg.): Energiewirtschaftliche Tagesfragen 70. Jg., Heft 9: VDE Verlag GmbH, 2020, S. 34–37
- [46] Buttman, M. und Yalcin, E.: Das TerraNova® ultra Verfahren (Hydrothermale Karbonisierung): Massenbilanzen, Rückbelastung der Kläranlage und Phosphorrückgewinnung. In: Holm, O. et al. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm 5. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2022, S. 128–142
- [47] Gutjahr, M. und Niemann, K.: Abgasreinigung für Mono-Klärschlammverbrennungsanlagen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 11. Neuruppin: TK, 2014, S. 693–712
- [48] Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.; Hofbauer, H.: Energie aus Biomasse. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016 - ISBN: 978-3-662-47437-2.

- [49] Stöcklein, F.; Tebert, C.; Töfge, K.: Evaluation und Minderung klimarelevanter Gase aus Abfallverbrennungsanlagen. Dessau-Roßlau, TEXTE 102/2018
- [50] Heidecke, P.: Lachgasemissionen bei der Klärschlammbehandlung. In: Holm, O.; Quicker, P.; Kopp-Assenmacher, S. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm 4. Neuruppin: TK Verlag, 2021, S. 182–189
- [51] Durchführungsbeschluss (EU) 2019/2010 der Kommission vom 12. November 2019 über Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken (BVT) gemäß der Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates in Bezug auf die Abfallverbrennung. Aktenzeichen C(2019) 7987. BVT, 2019
- [52] Margraf, R.: Erste Erfahrungen aus dem Betrieb konditioniert trockener RGR nach Mono-KSV – Ergebnisse und Konsequenzen für zukünftige Projekte. In: Holm, O. et al. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm 5. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2022, S. 252–267
- [53] Schüttenhelm, W.: Rauchgasreinigungskonzepte für neue Klärschlammbehandlungsanlagen. (Reihe: 16. Potsdamer Fachtagung: Optimierung der thermischen Abfall- und Reststoffbehandlung, Perspektiven und Möglichkeiten. Potsdam, 21.02.2018)
- [54] Montag, D.: Stand der Umsetzung der Phosphorrückgewinnung in Deutschland. (Reihe: 33. Aachener Kolloquium für Abfall- und Ressourcenwirtschaft. Aachen, 25.11.2021)
- [55] Schaum, C. A.; Hubert, C.; Steiniger, B.; Steinle, E.; Athanasiadis, K.: Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserbehandlung. Abschlussbericht im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Umwelt (LfU). (Reihe: Mitteilungen / Institut für Wasserwesen, Universität der Bundeswehr München, Nr. 130 (2020)). Neubiberg: Universität der Bundeswehr München Institut für Wasserwesen, 2020 - ISBN: 9783943207453.
- [56] Cieślik, B. und Konieczka, P.: A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. In: Journal of Cleaner Production. 142. Jg., 2017, S. 1728–1740. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.11.116
- [57] Adam, C.: Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm. (Reihe: 1. Berliner Klärschlammkonferenz. Berlin, 05.11.2018)
- [58] Laga Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall: Ressourcenschonung durch Phosphorrückgewinnung. Abschlussbericht, Juli 2015
- [59] Spörri, A.; Erny, I.; Hermann, L.; Hermann, R.: Beurteilung von Technologien zur Phosphorrückgewinnung. Gesamtheitliche Beurteilung der Nachhaltigkeit und Realisierbarkeit von P-Rückgewinnungstechnologien im Schweizer Kontext. Bern: Bundesamt für Umwelt BAFU Abteilung Abfall und Rohstoffe, 2017
- [60] Deutsche Phosphor-Plattform DPP e.V.: Kennblatt AirPrex. URL: [https://www.deutsche-phosphor-plattform.de/wp-content/uploads/2018/06/Kennblatt\\_AirPrex.pdf](https://www.deutsche-phosphor-plattform.de/wp-content/uploads/2018/06/Kennblatt_AirPrex.pdf) [Stand: 25.03.2023]

- [61] Jupp, A. R.; Beijer, S.; Narain, G. C.; Schipper, W.; Sloopweg, J. C.: Phosphorus recovery and recycling - closing the loop. In: *Chemical Society reviews*. 50. Jg., 2021, Nr. 1, S. 87–101. DOI: 10.1039/d0cs01150a
- [62] Schmidt; Michaela; Schwarzmann, O.; Hagspiel, B.: KRN Mephrec. Klärschlamm zu Energie, Dünger, Eisen mit metallurgischen Phosphorrecycling in einem Verfahrensschritt (KRN-Mephrec), 20.04.2018
- [63] Windisch, S.; Ponak, C.; Mally, V.; Raupenstrauch, H.: Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen mit dem RecoPhos-Prozess. In: *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft*. 72. Jg., 2020, Nr. 9-10, S. 421–428. DOI: 10.1007/s00506-020-00696-3
- [64] Meng, X.; Huang, Q.; Xu, J.; Gao, H.; Yan, J.: A review of phosphorus recovery from different thermal treatment products of sewage sludge. In: *Waste Disposal & Sustainable Energy*. 1. Jg., 2019, Nr. 2, S. 99–115. DOI: 10.1007/s42768-019-00007-x
- [65] Adam, C.; Kley, G.; Simon, F.-G.: Thermal Treatment of Municipal Sewage Sludge Aiming at Marketable P-Fertilisers. In: *MATERIALS TRANSACTIONS*. 48. Jg., 2007, Nr. 12, S. 3056–3061. DOI: 10.2320/matertrans.MK200707
- [66] Adam, C.; Peplinski, B.; Michaelis, M.; Kley, G.; Simon, F.-G.: Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. In: *Waste management (New York, N.Y.)*. 29. Jg., 2009, Nr. 3, S. 1122–1128. DOI: 10.1016/j.wasman.2008.09.011
- [67] Fraissler, G.; Jöller, M.; Mattenberger, H.; Brunner, T.; Obernberger, I.: Thermodynamic equilibrium calculations concerning the removal of heavy metals from sewage sludge ash by chlorination. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 48. Jg., 2009, Nr. 1, S. 152–164. DOI: 10.1016/j.cep.2008.03.009
- [68] Galey, B.; Kim, B.; Blanc, D.; Ducom, G.; André, E.; Chatain, V.; Rousset, N.; Dumont, N.; Zürcher, J.; Gourdon, R.; Guyot, C.; Gautier, M.: Sewage sludge thermochemical treatment with MgCl<sub>2</sub>: Preparation conditions impact on trace metal elements vaporization and phosphorus recovery. In: *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 27. Jg., 2022, S. 100652. DOI: 10.1016/j.scp.2022.100652
- [69] Herzel, H.; Krüger, O.; Hermann, L.; Adam, C.: Sewage sludge ash -A promising secondary phosphorus source for fertilizer production. In: *The Science of the total environment*. 542. Jg., 2015, Nr. Pt B, S. 1136–1143. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.059
- [70] Herzel, H.; Stemann, J.; Simon, S.; Adam, C.: Comparison of thermochemical treatment of sewage sludge ash with sodium sulphate in laboratory-scale and pilot-scale experiments. In: *International Journal of Environmental Science and Technology*. 19. Jg., 2022, Nr. 3, S. 1997–2006. DOI: 10.1007/s13762-021-03252-y
- [71] Jeon, S. und Kim, D.-J.: Enhanced phosphorus bioavailability and heavy metal removal from sewage sludge ash through thermochemical treatment with chlorine donors. In: *Journal of*

- Industrial and Engineering Chemistry. 58. Jg., 2018, S. 216–221. DOI: 10.1016/j.jiec.2017.09.028
- [72] Li, C. P.: Fuzzy Evaluation of Optimum Gasification Temperature of Sludge Derived Fuel. In: *Advanced Materials Research*. 726-731. Jg., 2013, S. 1239–1244. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.726-731.1239
- [73] Li, R.; Zhao, W.; Li, Y.; Wang, W.; Zhu, X.: Heavy metal removal and speciation transformation through the calcination treatment of phosphorus-enriched sewage sludge ash. In: *Journal of hazardous materials*. 283. Jg., 2015, S. 423–431. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.09.052
- [74] Li, R.; Teng, W.; Li, Y.; Wang, W.; Yang, T.; Zhang, Z.: Coenrichment characteristics of phosphorus and heavy metals in incinerated sewage sludge ash. In: *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2016. DOI: 10.1002/ep.12317
- [75] Liu, J.; Fu, J.; Ning, X.; Sun, S.; Wang, Y.; Xie, W.; Huang, S.; Zhong, S.: An experimental and thermodynamic equilibrium investigation of the Pb, Zn, Cr, Cu, Mn and Ni partitioning during sewage sludge incineration. In: *Journal of environmental sciences (China)*. 35. Jg., 2015, S. 43–54. DOI: 10.1016/j.jes.2015.01.027
- [76] Marrero, T. W.; McAuley, B. P.; Sutterlin, W. R.; Steven Morris, J.; Manahan, S. E.: Fate of heavy metals and radioactive metals in gasification of sewage sludge. In: *Waste Management*. 24. Jg., 2004, Nr. 2, S. 193–198. DOI: 10.1016/S0956-053X(03)00127-2
- [77] Mattenberger, H.; Fraissler, G.; Brunner, T.; Herk, P.; Hermann, L.; Obernberger, I.: Sewage sludge ash to phosphorus fertiliser. Variables influencing heavy metal removal during thermochemical treatment. In: *Waste management (New York, N.Y.)*. 28. Jg., 2008, Nr. 12, S. 2709–2722. DOI: 10.1016/j.wasman.2008.01.005
- [78] Mattenberger, H.; Fraissler, G.; Jöller, M.; Brunner, T.; Obernberger, I.; Herk, P.; Hermann, L.: Sewage sludge ash to phosphorus fertiliser (II): Influences of ash and granulate type on heavy metal removal. In: *Waste management (New York, N.Y.)*. 30. Jg., 2010, Nr. 8-9, S. 1622–1633. DOI: 10.1016/j.wasman.2010.03.037
- [79] Nowak, B.; Perutka, L.; Aschenbrenner, P.; Kraus, P.; Rechberger, H.; Winter, F.: Limitations for heavy metal release during thermo-chemical treatment of sewage sludge ash. In: *Waste management (New York, N.Y.)*. 31. Jg., 2011, Nr. 6, S. 1285–1291. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.01.029
- [80] Nowak, B.; Wegerer, H.; Aschenbrenner, P.; Rechberger, H.; Winter, F.: Sewage sludge ash to phosphate fertilizer by chlorination and thermal treatment: residence time requirements for heavy metal removal. In: *Environmental technology*. 33. Jg., 2012, Nr. 19-21, S. 2375–2381. DOI: 10.1080/09593330.2012.669413
- [81] Saleh Bairq, Z. A.; Li, R.; Li, Y.; Gao, H.; Sema, T.; Teng, W.; Kumar, S.; Liang, Z.: New advancement perspectives of chloride additives on enhanced heavy metals removal and

- phosphorus fixation during thermal processing of sewage sludge. In: *Journal of Cleaner Production*. 188. Jg., 2018, Nr. 3, S. 185–194. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.03.276
- [82] Severin, M.; Breuer, J.; Rex, M.; Stemann, J.; Adam, C.; van den Weghe, H.; Kücke, M.: Phosphate fertilizer value of heat treated sewage sludge ash. In: *Plant Soil Environ.*, 2014, Nr. 12, S. 555–561
- [83] Steckenmesser, D.; Vogel, C.; Adam, C.; Steffens, D.: Effect of various types of thermochemical processing of sewage sludges on phosphorus speciation, solubility, and fertilization performance. In: *Waste management (New York, N.Y.)*. 62. Jg., 2017, S. 194–203. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.02.019
- [84] Vogel, C. und Adam, C.: Heavy metal removal from sewage sludge ash by thermochemical treatment with gaseous hydrochloric acid. In: *Environmental science & technology*. 45. Jg., 2011, Nr. 17, S. 7445–7450. DOI: 10.1021/es2007319
- [85] Vogel, C.; Adam, C.; Peplinski, B.; Wellendorf, S.: Chemical reactions during the preparation of P and NPK fertilizers from thermochemically treated sewage sludge ashes. In: *Soil Science and Plant Nutrition*. 56. Jg., 2010, Nr. 4, S. 627–635. DOI: 10.1111/j.1747-0765.2010.00485.x
- [86] Vogel, C.; Exner, R. M.; Adam, C.: Heavy metal removal from sewage sludge ash by thermochemical treatment with polyvinylchloride. In: *Environmental science & technology*. 47. Jg., 2013, Nr. 1, S. 563–567. DOI: 10.1021/es300610e
- [87] Vogel, C.; Krüger, O.; Adam, C.: Thermochemical treatment of sewage sludge ash with sodium additives under reducing conditions analyzed by thermogravimetry. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 123. Jg., 2016, Nr. 2, S. 1045–1051. DOI: 10.1007/s10973-015-5016-z
- [88] Xia, Y.; Tang, Y.; Shih, K.; Li, B.: Enhanced phosphorus availability and heavy metal removal by chlorination during sewage sludge pyrolysis. In: *Journal of hazardous materials*. 382. Jg., 2020, S. 121110. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121110
- [89] Yang, F.; Chen, J.; Yang, M.; Wang, X.; Sun, Y.; Xu, Y.; Qian, G.: Phosphorus recovery from sewage sludge via incineration with chlorine-based additives. In: *Waste management (New York, N.Y.)*. 95. Jg., 2019, S. 644–651. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.06.029
- [90] Zepke, F. und Klose, S.: Analysebericht. EuPhoRe GmbH, 2017
- [91] Zepke, F. und Klose, S.: Analysebericht. EuPhoRe GmbH, 2016
- [92] Lester, J. N.: Significance and behaviour of heavy metals in waste water treatment processes I. Sewage treatment and effluent discharge. In: *Science of The Total Environment*. 30. Jg., 1983, S. 1–44. DOI: 10.1016/0048-9697(83)90002-5
- [93] Chanaka Udayanga, W. D.; Veksha, A.; Giannis, A.; Lisak, G.; Chang, V. W.-C.; Lim, T.-T.: Fate and distribution of heavy metals during thermal processing of sewage sludge. In: *Fuel*. 226. Jg., 2018, S. 721–744. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.04.045

- [94] Montag, D. M.: Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung. Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunale Kläranlagen. Dissertation. Aachen, 2008
- [95] Liu, Z.; Qian, G.; Sun, Y.; Xu, R.; Zhou, J.; Xu, Y.: Speciation Evolutions of Heavy Metals during the Sewage Sludge Incineration in a Laboratory Scale Incinerator. In: *Energy & Fuels*. 24. Jg., 2010, Nr. 4, S. 2470–2478. DOI: 10.1021/ef901060u
- [96] Elled, A.-L.; Åmand, L.-E.; Leckner, B.; Andersson, B.-Å.: The fate of trace elements in fluidised bed combustion of sewage sludge and wood. In: *Fuel*. 86. Jg., 2007, Nr. 5-6, S. 843–852. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.08.014
- [97] van de Velden, M.; Dewil, R.; Baeyens, J.; Josson, L.; Lanssens, P.: The distribution of heavy metals during fluidized bed combustion of sludge (FBSC). In: *Journal of hazardous materials*. 151. Jg., 2008, Nr. 1, S. 96–102. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.056
- [98] Krüger, O. und Adam, C.: Recovery potential of German sewage sludge ash. In: *Waste Management*. 45. Jg., 2015, S. 400–406. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.01.025
- [99] Liu, J.; Xie, C.; Xie, W.; Zhang, X.; Chang, K.; Sun, J.; Kuo, J.; Xie, W.; Liu, C.; Sun, S.; Buyukada, M.; Evrendilek, F.: Arsenic Partitioning Behavior During Sludge Co-combustion: Thermodynamic Equilibrium Simulation. In: *Waste and Biomass Valorization*. 10. Jg., 2019, Nr. 8, S. 2297–2307. DOI: 10.1007/s12649-018-0248-3
- [100] Zepke: From Sewage Sludge direct to Phosphate – Fertilizer The EuPhoRe®-Process, 2016
- [101] Muskolus, A. und Wilken, V.: Recyclingdünger und deren Phosphorverfügbarkeiten. Dresden, 10.11.2016
- [102] Kratz, S.: Methoden zur Abschätzung der Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor aus Produkten der Abwasserreinigung. (Reihe: Sitzung der Arbeitsgruppe DWA KEK 3.2 am 09.11.2016 in Frankfurt)
- [103] Kratz, S.; Vogel, C.; Adam, C.: Agronomic performance of P recycling fertilizers and methods to predict it: a review. In: *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. 115. Jg., 2019, Nr. 1, S. 1–39. DOI: 10.1007/s10705-019-10010-7
- [104] Kratz, S.; Adam, C.; Vogel, C.: Pflanzenverfügbarkeit und agronomische Effizienz von klärschlamm-basierten (P)-Recyclingdüngern. In: Holm, O. et al. (Hrsg.): *Verwertung von Klärschlamm*. Neuruppin: TK Verlag, 2018, S. 391–408
- [105] Herzel, H.; Aydin, Z.; Adam, C.: Crystalline phase analysis and phosphorus availability after thermochemical treatment of sewage sludge ash with sodium and potassium sulfates for fertilizer production. In: *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 23. Jg., 2021, Nr. 6, S. 2242–2254. DOI: 10.1007/s10163-021-01288-3
- [106] Stemann, J.; Peplinski, B.; Adam, C.: Thermochemical treatment of sewage sludge ash with sodium salt additives for phosphorus fertilizer production--Analysis of underlying chemical reactions. In: *Waste management (New York, N.Y.)*. 45. Jg., 2015, S. 385–390. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.07.029

- [107] Peplinski, B.; Adam, C.; Michaelis, M.; Kley, G.; Emmerling, F.; Simon, F.-G.: Reaction sequences in the thermochemical treatment of sewage sludge ashes revealed by X-ray powder diffraction. A contribution to the European project SUSAN. In: Zeitschrift für Kristallographie Supplements. 2009. Jg., 2009, Nr. 30, S. 459–464. DOI: 10.1524/zksu.2009.0068
- [108] Vogel, C.; Kohl, A.; Adam, C.: Spectroscopic investigation in the mid- and far-infrared regions of phosphorus fertilizers derived from thermochemically treated sewage sludge ash. In: Applied spectroscopy. 65. Jg., 2011, Nr. 3, S. 265–271. DOI: 10.1366/10-06168
- [109] Adam, C.: SUSAN - Sustainable and Safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery (Grant agreement ID 016079). Final Activitiy Report. URL: [https://cordis.europa.eu/docs/results/16/16079/120694461-6\\_en.pdf](https://cordis.europa.eu/docs/results/16/16079/120694461-6_en.pdf) [Stand: 02.02.2023]
- [110] Herzel, H.; Kugler, S. A.; Schaaf, T.; Adam, C.: Herstellung neuer Düngemittelausgangsstoffe durch thermochemische Behandlung von Klärschlammaschen. In: Holm, O. et al. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm. Neuruppin: TK Verlag, 2018, S. 495–511
- [111] Deutsche Phosphor-Plattform DPP e.V.: Kennblatt AshDec. URL: <https://www.deutsche-phosphor-plattform.de/document/verfahrenskennblatt-ashdec/> [Stand: 02.02.2023]
- [112] Adam, C. und Herzel, H.: Modifiziertes Rhenania Phosphat aus Klärschlammasche für Bayern. (Reihe: DPP Forum 2022: Phosphor-Recycling 2029 - Etappenziel erreicht? Frankfurt am Main, 13.10.2022)
- [113] Verfahren zur Eliminierung von Schadstoffen aus Klärschlamm und Verfahren zur Herstellung von Phosphaten und phosphathaltigen Verbindungen. Erfinder: Ingeborg Klose und Frank Zepke. Anmeldung: 19.03.2010
- [114] Ploteau, M.-E.; Klein, D.; te Marvelde, J.; Sijstermans, L.; Nättrop, A.; Daumer, M.-L.; Paillard, H.; Mebarki, C.; Pahl, A.; Schmelz, K.-G.; Zepke, F.: Pilot-Scale Investigations on Phosphorus Recovery from MunicipalWastewater. In: Biorefinery of Inorganics: Recovering Mineral Nutrients from Biomass and Organic Waste, 2020, S. 177–187. DOI: 10.1002/9781118921487.ch4-6
- [115] Zepke, F.: EuPhoRe®-Verfahren – Vom Klärschlamm direkt zum Düngemittel. (Reihe: 8. P-RÜCK-Kongress. Stuttgart, 24.11.2022)
- [116] Klose, S.: Thermo-chemische Klärschlammbehandlung nach dem EuPhoRe-Verfahren. Die perfekte Synergie im Verbund mit Feststoffkraftwerken. In: Holm, O. et al. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm. Neuruppin: TK Verlag, 2018, S. 481–489
- [117] Zepke, F. und Klose, S.: Simultane Gewinnung von Energie und Phosphor aus Klärschlamm. Das RedOx-Verfahren. Altenberge/Andernach, 2016
- [118] Klein, D.: Ergebnisse des EuPhoRe-Pilotbetriebes im Rahmen des Phos4You-Projektes. (Reihe: 33. Aachener Kolloquium für Abfall- und Ressourcenwirtschaft. Aachen, 25.11.2021)
- [119] Klose, S.; Zepke, F.: EuPhoRe - Referenzen. URL: <https://www.euphore.de/referenzen.htm> [Stand: 30.11.2022]

- [120] Moggert, N.; Niers, T.; Jörgensen, P. E.: Autarke Klärschlammverwertung an dezentralen Standorten mittels Drehrohrkessel - vom Entsorgungsproblem mit P-Rückgewinnungsverpflichtung zum regionalen Wertstoff. In: Holm, O.; Quicker, P.; Kopp-Assenmacher, S. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm 4. Neuruppin: TK Verlag, 2021, S. 113–126
- [121] Eder, E.; Köhl, L. F.; Lincke, M.; Petasch, U.; Schöfmann, P.: Klärschlammmonoverbrennung durch Staubfeuerung – Prozessintegrierte Schwermetallentfrachtung und Aschequalität. In: Holm, O.; Quicker, P.; Kopp-Assenmacher, S. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm 4. Neuruppin: TK Verlag, 2021, S. 100–111
- [122] Lincke, M.; Köhl, L. F.; Petasch, U.; Eder, E.; Schöfmann, P.: Dezentrale thermische Klärschlammverwertung mit Aschemodifikation für ein regionales P-Recycling. In: Holm, O. et al. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm 5. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2022, S. 144–162
- [123] Kurz, P.: P-XTRACT: Regionales Phosphor-Recycling aus Klärschlämmen. Erkenntnisse der wissenschaftlichen Begleitung. (Reihe: 8. P-RÜCK-Kongress. Stuttgart, 24.11.2022)
- [124] Wehrle Werk AG: P-XTRACT®: Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm. URL: <https://www.wehrle-werk.de/de/energie/technologie/phosphorr%C3%BCckgewinnung> [Stand: 04.03.2023]
- [125] Reuther, M.: Additivgestützte Modifizierung von Klärschlammaschen während der Klärschlammmonoverbrennung. In: Bockreis, A. e. a. (Hrsg.): 11. Wissenschaftskongress Abfall- und Ressourcenwirtschaft. Innsbruck: innsbruck university press, 2022, S. 99–103
- [126] GESTIS-Stoffdatenbank. URL: <https://gestis.dguv.de/> [Stand: 08.09.2023]
- [127] DIN EN ISO 18123. Anmeldung: 2016. Biogene Festbrennstoffe – Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen (ISO 18123:2015); Deutsche Fassung EN ISO 18123:2015
- [128] DIN EN ISO 18134-1. Anmeldung: 2015. Biogene Festbrennstoffe – Bestimmung des Wassergehaltes – Ofentrocknung – Teil 1: Gesamtgehalt an Wasser Referenzverfahren (ISO 18134-1:2015); Deutsche Fassung EN ISO 18134-1:2015
- [129] DIN EN 15934. Anmeldung: 2012. Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall – Berechnung des Trockenmassenanteils nach Bestimmung des Trockenrückstands oder des Wassergehalts; Deutsche Fassung EN 15934:2012
- [130] DIN EN ISO 18122. Anmeldung: 2021. Biogene Festbrennstoffe – Bestimmung des Aschegehaltes (ISO/DIS 18122:2021); Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 18122:2021
- [131] DIN EN 15935. Anmeldung: 2021. Boden, Abfall, behandelter Bioabfall und Schlamm – Bestimmung des Glühverlusts; Deutsche Fassung EN 15935:2021
- [132] DIN EN ISO 18125. Anmeldung: 2017. Biogene Festbrennstoffe – Bestimmung des Heizwertes (ISO 18125:2017); Deutsche Fassung EN ISO 18125:2017

- [133] DIN EN ISO 16948. Anmeldung: 2015. Biogene Festbrennstoffe – Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff (ISO 16948:2015); Deutsche Fassung EN ISO 16948:2015
- [134] DIN 51724-1. Anmeldung: 2019. Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Schwefelgehaltes – Teil 1: Gesamtschwefel
- [135] DIN 51727. Anmeldung: 2011. Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Chlorgehaltes
- [136] DIN 51418-2. Anmeldung: 2015. Röntgenspektralanalyse – Röntgenemissions- und Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) – Teil 2: Begriffe und Grundlagen zur Messung, Kalibrierung und Auswertung
- [137] DIN 51418-1. Anmeldung: 2008. Röntgenspektralanalyse – Röntgenemissions- und Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) – Teil 1: Allgemeine Begriffe und Grundlagen
- [138] Macherauch, E. und Zoch, H.-W.: Praktikum in Werkstoffkunde. 100 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik. 13., überarbeitete und erweiterte Auflage. Wiesbaden, Heidelberg: Springer Vieweg, 2019 - ISBN: 3658253738.
- [139] Haschke, M. und Flock, J.: Röntgenfluoreszenzanalyse in der Laborpraxis. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & M Co. KGaA, 2017 - ISBN: 3527342923.
- [140] Douglas A. Skoog und James J. Leary: Instrumentelle Analytik. Grundlagen — Geräte — Anwendungen. (Reihe: Springer eBook Collection. Berlin, Heidelberg: Springer, 1996 - ISBN: 9783662079164.
- [141] Sichler, T. C.; Becker, R.; Sauer, A.; Barjenbruch, M.; Ostermann, M.; Adam, C.: Determination of the phosphorus content in sewage sludge – comparison of different aqua regia digestion methods and ICP-OES, ICP-MS and photometric determination, 2022
- [142] DIN EN 13346. Anmeldung: 2001. Charakterisierung von Schlämmen Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor Extraktionsverfahren mit Königswasser Deutsche Fassung EN 13346:2000
- [143] DIN EN ISO 11885. Anmeldung: 2009. Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) (ISO 11885:2007); Deutsche Fassung EN ISO 11885:2009
- [144] DIN EN ISO 17294-1. Anmeldung: 2022. Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 1: Allgemeine Anleitung (ISO/DIS 17294-1:2022); Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 17294-1:2022
- [145] DIN EN ISO 17294-2. Anmeldung: 2022. Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von ausgewählten Elementen einschließlich Uran-Isotope (ISO/DIS 17294-2:2022); Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 17294-2:2022

- [146] DIN EN 10351. Anmeldung: 2011. Chemische Analyse von Eisenwerkstoffen – Analyse von unlegierten und niedrig legierten Stählen mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma – Bestimmung von Mn, P, Cu, Ni, Cr, Mo, V, Co, Al (gesamt) und Sn [Routineverfahren]; Deutsche Fassung EN 10351:2011
- [147] Hesse Instruments: Abbildung des Erhitzungsmikroskops EM201. URL: <https://www.hesse-instruments.de/produkte.html> [Stand: 21.10.2022]
- [148] DIN EN ISO 21404. Anmeldung: 2020. Biogene Festbrennstoffe – Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens (ISO 21404:2020); Deutsche Fassung EN ISO 21404:2020
- [149] VDI2066: Staubmessung in strömenden Gasen. Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung. Verein Deutscher Ingenieure (VDI-Richtlinien), 2021
- [150] Wiegleb, G.: Gasesstechnik in Theorie und Praxis. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016 - ISBN: 978-3-658-10686-7.
- [151] DIN EN 15958. Anmeldung: 2012. Düngemittel – Extraktion des in Wasser löslichen Phosphors; Deutsche Fassung EN 15958:2011
- [152] DIN EN 15957. Anmeldung: 2011. Düngemittel – Extraktion des in neutralem Ammoniumcitrat löslichen Phosphors; Deutsche Fassung EN 15957:2011
- [153] DIN EN 15920. Anmeldung: 2011. Düngemittel – Extraktion des in 2%iger Citronensäure löslichen Phosphors; Deutsche Fassung EN 15920:2011
- [154] Lucas, K.: Thermodynamik. Die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlung, 2008 - ISBN: 978-3-540-68645-3.
- [155] Bale, C. W.; Bélisle, E.; Chartrand, P.; Deckerov, S. A.; Eriksson, G.; Gheribi, A. E.; Hack, K.; Jung, I.-H.; Kang, Y.-B.; Melançon, J.; Pelton, A. D.; Petersen, S.; Robelin, C.; Sangster, J.; Spencer, P.; van Ende, M.-A.: Reprint of: FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. In: *Calphad*. 55. Jg., 2016, S. 1–19. DOI: 10.1016/j.calphad.2016.07.004
- [156] Lumpp, R.; Klein, M.; Bieber, E.; Bunzel, F.; Eckermann, U.; Frels, C.; Günther, W.; Hagemann, C.; Koch, C.; Olschewski, A.; Temme, C.: Vergleich verschiedener Aufschlussverfahren zur Elementbestimmung in Schwebstaub und Staubniederschlag. In: *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft*, 2012, Nr. 72, S. 64–71
- [157] Folgueras, M.; Díaz, R. M.; Xiberta, J.; Prieto, I.: Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and sewage sludge. In: *Fuel*. 82. Jg., 2003, Nr. 15-17, S. 2051–2055. DOI: 10.1016/S0016-2361(03)00161-3
- [158] Wiberg, E.; Wiberg, N.; Holleman, A. F.: *Anorganische Chemie*. 103. Auflage. Berlin, Boston: De Gruyter, 2017 - ISBN: 9783110269321.
- [159] Moldenhauer, W.: Über die Einwirkung von Sauerstoff und Wasserdampf auf Chlormagnesium. In: *Zeitschrift für anorganische Chemie*. 51. Jg., 1906, Nr. 1, S. 369–390. DOI: 10.1002/zaac.19060510125

- [160] Riedel, E.: Anorganische Chemie. 8. Aufl. Berlin: De Gruyter, 2011 - ISBN: 9783110225679.
- [161] Nowak, B.; Pessl, A.; Aschenbrenner, P.; Szentannai, P.; Mattenberger, H.; Rechberger, H.; Hermann, L.; Winter, F.: Heavy metal removal from municipal solid waste fly ash by chlorination and thermal treatment. In: Journal of hazardous materials. 179. Jg., 2010, Nr. 1-3, S. 323–331. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.008
- [162] Nowak, B.; Frías Rocha, S.; Aschenbrenner, P.; Rechberger, H.; Winter, F.: Heavy metal removal from MSW fly ash by means of chlorination and thermal treatment: Influence of the chloride type. In: Chemical Engineering Journal. 179. Jg., 2012, S. 178–185. DOI: 10.1016/j.cej.2011.10.077
- [163] Zhang, J.; Huang, Y.; Shang, F.; Xie, J.; Chen, Q.; Guo, Y.; Jiang, G.; Zhang, W.: Study on kinetic parameters and reaction mechanism of chlorinated polyvinyl chloride using thermogravimetry and peak-differentiating analyses. In: Polymer Bulletin, 2022. DOI: 10.1007/s00289-022-04352-6
- [164] Lincke, M.; Köhl, L. F.; Petasch, U.; Eder, E.; Schöfmann, P.: Dezentrale thermische Klärschlammverwertung mit Aschemodifikation für ein regionales P-Recycling. In: Holm, O. et al. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm 5. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2022, S. 144–162
- [165] Koebel, M. und Elsener, M.: Entstickung von Abgasen nach dem SNCR-Verfahren: Ammoniak oder Harnstoff als Reduktionsmittel? In: Chemie Ingenieur Technik. 64. Jg., 1992, Nr. 10, S. 934–937. DOI: 10.1002/cite.330641014
- [166] Dittrich, R.: Technische Umsetzung von SNCR-Verfahren mit dem Ziel der maximalen NO<sub>x</sub>-Reduzierung. Möglichkeiten und Grenzen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 9. Neuruppin: TK, 2012
- [167] Herr, P. A.: Untersuchungen zur Mitverwertung von Klärschlammaschen bei der nasschemischen Phosphorsäureherstellung. Dissertation. München, 31.05.2019
- [168] Fritz, W. und Kern, H.: Reinigung von Abgasen. Gesetzgebung zum Emissionsschutz, Massnahmen zur Verhütung von Emissionen ; mechanische, thermische, chemische und biologische Verfahren der Abgasreinigung ; Entschwefelung und Entstickung von Feuerungsabgasen ; physikalische Grundlagen, technische Realisierung. (Reihe: Umweltschutz Entsorgungstechnik. 2., völlig neu bearb. Aufl. Würzburg: Vogel, 1990 - ISBN: 3-8023-0244-3).
- [169] Muschelknautz, U.: Möglichkeiten zur Optimierung der Auslegung von Zyklonabscheidern für Gas-Feststoff-Trennung. In: Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft. 2018. Jg., 2018, Nr. 78, S. 453–465
- [170] Spiegel, W.: Hochtemperaturkorrosion in Kraftwerken mit schwierigen Brennstoffen. (Reihe: VMD-PRINAS Kundenforumsitzung. Augsburg, 15.09.2010)
- [171] Warnecke, R.: Wärmeübertragung und Korrosion. (Reihe: VDI-Wissensforum: Feuerung und Kessel. München, 2015)

- [172] Ruh, A.: Thermodynamische und kinetische Untersuchungen zur Korrosion von Fe, Ni, und Cr, sowie ausgewählten Legierungen bei Gegenwart eines geschmolzenen KCl-ZnCl<sub>2</sub>-Eutektikums. Dissertation. Aachen, 06.08.2007
- [173] Löschau, M.: Reinigung von Abgasen. Unter besonderer Berücksichtigung der thermischen Abfallbehandlung. Neuruppin: TK-Verl., 2014 - ISBN: 978-3-944310-13-8.
- [174] VDI3460: Emissionsminderung Thermische Abfallbehandlung. Grundlagen. Verein Deutscher Ingenieure (VDI-Richtlinien), Februar 2014
- [175] Dehoust, G.; Gebhardt, P.; Tebert, C.; Köser, H.: Quecksilberemissionen aus industriellen Quellen – Status Quo und Perspektiven Abschlussbericht - Teil 2: Quecksilberminderungstechniken und Überführung von Quecksilber in Senken. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau, TEXTE 68/2021
- [176] Spörri, A.; O'Connor, I.; Hermann, L.; Hermann, R.: Technologien zur Phosphor-Rückgewinnung. Bewertung von Technologien für die Schweiz bezogen auf den Entwicklungsstand April 2019 (mit punktuellen Ergänzungen aus dem Jahr 2021). Bundesamt für Umwelt BAFU (Schweiz). Zürich, Dezember 2021
- [177] Luyckx, L. und van Caneghem, J.: Recovery of phosphorus from sewage sludge ash: Influence of chemical addition prior to incineration on ash mineralogy and related phosphorus and heavy metal extraction. In: Journal of Environmental Chemical Engineering. 10. Jg., 2022, Nr. 4, S. 108117. DOI: 10.1016/j.jece.2022.108117
- [178] agrarheute: Marktpreis Phosphordünger. URL: <https://markt.agrarheute.com/duengemittel-4/phosphorduenger-21> [Stand: 01.04.2023]

## A Anhang

### Klärschlammzusammensetzung

Tabelle A.1: Vergleich der Analyseergebnisse der Klärschlämme mit Grenzwerten aus AbfklärV und DüMV.

Parameter	Einheit	Median	Standard- abweichung	Grenzwert AbfklärV	Grenzwert DüMV	Anzahl Klärschlämme	Anzahl Grenzwert- überschreitungen
Trockenrückstand	-	25,6	3,4	-	-	42	-
Aschegehalt	%	44,1	4,6	-	-	44	-
Flüchtige Bestandteile	%	48,9	2,8	-	-	12	-
Heizwert	MJ/kg	11,8	1,6			39	
Kohlenstoff	%	29,5	2,8	-	-	41	-
Wasserstoff	%	4,7	0,7	-	-	33	-
Stickstoff	%	4,2	1,1	-	-	35	-
Schwefel	%	1,0	0,3	-	-	43	-
Chlor	%	0,1	0,1	-	-	40	-
Phosphor	g/kg	30,1	6,7	-	-	44	-
Natrium	mg/kg	14.317	1.810	-	-	41	-
Magnesium	mg/kg	10.339	3.355	-	-	41	-
Aluminium	mg/kg	20.316	10.301	-	-	42	-
Silizium	mg/kg	41.710	13.699	-	-	41	-
Calcium	mg/kg	32.300	9.743	-	-	44	-
Eisen	mg/kg	51.545	28.001	-	-	44	-
Kalium	mg/kg	4.067	1.835	-	-	44	-
Arsen	mg/kg	5	5	-	40	44	0
Blei	mg/kg	54,5	48	-	150	44	0
Cadmium	mg/kg	1,1	2,3	-	1,5	38	3
Chrom	mg/kg	35,1	19	-	-	44	0
Kupfer	mg/kg	320	136	-	900	44	0
Nickel	mg/kg	34	14	-	80	44	1
Quecksilber	mg/kg	0,5	0,3	-	1	44	1
Thallium	mg/kg	0,2	1,1	-	1	32	1
Zink	mg/kg	1.289	462	4.000	5.000	44	0
PFT	µg/kg	0,1	6,0	-	100	30	0
Summe PCDD, dl-PCB	ng/kg	8	6,4	-	30	32	1
AOX	mg/kg	150	54	-	400	33	0
B(a)P	mg/kg	0,1	0,1	1	-	8	0
PCB	mg/kg	0,05	0,03	0,1	-	29	1

In Tabelle A.2 sind die Mittelwerte der Doppel- bzw. Vierfachbestimmung (vgl. Kapitel 4.1) angegeben. Auf die Angabe der Standardabweichungen wurde an dieser Stelle zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet. In der Auswertung der durchgeführten Untersuchung werden die Messunsicherheiten, wie in den Kapiteln 4.3 und 4.4 erläutert, berücksichtigt.

Tabelle A.2: Analyseergebnisse der vier für die labor- und großtechnischen Versuche verwendeten Klärschlämme.

Parameter	Einheit	KS 1	KS 2	KS 3	KS 4	Grenzwert AbklärV	Grenzwert DüMV
Trockenrückstand	-	88,3	30,6	26	37,3	-	-
Aschegehalt	%	44,1	41	44,1	38	-	-
Kohlenstoff	%	29,7	29	28	32,1	-	-
Wasserstoff	%	4,6	4,7	4,6	5,2	-	-
Stickstoff	%	4,2	3,8	3,8	5	-	-
Schwefel	%	1,5	0,9	1,2		-	-
Chlor	%	0,05	0,1	0,1	0,25	-	-
Phosphor	g/kg	30	26	32	12	-	-
Natrium	mg/kg	13.730	10.146	13.934	14.275	-	-
Magnesium	mg/kg	11.420	7.637	4.200	7.155	-	-
Aluminium	mg/kg	26.963	10.512	11.924	29.818	-	-
Silizium	mg/kg	51.330	30.286	29.740	80.251	-	-
Calcium	mg/kg	42.633	22.586	47.000	45.582	-	-
Eisen	mg/kg	44.155	115.296	80.600	22.325	-	-
Kalium	mg/kg	4.725	2.592	1.500	2.440	-	-
Arsen	mg/kg	6,3	9,4	2,9	7,5	-	40
Blei	mg/kg	40	99	59	16	-	150
Cadmium	mg/kg	0,4	1,8	1,3	1,5	-	1,5
Chrom	mg/kg	65	34	33	12	-	-
Kupfer	mg/kg	472	241	310	106	-	900
Nickel	mg/kg	42	20	26	26	-	80
Quecksilber	mg/kg	0,3	0,7	0,4	0,9	-	1
Thallium	mg/kg	< 0,1	0,4	0,4	0,1	-	1
Zink	mg/kg	1.210	1.259	1.300	463	4.000	5.000

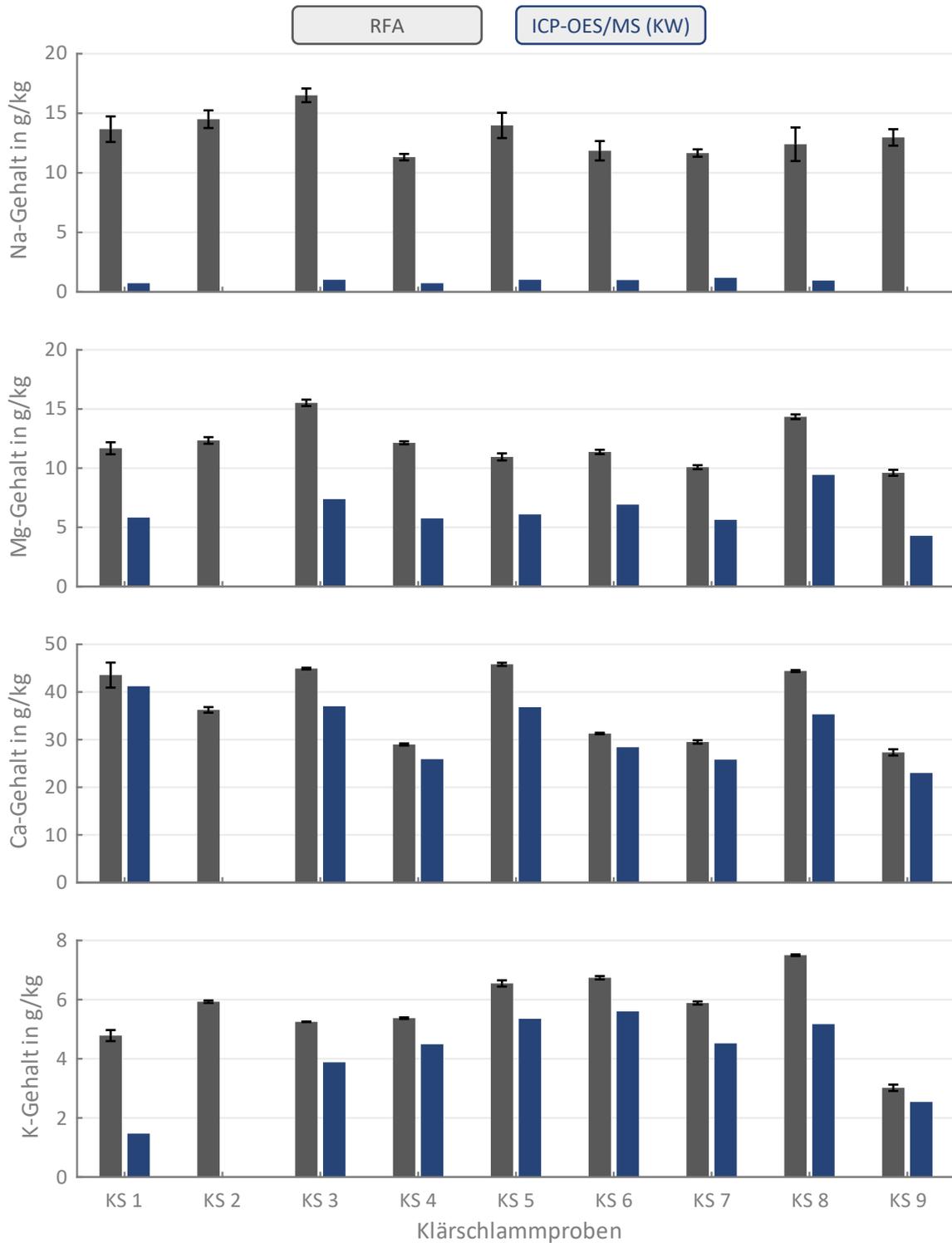


Abbildung A.1: Gegenüberstellung der RFA- und ICP-Analyseergebnisse (KW-Aufschluss) für Natrium, Magnesium, Calcium und Kalium für neun verschiedene Klärschlammproben. Für KS 2 wurden die Analysen nur mittels RFA durchgeführt. Der Natriumgehalt von KS 9 konnte mittels ICP nicht bestimmt werden.

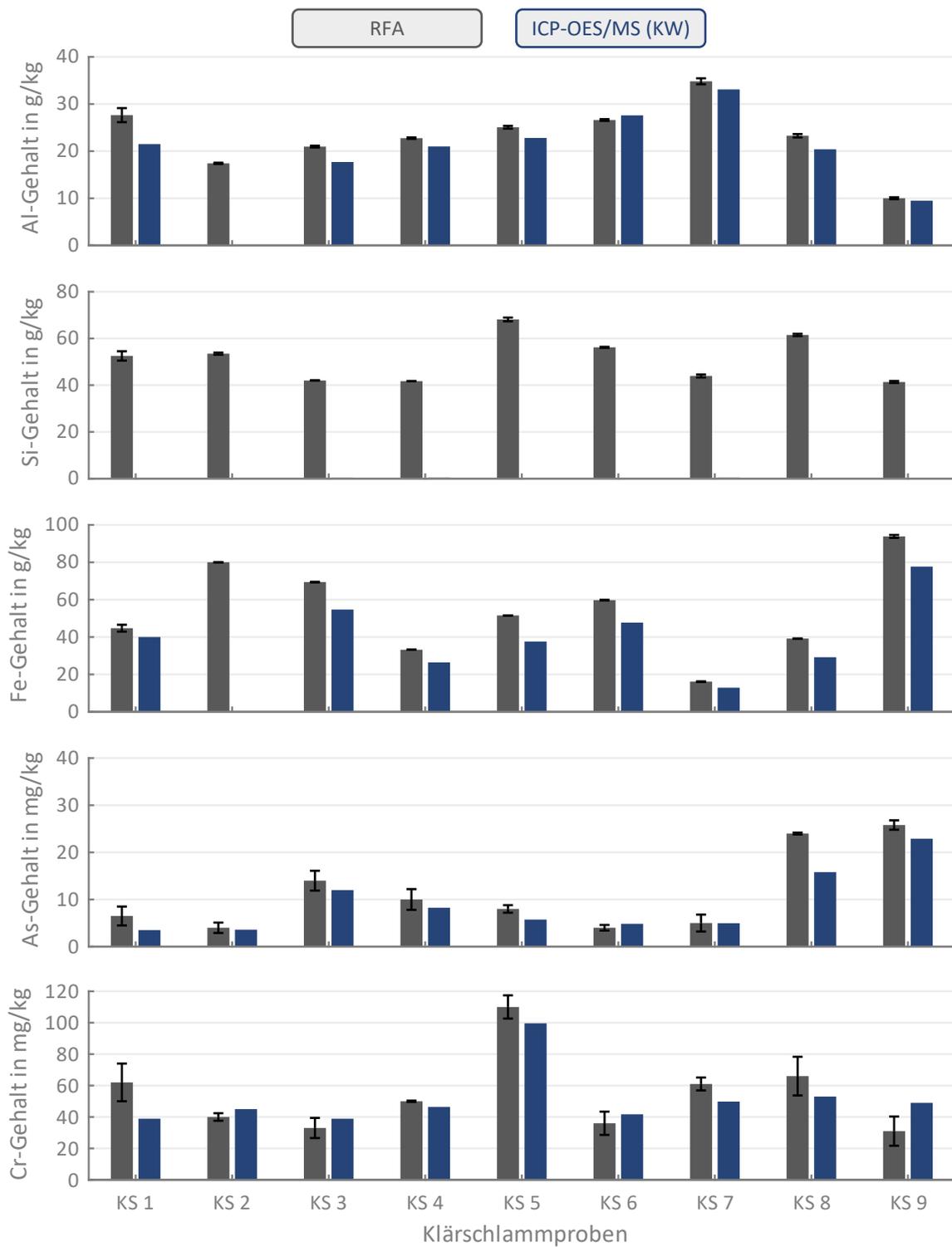


Abbildung A.2: Gegenüberstellung der RFA- und ICP-Analyseergebnisse (KW-Aufschluss) für Aluminium, Silizium, Eisen, Arsen und Chrom für neun verschiedene Klärschlammproben. Für KS 2 wurden die Elemente Aluminium, Silizium und Eisen nur mittels RFA bestimmt.

### Klärschlammaschezusammensetzung

Tabelle A.3: Vergleich der Analyseergebnisse der untersuchten Klärschlammaschen, die bei 850 °C im Muffelofen hergestellt wurden, mit den Grenzwerten der AbklärV und DüMV.

Parameter	Einheit	Mittelwert	Standard- abweichung	Grenzwert AbklärV	Grenzwert DüMV	Anzahl Klärschlamm- aschen	Anzahl Grenzwert- überschreitungen
Schwefel	%	7.703	5.157	-	-	36	-
Phosphor	g/kg	75	15,2	-	-	36	-
Natrium	mg/kg	20.418	4.189	-	-	36	-
Magnesium	mg/kg	22.033	7.232	-	-	36	-
Aluminium	mg/kg	51.610	29.681	-	-	36	-
Silizium	mg/kg	118.700	29.049	-	-	36	-
Calcium	mg/kg	75.095	25.072	-	-	36	-
Eisen	mg/kg	113.225	63.828	-	-	36	-
Kalium	mg/kg	10.633	3.493	-	-	36	-
Arsen	mg/kg	8,9	12	-	40	36	2
Blei	mg/kg	140,5	116	-	150	36	14
Cadmium	mg/kg	2,3	0,7	-	1,5	7	6
Chrom	mg/kg	134,5	51	-	-	36	-
Kupfer	mg/kg	749,4	290	-	900	36	12
Nickel	mg/kg	93,3	44	-	80	36	28
Quecksilber	mg/kg	0,1	0,06	-	1	7	0
Thallium	mg/kg	0,2	0,05	-	1	7	0
Zink	mg/kg	3.171	1.296	(4.000)	5.000	36	(4)/1

In Tabelle A.4 sind die Mittelwerte der Vierfachbestimmung (vgl. Kapitel 4.1) angegeben. Auf die Angabe der Standardabweichungen wurde an dieser Stelle zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet. In der Auswertung der durchgeführten Untersuchung werden die Messunsicherheiten, wie in den Kapiteln 4.3 und 4.4 erläutert, berücksichtigt.

Tabelle A.4: Klärschlammaschmelzzusammensetzung der vier bei 850 °C verbrannten Klärschlammaschen, die für die Untersuchungen im Labor- und Industriemaßstab verwendet wurden.

Parameter	Einheit	KSA 1	KSA 2	KSA 3	KSA 4	Grenzwert AbfklärV	Grenzwert DüMV
Schwefel	%	1,4	0,3	1,4	1,8	-	-
Phosphor	g/kg	67	67,9	72,4	33,8	-	-
Natrium	mg/kg	21.500	13.430	23.245	20.025	-	-
Magnesium	mg/kg	22.185	17.625	18.920	14.750	-	-
Aluminium	mg/kg	63.330	31.545	28.400	83.000	-	-
Silizium	mg/kg	119.150	89.235	70.235	204.400	-	-
Calcium	mg/kg	98.728	58.765	102.650	75.795	-	-
Eisen	mg/kg	94.310	283.900	215.250	55.675	-	-
Kalium	mg/kg	12.293	7.654	5.498	5.876	-	-
Arsen	mg/kg	16,5	15	3,1	11,8	-	40
Blei	mg/kg	91,9	281,6	124	55,9	-	150
Cadmium	mg/kg	1,4	-	-	-	-	1,5
Chrom	mg/kg	109,1	202	48,7	77,8	-	-
Kupfer	mg/kg	1.052	598	625	315	-	900
Nickel	mg/kg	99	69	78	103	-	80
Quecksilber	mg/kg	0,1	-	-	-	-	1
Thallium	mg/kg	0,1	-	-	-	-	1
Zink	mg/kg	2.738	2.959	2.595	1.291	4.000	5.000

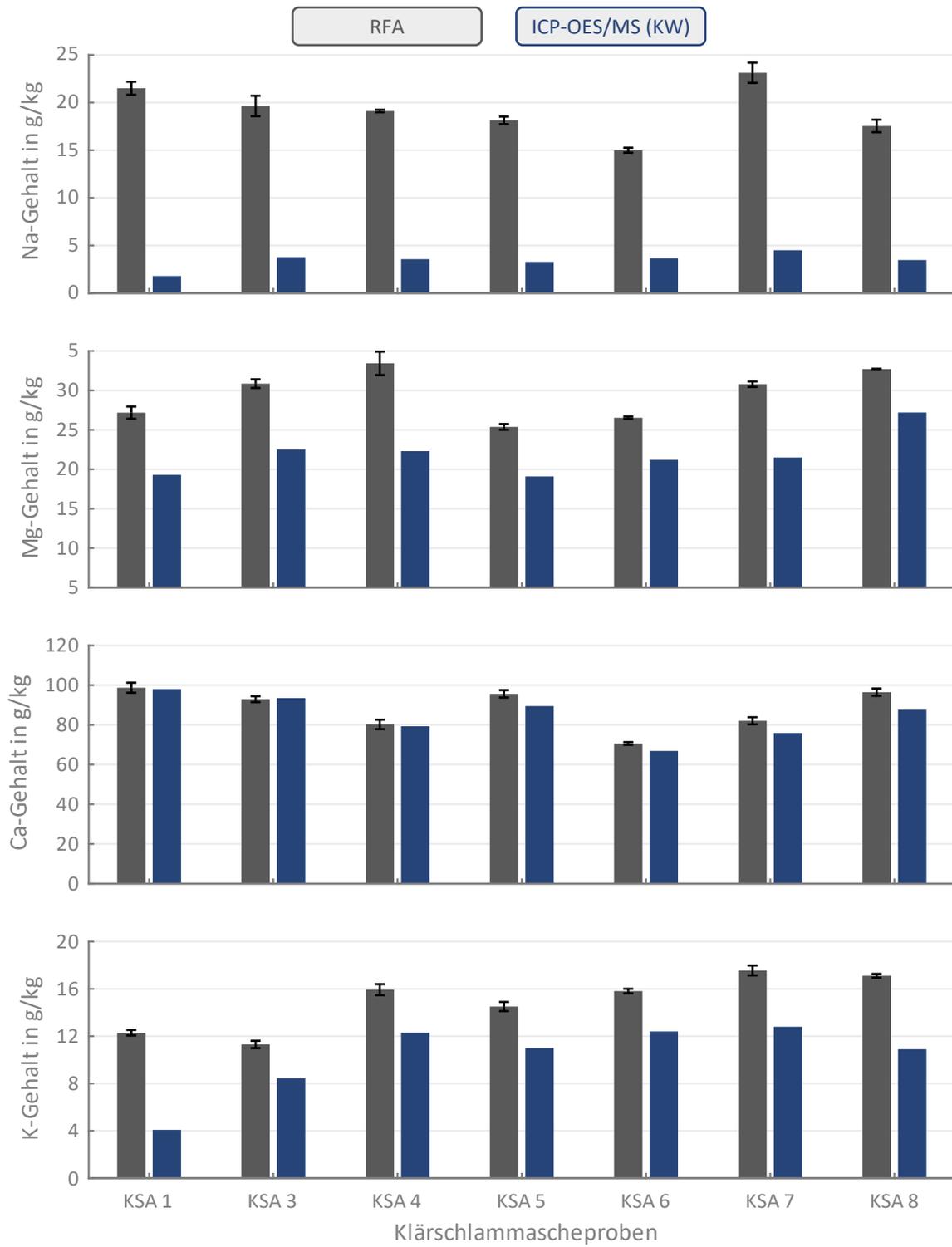


Abbildung A.3: Gegenüberstellung der RFA- und ICP-Analyseergebnisse (KW-Aufschluss) für Natrium, Magnesium, Calcium und Kalium für sieben verschiedene Klärschlammprobe.

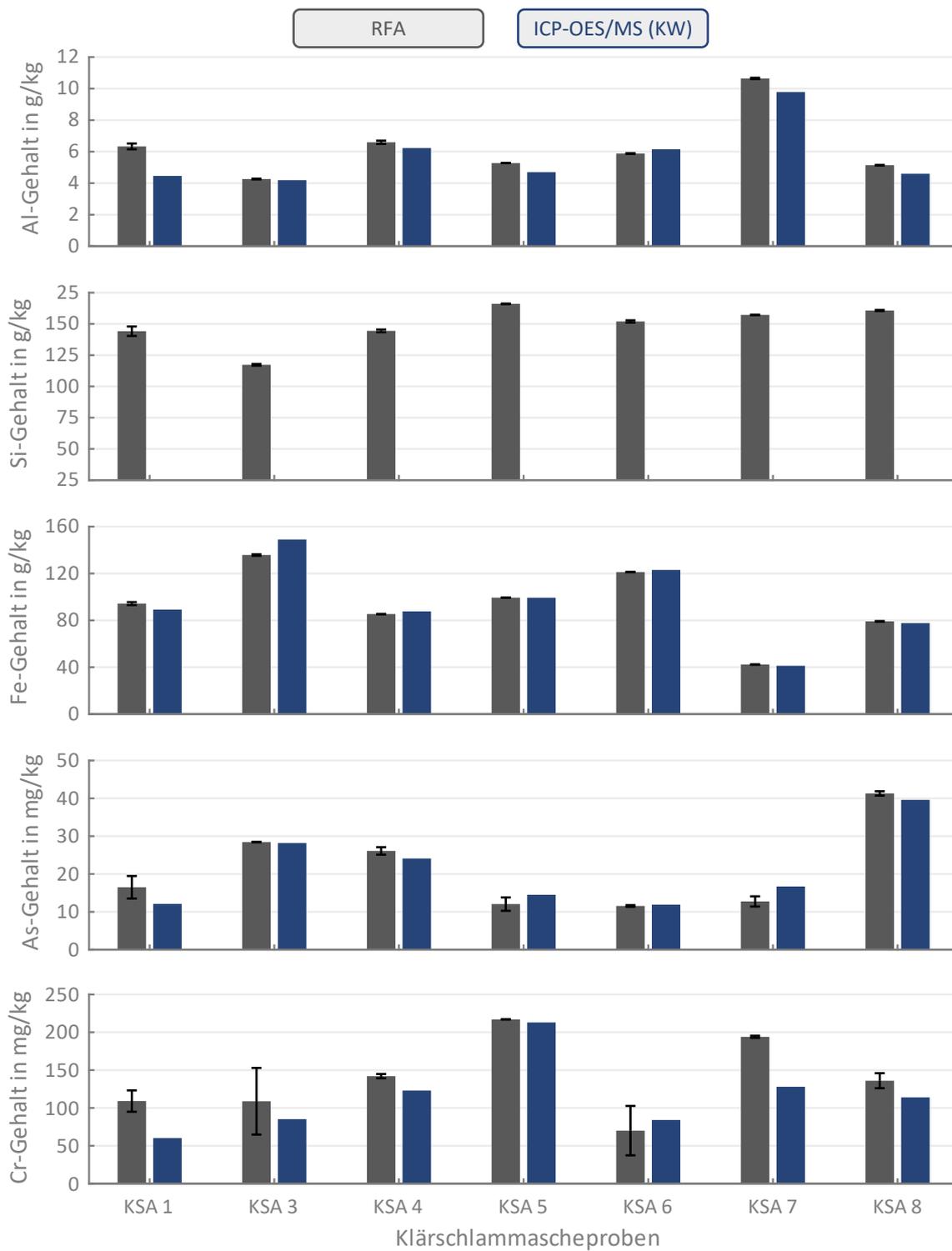


Abbildung A.4: Gegenüberstellung der RFA- und ICP-Analyseergebnisse (KW-Auflschluss) für Aluminium, Silizium, Eisen, Arsen und Chrom für sieben verschiedene Klärschlammaschepben.

## Additivzugabe

In Abbildung A.5 sind die untersuchten Klärschlamm-Additiv-Mischungen vor der thermochemischen Behandlung und die daraus resultierenden Klärschlammaschen dargestellt. Die Einzelbilder stammen aus Mikroskopaufnahmen (200-facher optischer Zoom) der gepressten Proben-Tabletten, die für die RFA verwendet wurden. Alle Bilder wurden bei identischen Belichtungsverhältnissen aufgenommen. Die Bilder zeigen dementsprechend den optischen Einfluss von Additivart und -konzentration sowie der Verbrennungstemperatur auf die entstehenden Klärschlammaschen. Abgebildet sind die Mikroskopbilder für Klärschlamm ohne Additiv sowie für die Zugabe von  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{PVC}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$ .  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sind hier nicht dargestellt, da sie sich optisch nicht wesentlich von  $\text{MgCl}_2$  oder  $\text{CaCl}_2$  unterscheiden.

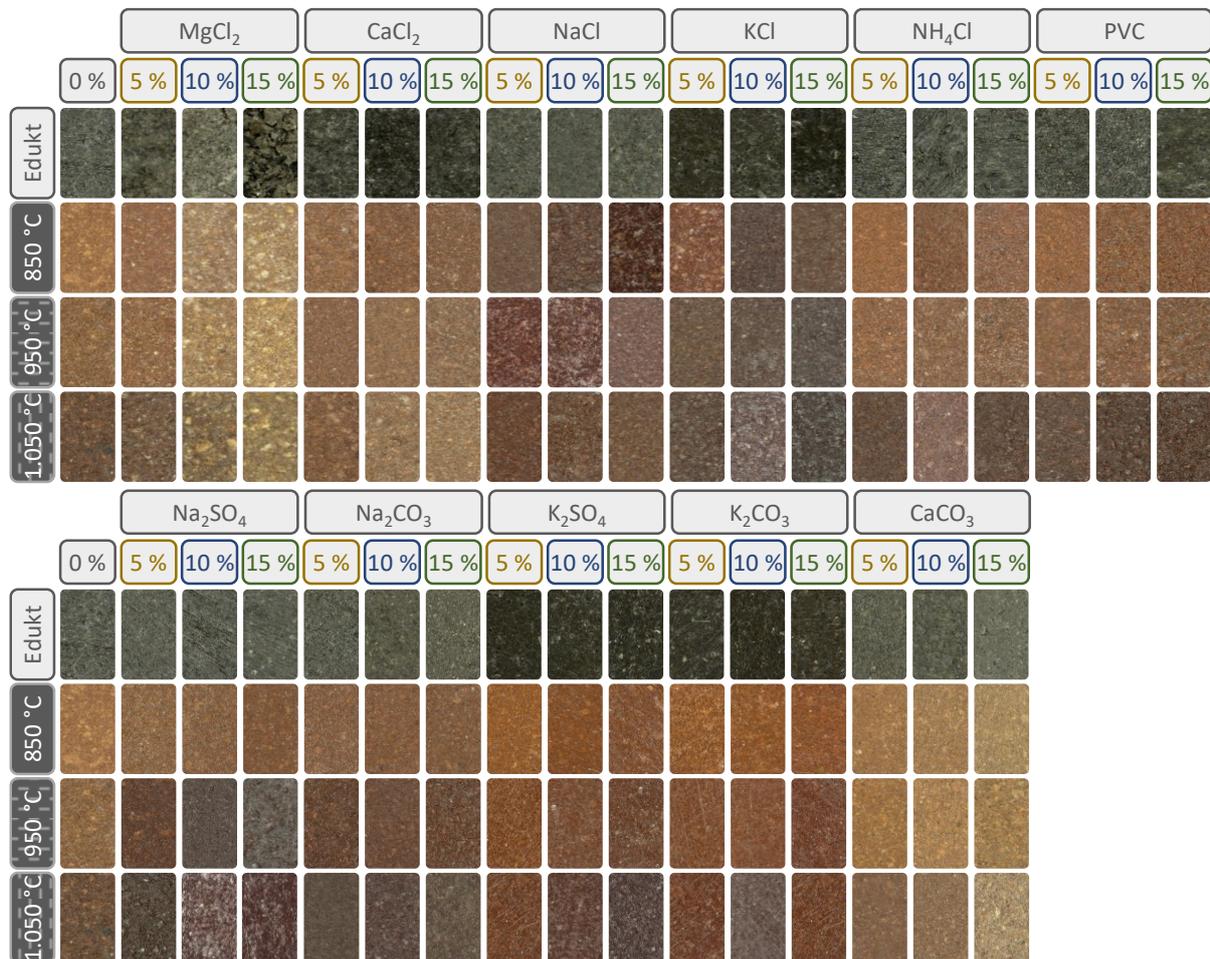


Abbildung A.5: Mikroskopische Aufnahmen von Asche aus der Verbrennung bei verschiedenen Temperaturen und mit unterschiedlichen Zusatzstoffkonzentrationen.

Neben der typischen Rotfärbung von Klärschlammaschen, welche auf den hohen Anteil von Eisenoxid zurückzuführen sind, ist eine zunehmend dunklere Färbung mit steigender Temperatur erkennbar. Dies ist auf die beginnende Versinterung der Aschen zurückzuführen. Weiterhin bewirkt die Zugabe von  $\text{MgCl}_2$  mit steigender Konzentration eine hellere Färbung der Asche, was sich durch das bei der thermochemischen Konversion gebildete  $\text{MgO}$  (vgl. Kapitel 5.2) erklären lässt. Auch bei Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  ist eine leicht hellere Färbung der Asche erkennbar. Dies lässt sich durch die Bildung von  $\text{CaO}$  bei

thermischer Behandlung begründen. Entsprechend ist auch eine hellere Färbung der Asche bei Zugabe von  $\text{CaCO}_3$  zu sehen. Die Zugabe von  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  sowie von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  verstärkt hingegen die dunklere Färbung der Aschen, was wahrscheinlich auf die Bildung von Natrium- und Kaliumverbindungen mit den weiteren Bestandteilen aus der Klärschlammasche zurückzuführen ist. Die Bildung von  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  ist allerdings unwahrscheinlich, da dies auch mit einer helleren Färbung der Asche einhergehen müsste. Die Additive  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und PVC haben keinen wesentlichen Einfluss auf die Färbung der Aschen im Vergleich zur thermischen Behandlung ohne Additivzugabe.

## Schwermetallreduktion

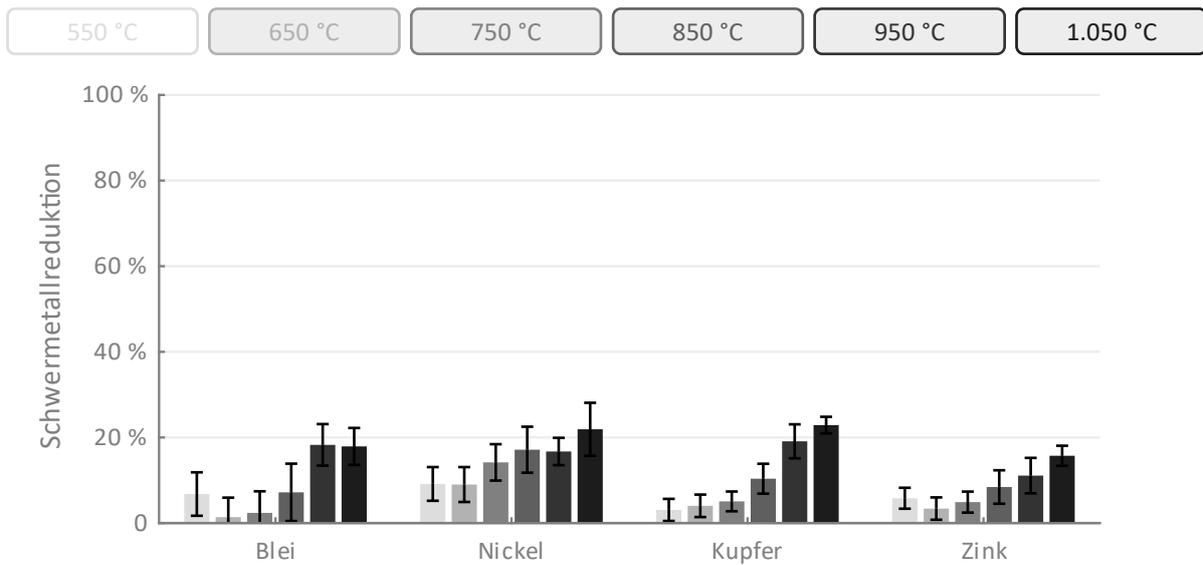


Abbildung A.6: Schwermetallreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung der Klärschlammprobe KS 1 im Muffelofen ( $T_{VWZ} = 2,5$  h, Luftatmosphäre) ohne Zugabe von Additiven.

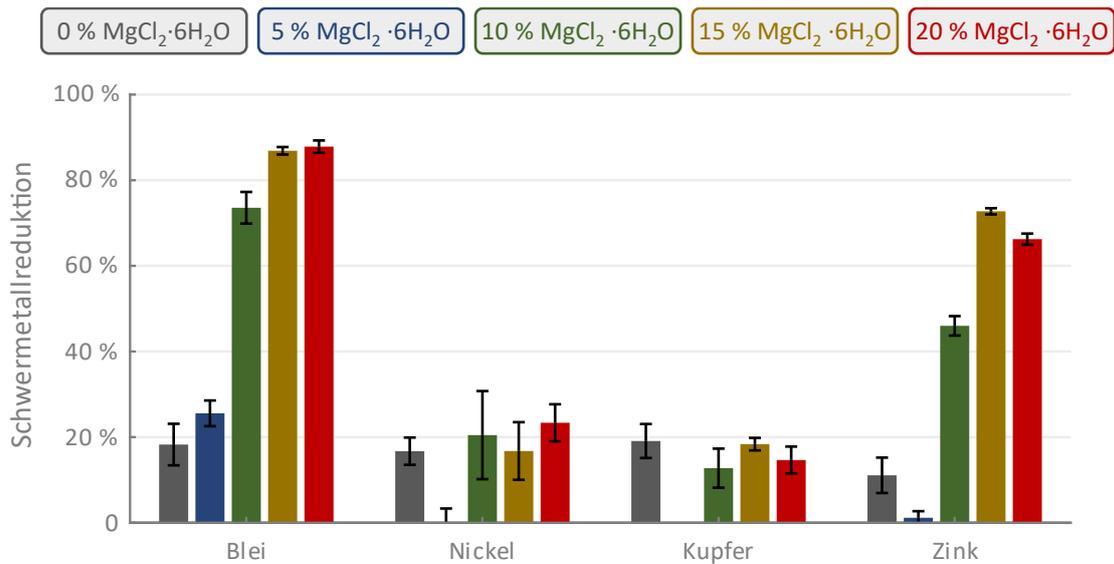


Abbildung A.7: Schwermetallreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung der Klärschlammprobe KS 1 im Muffelofen ( $T = 950$  °C,  $T_{VWZ} = 2,5$  h, Luftatmosphäre) unter Zugabe von  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (Cl-Gehalt bezogen auf die TM des Klärschlammes).

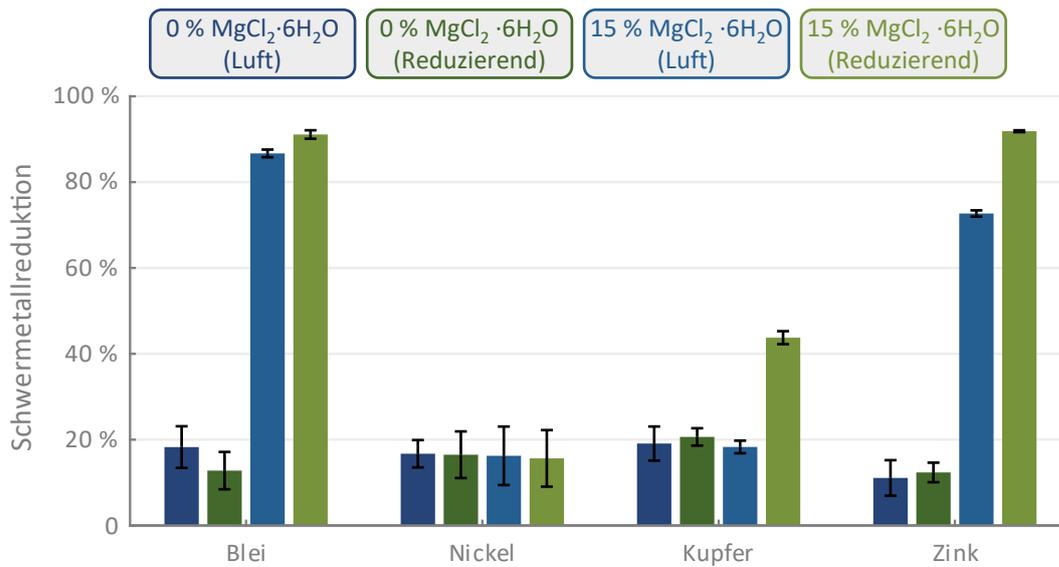


Abbildung A.8: Schwermetallreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung der Klärschlammprobe KS 1 im Muffelofen ( $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5 \text{ h}$ ) unter Zugabe von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Cl-Gehalt bezogen auf die TM des Klärschlammes).

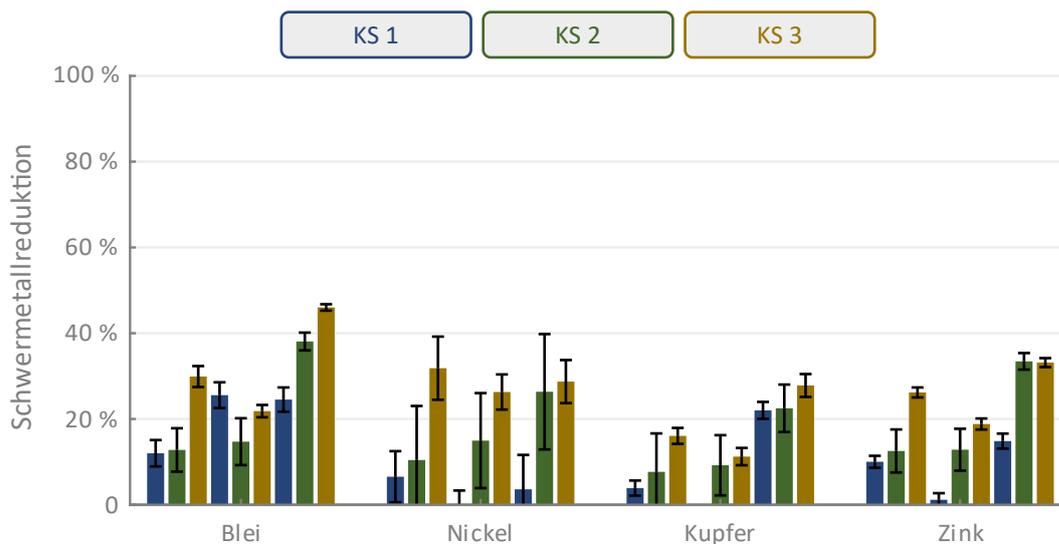


Abbildung A.9: Schwermetallreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung drei verschiedener Klärschlammproben im Muffelofen ( $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$  (links),  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$  (Mitte),  $T = 1.050 \text{ }^\circ\text{C}$  (rechts),  $T_{\text{VWZ}} = 2,5 \text{ h}$ , Luftatmosphäre) unter Zugabe von 5%  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Cl-Gehalt bezogen auf die TM des Klärschlammes).

Da bei Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  als Additiv der Sinterbeginn der Asche deutlich nach oben verschoben wurde, war in diesem Fall auch eine Untersuchung höherer Temperaturen möglich. Eine Erhöhung der Temperatur bei einer  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration von 15% hat zu keiner Verbesserung der Schwermetallreduktion geführt. Die höchsten Schwermetallreduktionen wurden bei einer Behandlungstemperatur von  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  ermittelt. Daher wurde eine weitere Temperaturanhebung bei einer  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration von 10% untersucht. Die Ergebnisse dieser Betrachtung sind in Abbildung A.10 dargestellt.

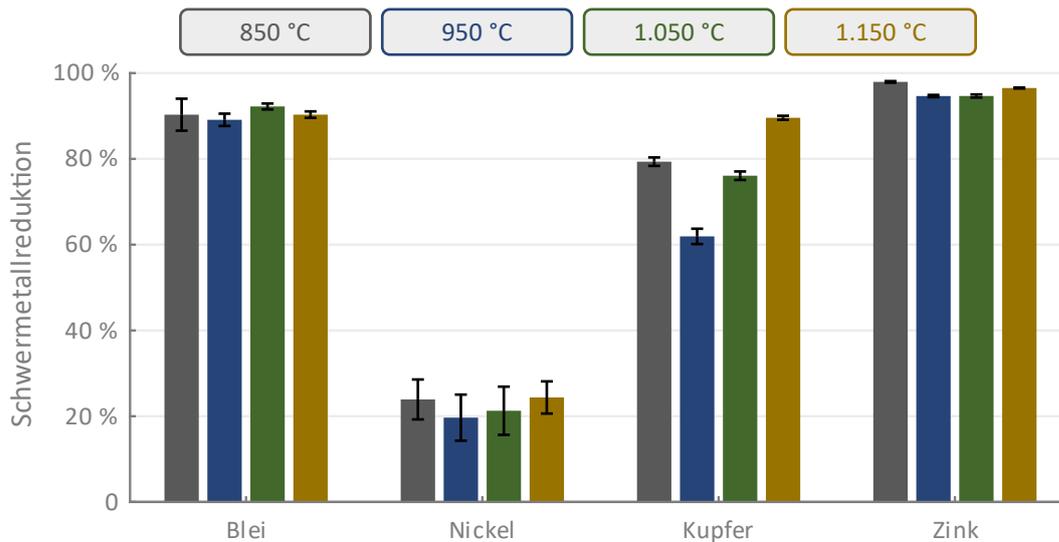


Abbildung A.10: Schwermetallreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen ( $T_{\text{VWZ}} = 2,5$  h, Luftatmosphäre) unter Zugabe von 10 %  $\text{CaCl}_2$  (Cl-Gehalt bezogen auf die TM des Klärschlammes).

### Phosphorrückgewinnung

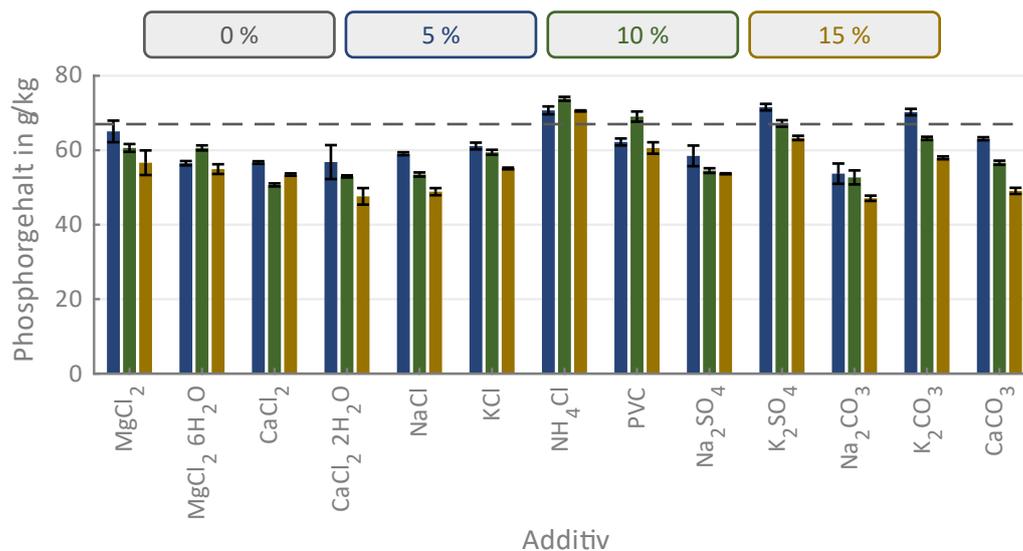


Abbildung A.11: Phosphorgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung ( $T = 850$  °C,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5$  h, Luftatmosphäre) und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen. Der Referenzwert ohne Additivzugabe ist als gestrichelte Linie dargestellt.

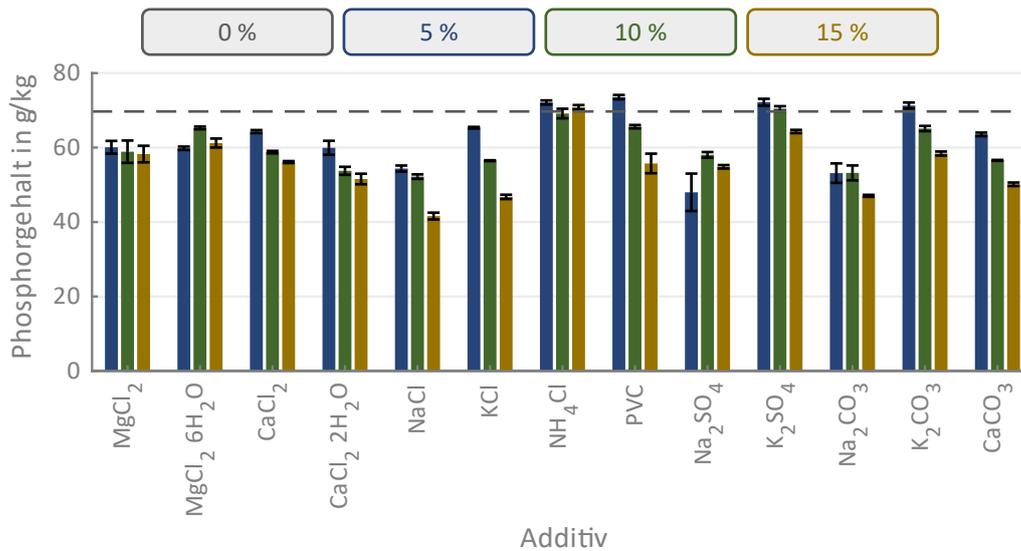


Abbildung A.12: Phosphorgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung ( $T = 950\text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre) und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen. Der Referenzwert ohne Additivzugabe ist als gestrichelte Linie dargestellt.

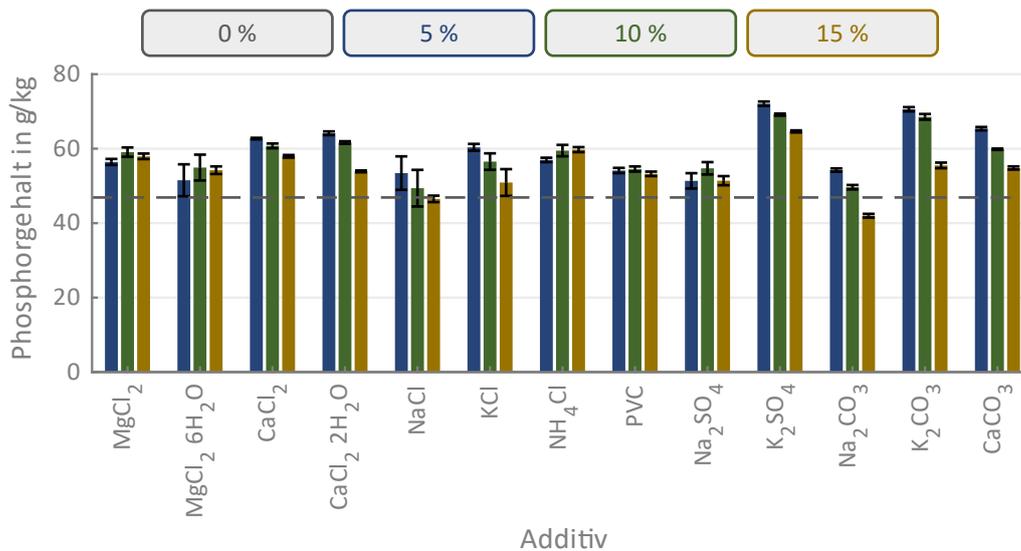


Abbildung A.13: Phosphorgehalt des festen Rückstandes nach thermischer Behandlung ( $T = 1.050\text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre) und Zugabe unterschiedlicher Additivkonzentrationen. Der Referenzwert ohne Additivzugabe ist als gestrichelte Linie dargestellt.

## FactSage Berechnungen

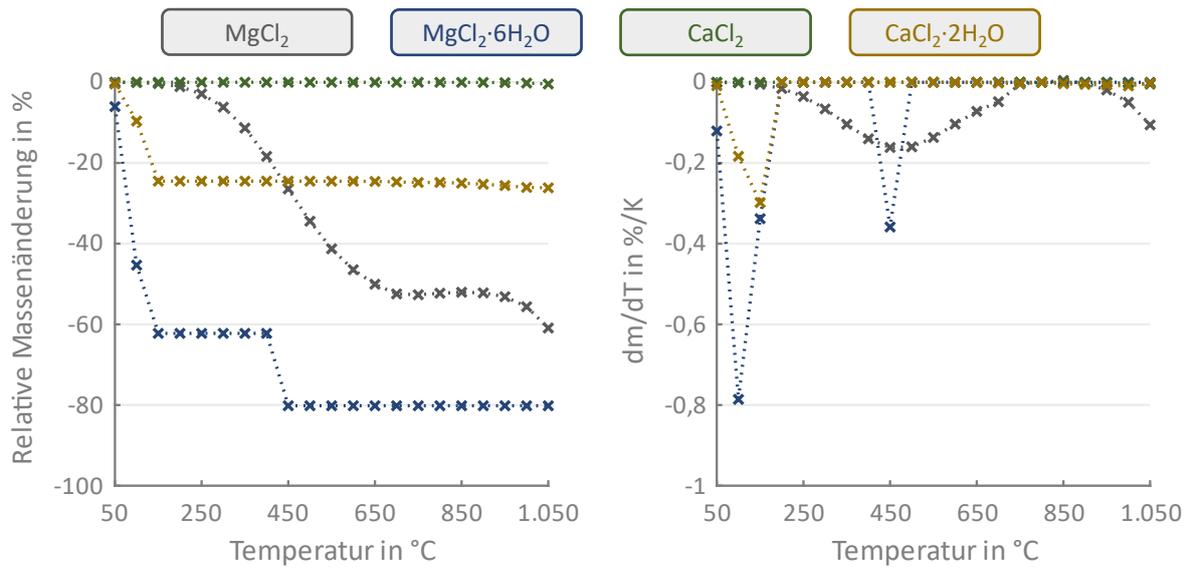


Abbildung A.14: Relative Massenänderung gemäß thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen mittels FactSage (Datenbanken SGPS und GTOX) für die Additive MgCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Randbedingungen: Luftatmosphäre,  $p = 1$  bar).

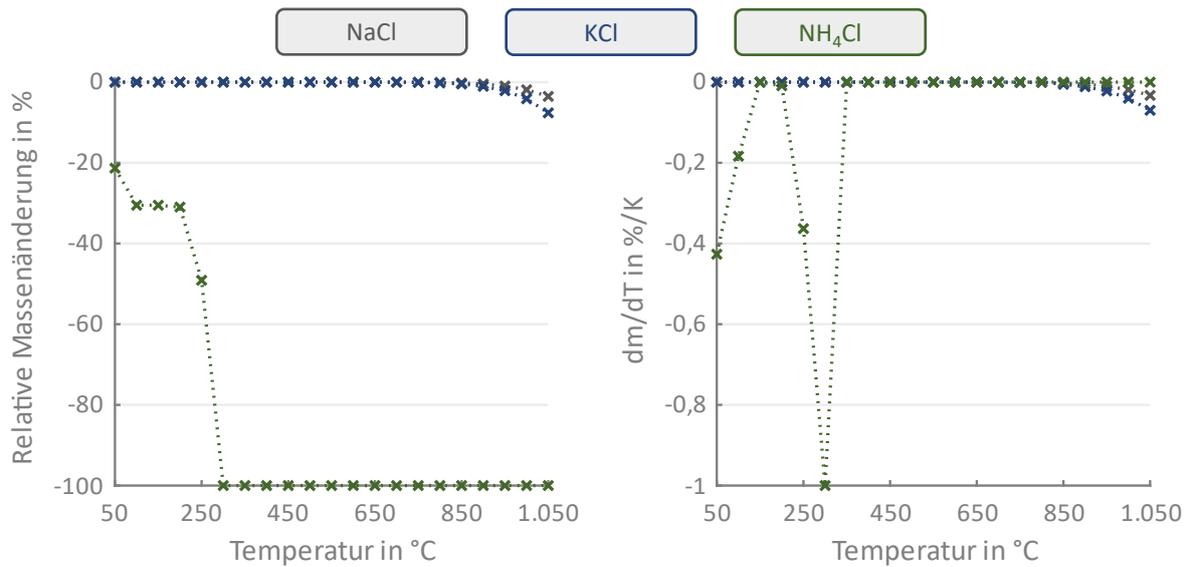


Abbildung A.15: Relative Massenänderung gemäß thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen mittels FactSage (Datenbanken SGPS und GTOX) für die Additive NaCl, KCl und NH<sub>4</sub>Cl (Randbedingungen: Luftatmosphäre,  $p = 1$  bar).

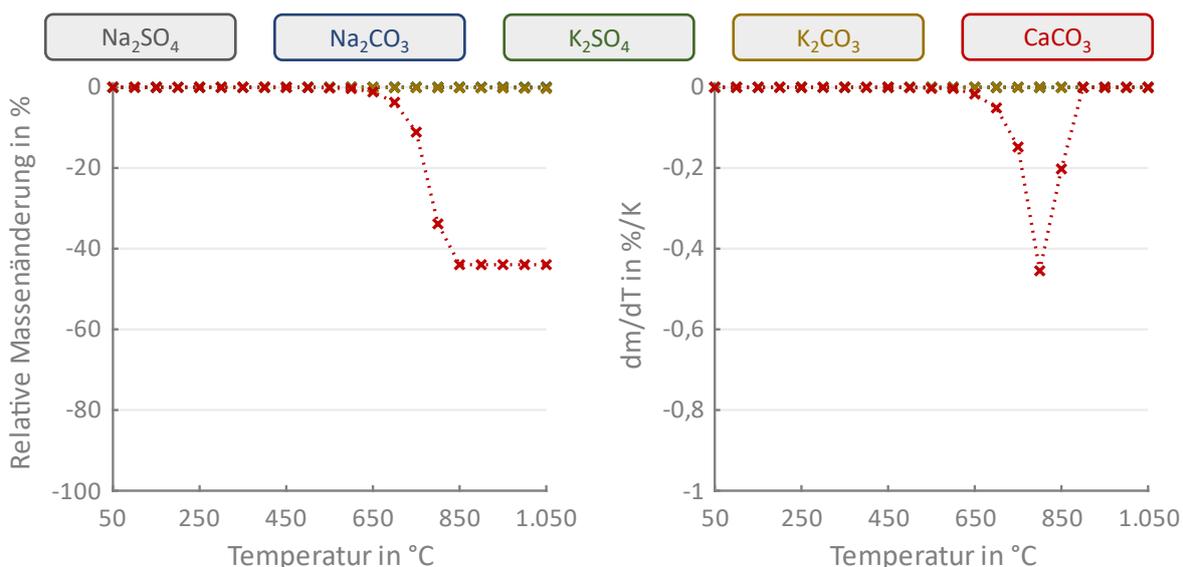


Abbildung A.16: Relative Massenänderung gemäß thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen mittels FactSage (Datenbanken SGPS und GTOX) für die Additive Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> (Randbedingungen: Luftatmosphäre, p = 1 bar).

Tabelle A.5: Ergebnisse der mittels FactSage (Datenbanken SGPS und GTOX) berechneten Schwermetallreduktionen für die Elemente Blei, Nickel, Kupfer und Zink sowie der berechnete Transfer der Elemente Chlor und Phosphor in den festen Rückstand. Zusätzlich sind die gemäß Berechnungen entstehenden Phosphatverbindungen angegeben. Als Eingangsgrößen wurden die Zusammensetzung der Klärschlammprobe KS 1, die angegebenen Additive, Konzentrationen und Temperaturen sowie ein Druck von 1 bar verwendet.

Additiv	Konzentration	Temperatur	Reduktion				Transfer		P-Verbindungen
			Pb	Ni	Cu	Zn	Cl	P	
	%	°C	%	%	%	%	%	%	
ohne	-	850	100	0	0	22	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
		950	100	0	0	97	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
		1.050	100	0	1	100	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , (Cr <sub>5</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
MgCl <sub>2</sub>	5	850	100	0	0	22	0	100	Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
		950	100	0	19	97	0	100	Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
		1.050	100	0	65	100	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
	10	850	100	27	12	97	0	100	Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
		950	100	57	45	100	0	100	Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
		1.050	100	81	100	100	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
15	850	100	49	19	100	0	100	Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	

		950	100	72	66	100	0	100	Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	
		1.050	100	100	100	100	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	
CaCl <sub>2</sub>	5	850	100	3	4	97	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	
		950	100	10	14	100	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	
		1.050	100	27	45	100	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	
	10	850	100	35	11	100	0	100	Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	
		950	100	57	44	97	0	100	Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	
		1.050	100	81	100	100	0	100	Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	
	15	850	100	48	20	100	0	100	Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , (CaO) <sub>7</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	
		950	100	72	67	100	0	100	Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , (CaO) <sub>7</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	
		1.050	100	100	100	100	0	100	Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , (CaO) <sub>7</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	
	NaCl	5	850	100	24	4	97	26	100	Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , CaNaPO <sub>4</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
			950	100	28	17	97	0	100	CaNaPO <sub>4</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
			1.050	100	35	48	100	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CaNaPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>
10		850	100	24	4	97	63	100	Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , CaNaPO <sub>4</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	
		950	100	31	22	97	14	100	CaNaPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
		1.050	100	45	67	100	0	100	CaNaPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
15		850	100	24	4	97	75	100	Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , CaNaPO <sub>4</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	
		950	100	31	22	97	43	100	CaNaPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
		1.050	100	45	67	100	0	100	CaNaPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
KCl		5	850	100	4	4	0	0	100	KMgPO <sub>4</sub> , CaK <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CaKPO <sub>4</sub> , KZnPO <sub>4</sub>
			950	100	32	18	0	0	100	KMgPO <sub>4</sub> , CaK <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CaKPO <sub>4</sub> , KZnPO <sub>4</sub>
			1.050	100	41	55	4	0	100	KMgPO <sub>4</sub> , CaKPO <sub>4</sub> , CaK <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KZnPO <sub>4</sub>
	10	850	100	27	7	1	28	100	CaK <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , KZnPO <sub>4</sub>	

		950	100	39	93	4	0	100	CaK <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , KZnPO <sub>4</sub>	
		1.050	100	62	90	13	0	100	CaK <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , KZnPO <sub>4</sub>	
		850	100	27	7	1	52	100	CaK <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , KZnPO <sub>4</sub>	
		15	950	100	39	31	8	12	100	CaK <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , KZnPO <sub>4</sub>
		1.050	100	65	95	29	0	100	CaK <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , KZnPO <sub>4</sub>	
NH <sub>4</sub> Cl	5	850	100	2	3	97	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	
		950	100	8	13	97	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	
		1.050	100	23	43	100	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
	10	850	100	9	6	97	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	
		950	100	28	25	100	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	
		1.050	100	76	83	100	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
	15	850	100	19	10	97	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	
		950	100	60	38	100	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	
		1.050	100	96	100	100	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	850	100	23	0	0	0	100	Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CaNaPO <sub>4</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
			950	100	23	0	97	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , CaNaPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
			1.050	100	24	0	100	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , CaNaPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
10		850	100	0	0	12	0	100	CaNaPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , MgNa <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
		950	100	0	0	97	0	100	CaNaPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , MgNa <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
		1.050	100	0	0	100	0	100	CaNaPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , MgNa <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
15		850	100	0	0	5	0	100	MgNa <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , CaNaPO <sub>4</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
		950	100	0	0	62	0	100	MgNa <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CaNaPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	
		1.050	100	0	0	100	0	100	MgNa <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CaNaPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>	

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	850	100	23	0	17	0	100	CaNaPO <sub>4</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
		950	100	23	0	97	0	100	CaNaPO <sub>4</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
		1.050	100	24	0	100	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CaNaPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>
	10	850	100	23	0	81	0	100	MgNa <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , CaNaPO <sub>4</sub>
		950	100	23	0	97	0	100	MgNa <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CaNaPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
		1.050	100	24	0	100	0	100	MgNa <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CaNaPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
	15	850	100	23	0	15	0	100	MgNa <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CaNaPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
		950	100	23	0	100	0	100	MgNa <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CaNaPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
		1.050	100	24	0	100	0	100	MgNa <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CaNaPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	850	100	0	0	0	0	100	KMgPO <sub>4</sub> , Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CaK <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KZnPO <sub>4</sub>
		950	100	0	0	0	0	100	KMgPO <sub>4</sub> , Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CaK <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KZnPO <sub>4</sub>
		1.050	100	0	1	0	0	100	KMgPO <sub>4</sub> , Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CaK <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KZnPO <sub>4</sub>
	10	850	100	0	0	0	0	100	CaKPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , KZnPO <sub>4</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ,
		950	100	0	0	0	0	100	CaKPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , KZnPO <sub>4</sub>
		1.050	100	0	1	1	0	100	CaKPO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , KZnPO <sub>4</sub>
	15	850	100	0	0	0	0	100	CaK <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , KZnPO <sub>4</sub>
		950	100	0	0	1	0	100	CaK <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , KZnPO <sub>4</sub>
		1.050	100	0	0	6	0	100	CaK <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , KZnPO <sub>4</sub>
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	850	100	0	0	0	0	100	KMgPO <sub>4</sub> , CaK <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KZnPO <sub>4</sub>
		950	100	0	0	0	0	100	KMgPO <sub>4</sub> , CaK <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KZnPO <sub>4</sub>
		1.050	100	0	1	1	0	100	KMgPO <sub>4</sub> , CaK <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KZnPO <sub>4</sub>
	10	850	100	0	0	0	0	100	CaK <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , CaKPO <sub>4</sub> , KZnPO <sub>4</sub>
		950	100	23	0	0	0	100	CaK <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , KZnPO <sub>4</sub>
		1.050	100	24	1	4	0	100	CaK <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , KZnPO <sub>4</sub>

	15	850	100	23	0	0	0	100	CaK <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , KZnPO <sub>4</sub>
		950	100	23	0	2	0	100	CaK <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , KZnPO <sub>4</sub>
		1.050	100	24	0	41	0	100	CaK <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , KZnPO <sub>4</sub>
CaCO <sub>3</sub>	5	850	100	0	0	22	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
		950	100	0	0	97	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
		1.050	100	0	1	100	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
	10	850	100	0	0	37	0	100	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
		950	100	0	0	97	0	100	Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
		1.050	100	24	1	97	0	100	Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
		850	100	23	0	2	0	100	Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
		950	100	23	0	97	0	100	Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
		1.050	100	24	1	97	0	100	Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
	15	850	100	23	0	2	0	100	Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
		950	100	23	0	97	0	100	Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>
		1.050	100	24	1	97	0	100	Ca <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KMgPO <sub>4</sub>

### Löslichkeitsuntersuchungen

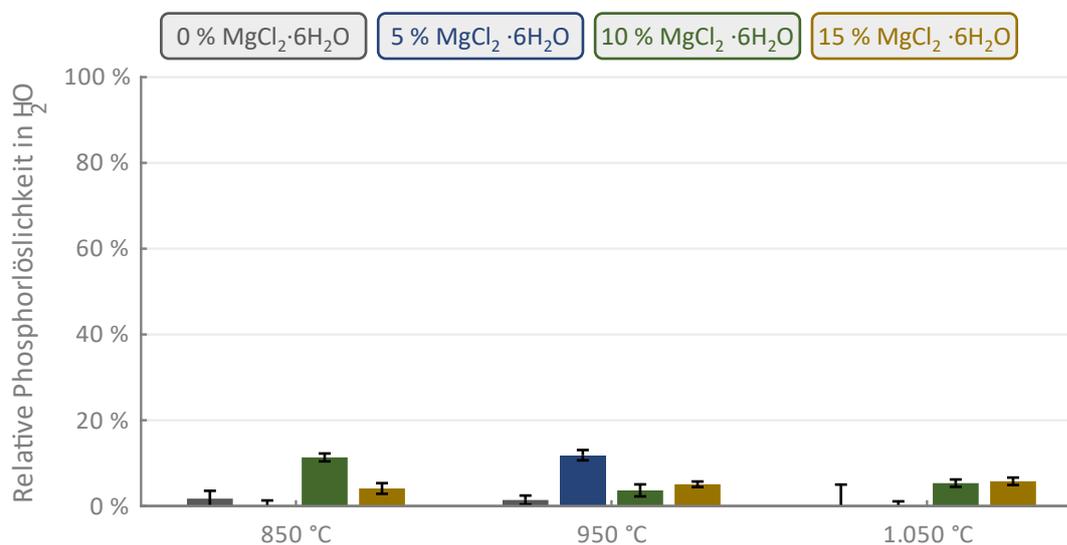


Abbildung A.17: Löslichkeit des im festen Rückstand der thermischen Behandlung enthaltenen Phosphors in Wasser. Die thermische Behandlung des Klärschlamm bzw. der Klärschlamm-Additiv-Gemische (Konzentration bezogen auf die TM des KS und den Chlorgehalt des Additivs) erfolgte im Muffelofen ( $T_{VWZ} = 2,5$  h, Luftatmosphäre).

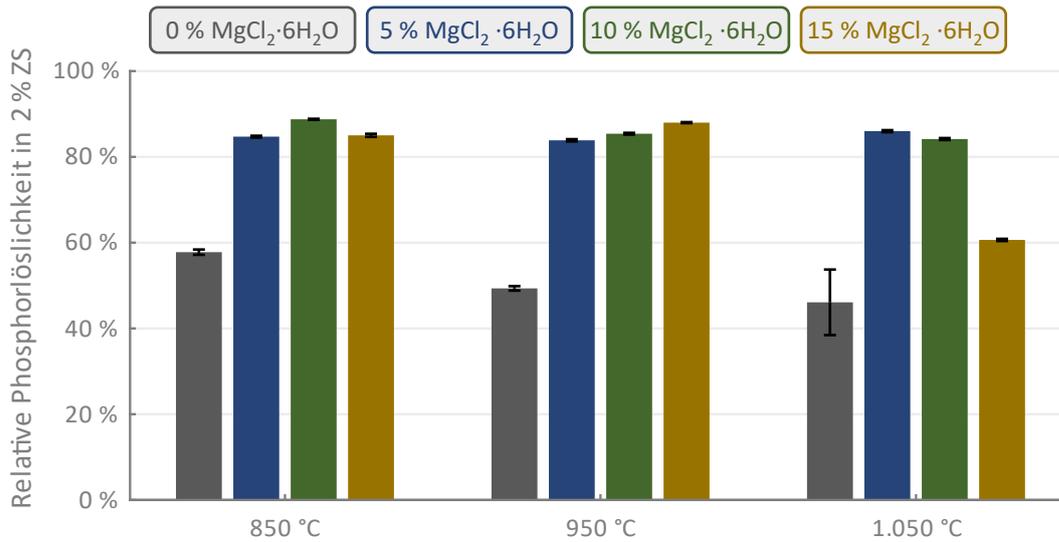


Abbildung A.18: Löslichkeit des im festen Rückstand der thermischen Behandlung enthaltenen Phosphors in zwei-prozentiger Zitronensäure. Die thermische Behandlung des Klärschlammes bzw. der Klärschlamm-Additiv-Gemische (Konzentration bezogen auf die TM des KS und den Chlorgehalt des Additivs) erfolgte im Muffelofen ( $T_{VWZ} = 2,5$  h, Luftatmosphäre).

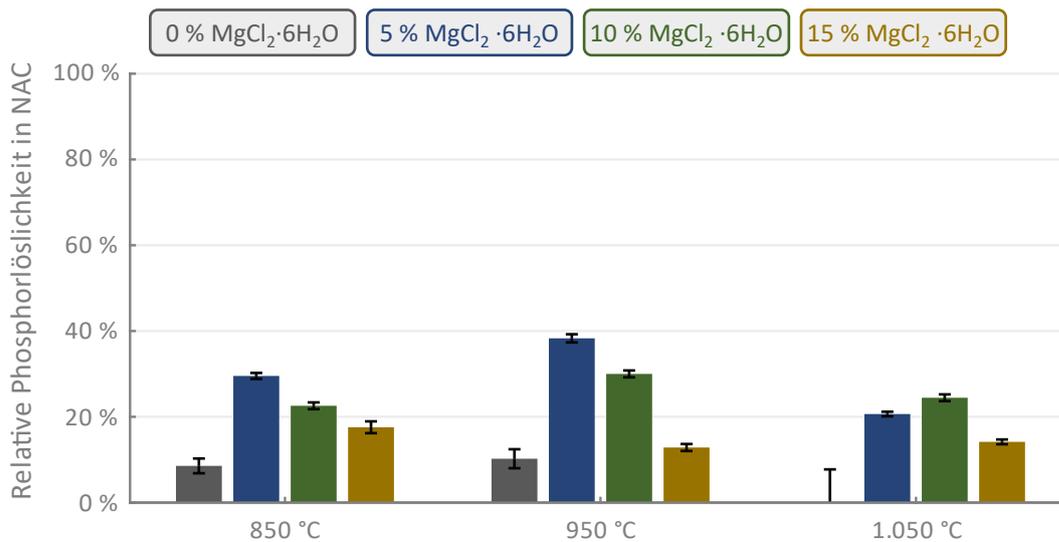


Abbildung A.19: Löslichkeit des im festen Rückstand der thermischen Behandlung enthaltenen Phosphors in Neutral-Ammoniumcitrat. Die thermische Behandlung des Klärschlammes bzw. der Klärschlamm-Additiv-Gemische (Konzentration bezogen auf die TM des KS und den Chlorgehalt des Additivs) erfolgte im Muffelofen ( $T_{VWZ} = 2,5$  h, Luftatmosphäre).

## Anlagenkonzept

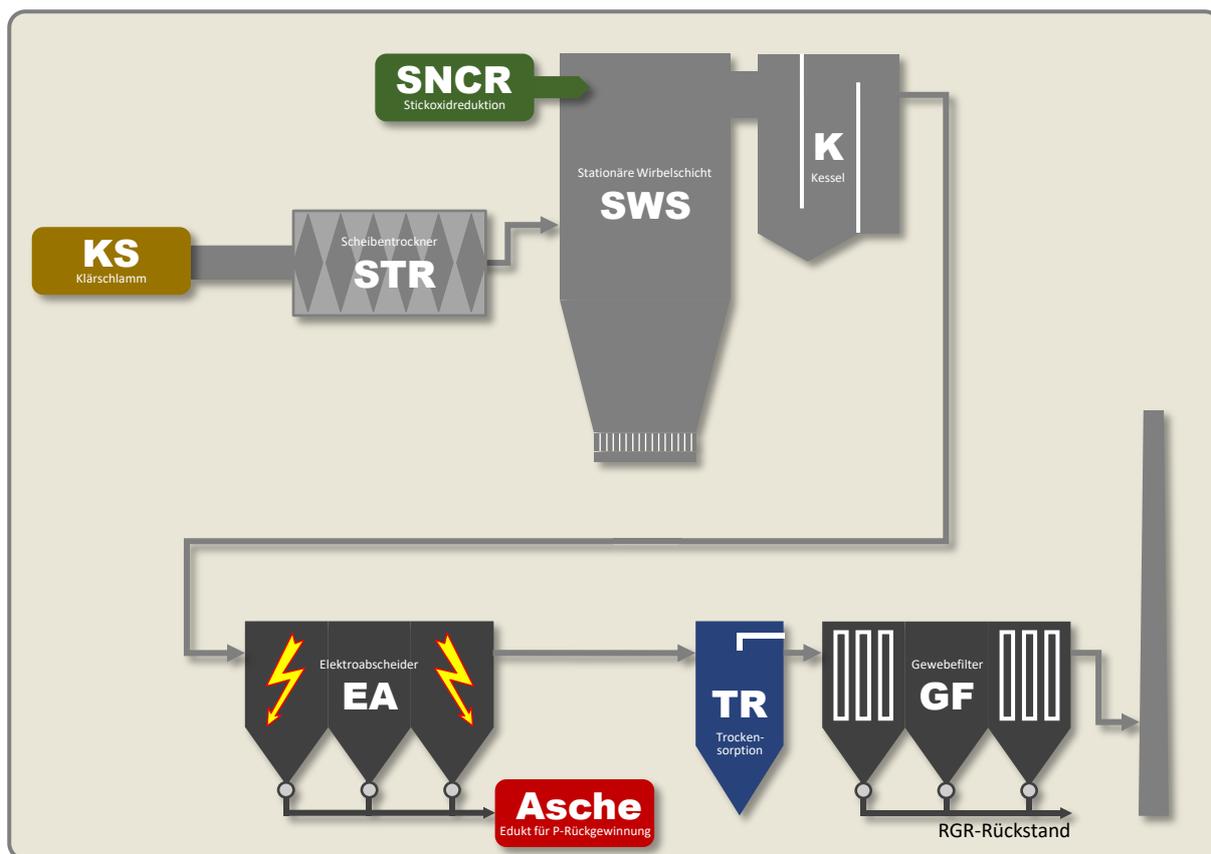


Abbildung A.20: Schematische Darstellung eines alternativen Konzepts für eine Klärschlammverbrennungsanlage ohne integriertem Phosphor-Recycling.

## Wirtschaftlichkeit

Tabelle A.6: Betriebsmittel- und Entsorgungskosten.

Betriebsmittel/Entsorgungskosten	Einheit	Kosten
Brauchwasser	€/m <sup>3</sup>	1,2
Natronlauge (50 %)	€/Mg	240
Kalkhydrat	€/Mg	90
Herdofenkoks	€/Mg	480
Schwermetallfällmittel	€/Mg	1.570
Ammoniaklösung (25 %)	€/Mg	280
Kaliumchlorid	€/Mg	250
Vergütung Stromeinspeisung	€/kWh	0,02
Klärschlamm-Asche (Entsorgung)	€/Mg	80
Rauchgasreinigungsrückstände (Entsorgung)	€/Mg	150
Brüdenabwasser (Entsorgung)	€/Mg	2,6

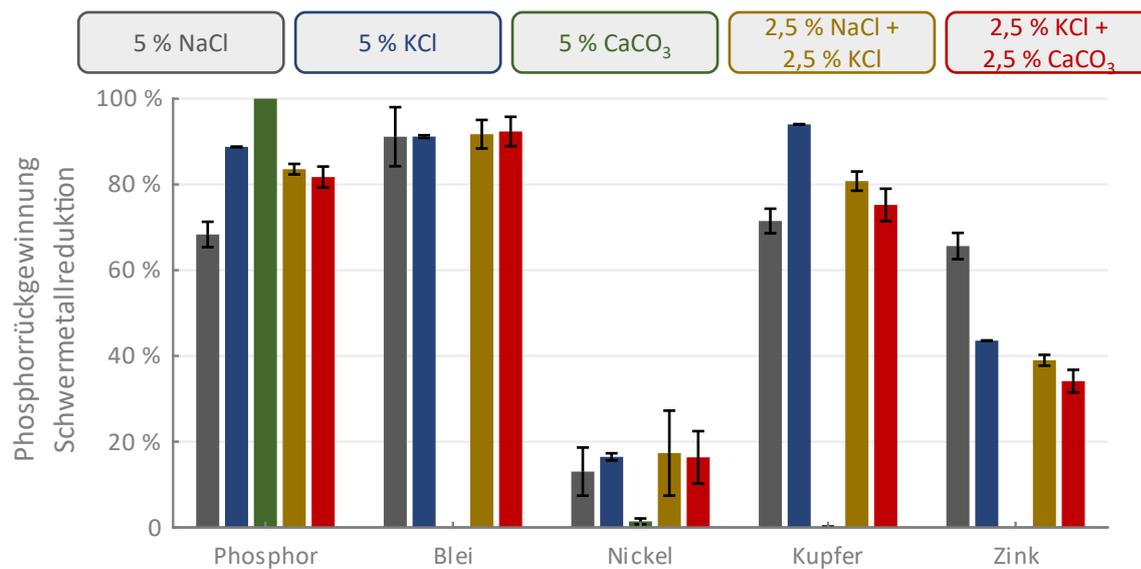
**Additivmischungen**

Abbildung A.21: Phosphorrückgewinnung und Schwermetallreduktion im festen Rückstand durch thermische Behandlung im Muffelofen ( $T = 950\text{ °C}$ ,  $T_{\text{VWZ}} = 2,5\text{ h}$ , Luftatmosphäre) unter Zugabe verschiedener Additive und Additivmischungen (Cl-Gehalt bezogen auf die TM des Klärschlammes).