

Forschungsbericht FZKA-BWPLUS

**Systematische Untersuchungen zur Rückgewinnung  
von Phosphor aus Klärschlammmaschen unter besonderer  
Berücksichtigung von Feuerungsparametern**

von

J. Maier, G. Scheffknecht

Universität Stuttgart  
Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen IVD

Förderkennzeichen: BWT 24004

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln des  
Landes Baden-Württemberg gefördert

September 2007

# Inhaltsverzeichnis

1	Hintergrund des Forschungsvorhabens .....	2
1.1	Phosphorressourcen, -Verbrauch und -Reichweite .....	2
1.2	Klärschlamm und Klärschlammentsorgung .....	3
2	Ziele und Untersuchungsprogramm des Forschungsvorhabens.....	5
2.1	Ziele.....	5
2.2	Untersuchungsprogramm .....	5
3	Apparate und Analytische Methoden .....	7
3.1	Versuchsanlagen und Versuchseinstellungen .....	7
3.1.1	Wirbelschichtversuche .....	7
3.1.2	Versuche Staubfeuerung .....	10
3.2	Analytische Methoden.....	11
4	Ergebnisse.....	12
4.1	Versuchsabschnitt Wirbelschicht .....	12
4.1.1	Klärschlammauswahl für die Wirbelschichtversuche .....	12
4.1.2	Klärschlammanalysen für die Wirbelschichtversuche .....	15
4.1.3	Auswirkung der Klärschlammqualität auf Rückstände aus Versuchen in einer Wirbelschicht .....	16
4.1.4	Auswirkung von Additiven auf Rückstände aus Versuchen in einer Wirbelschicht .....	25
4.1.5	Bewertung der Ascherückstände aus Versuchen in einer Wirbelschicht.....	27
4.2	Versuche Staubfeuerung .....	29
4.2.1	Analyse des Klärschlammes für die Staubfeuerungsversuche.....	29
4.2.2	Charakterisierung der Flugstaubbildung bei der Mitverbrennung .....	29
4.2.3	Partikelgrößenverteilung der Flugstaubproben .....	31
4.2.4	SEM-Analysen der Flugstaubproben .....	32
4.2.5	Interpretation der Ergebnisse aus den Staubfeuerungsversuchen .....	34
4.3	Schwermetallentfrachtung und Einfluß von Additiven.....	35
4.3.1	Prinzip des Verfahrens und Versuchseinstellungen .....	35
4.3.2	Zitratlöslichkeit des Phosphors der Rückstände vor und nach der thermischen Schwermetallentfrachtung.....	36
4.3.3	Schwermetallgehalte der Rückstände vor und nach der thermischen Schwermetallentfrachtung .....	37
5	Zusammenfassung .....	39
6	Anhang.....	41
7	Literatur .....	42

# 1 Hintergrund des Forschungsvorhabens

## 1.1 Phosphorressourcen, -Verbrauch und -Reichweite

Phosphor ist eine nicht-erneuerbare Ressource, die insbesondere für die landwirtschaftliche Nutzung (Düngemittel) notwendig ist.

Bei nach allen Prognosen weiter stark ansteigender Weltbevölkerung in den nächsten Jahren und Jahrzehnten und einer zwangsläufig damit verbundenen weiteren Intensivierung der Landwirtschaft ist eine ausreichende Versorgung der Kulturpflanzen mit Phosphor von zentraler Bedeutung. Daraus resultiert die starke Zunahme des jährlichen weltweiten Phosphorverbrauchs im Laufe des 20. Jahrhunderts, der in Abbildung 1 dargestellt ist.

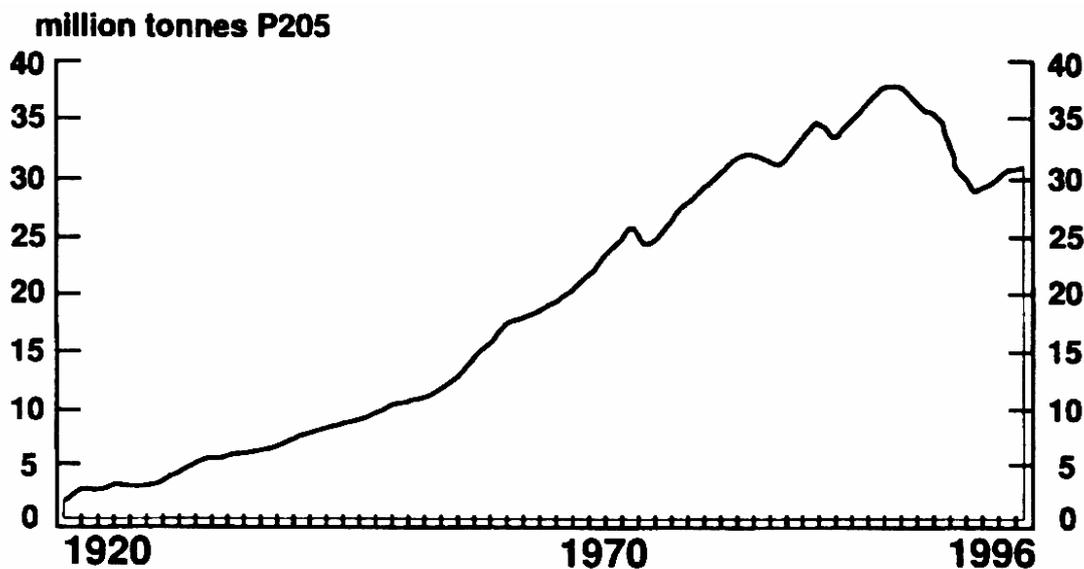


Abbildung 1: Entwicklung des jährlichen Verbrauchs (weltweit) an Phosphor (Quelle: IFIA, 1997)

Prognosen zur jährlichen Zunahme des weltweiten Phosphorverbrauchs ermöglichen Aussagen zur statistischen Reichweite der derzeit bekannten Phosphorressourcen. Mögliche Szenarien werden in Abbildung 2 dargestellt. Alle Szenarien gehen dabei von einer weiteren mehr oder weniger starken Zunahme des weltweiten Phosphorverbrauchs aus.

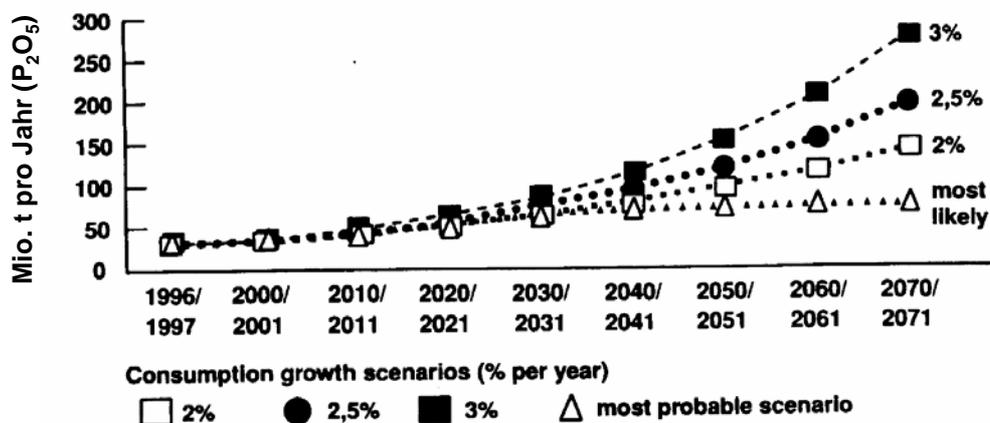


Abbildung 2: Prognosen zur Entwicklung des jährlichen Verbrauchs an Phosphor (Quelle: Steen, 1998)

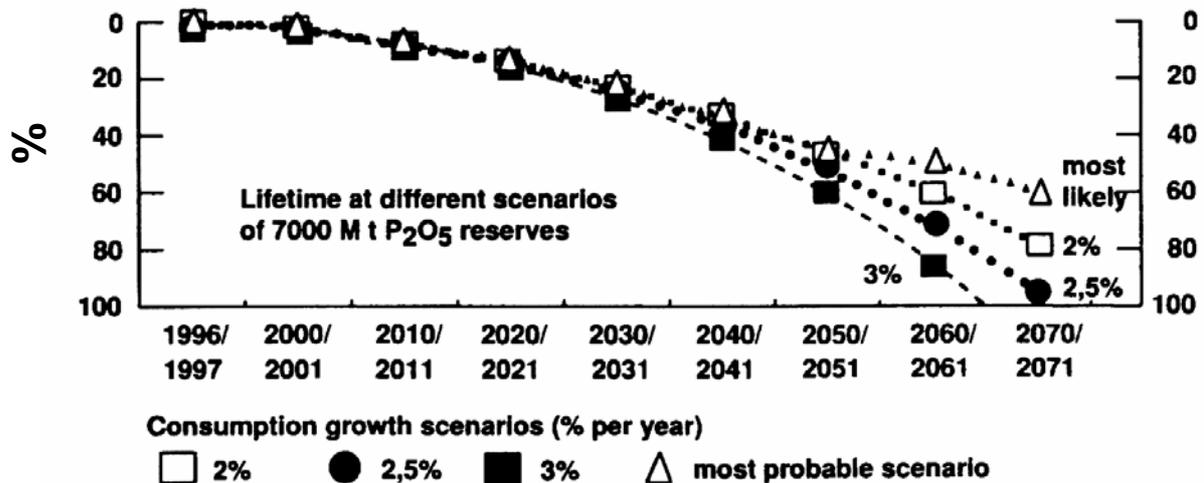


Abbildung 3: Prognose zur Phosphor-Reichweite (Quelle: Steen, 1998)

Bei den in Abbildung 2 und 3 dargestellten Prognosen muss noch berücksichtigt werden, dass sich die für die Gewinnung der nicht-erneuerbaren Ressource Phosphor derzeit abgebauten Phosphaterze durch hohe Phosphorgehalte und geringe Anteile an Störstoffen (insbesondere Eisen und Schwermetalle, v. a. Cadmium) auszeichnen. Zukünftig werden somit auch in größerem Umfang qualitativ schlechtere Phosphaterze zur Phosphorgewinnung abgebaut werden müssen. Dies wird zu einem erhöhten ökologischem und auch ökonomischem Aufwand für die Phosphorgewinnung in den nächsten Jahren und Jahrzehnten führen.

Vor diesem Hintergrund wird derzeit eine Vielzahl von Forschungsvorhaben zu den Möglichkeiten der Phosphorrückgewinnung durchgeführt. Für eine Phosphorrückgewinnung ist dabei eine Rückgewinnung bei der Abwasserbehandlung - und dabei v. a. aus dem Klärschlamm - mengenmäßig von großem Interesse. Deswegen wird im folgenden Kapitel kurz der derzeitige Klärschlammfall in Deutschland und insbesondere auch Veränderungen im Hinblick auf die Klärschlammmentsorgung und -Verwertung in den letzten Jahren erläutert.

## 1.2 Klärschlamm und Klärschlammmentsorgung

In Deutschland fallen jährlich 2,5-3 Mio. t (TS) Klärschlamm zur Entsorgung an. Die Anteile der unterschiedlichen Wege der Klärschlammmentsorgung in Deutschland im Jahr 2003 sind in Abbildung 4 dargestellt. Der Anteil der thermischen Verfahren beträgt derzeit bereits 37 %. Ein weiterer Ausbau der thermischen Behandlungskapazitäten ist zukünftig - insbesondere durch weitere Einschränkungen bei der landwirtschaftlichen Verwertung - zu erwarten.

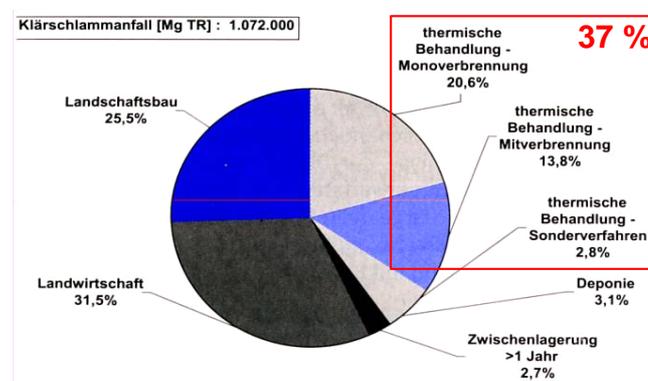
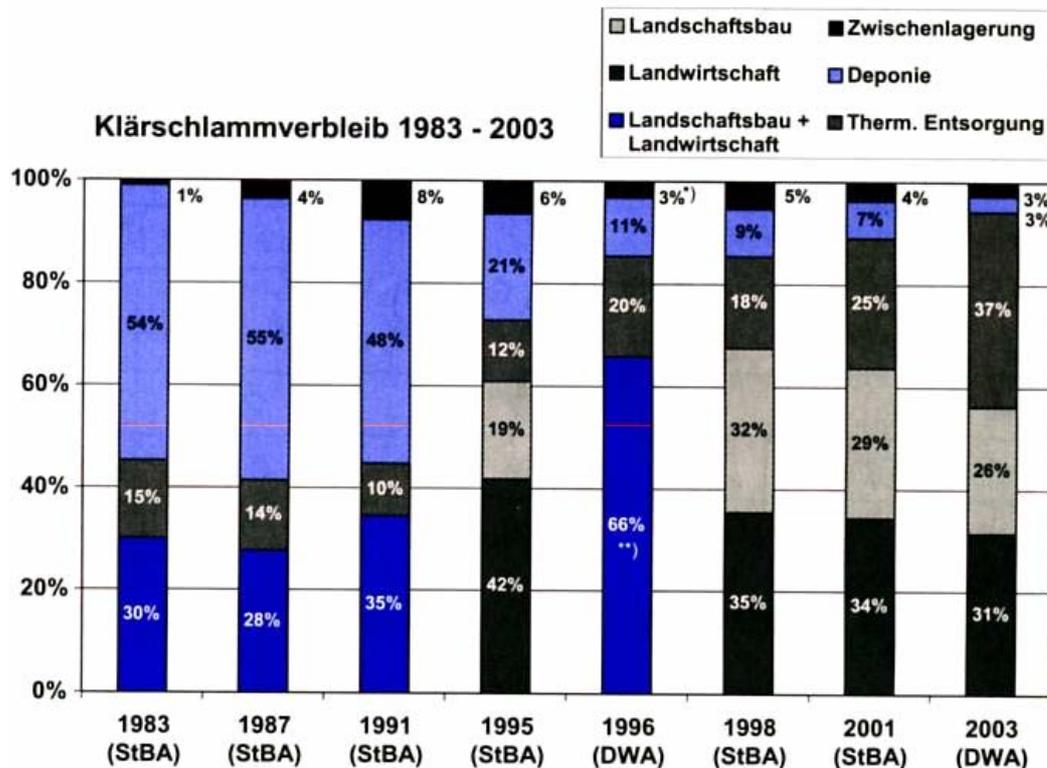


Abbildung 4: Klärschlammmentsorgung in Deutschland (Quelle: DWA, 2003)

Die Dynamik der Zunahme der thermischen Entsorgung ist in Abbildung 5 dargestellt.



\*) hier: Sonstiges

\*\*\*) inkl. Kompostierung

**Abbildung 5:** Klärschlammverbleib 1983-2003 (Quelle: DWA, 2003)

Wesentlicher Grund für den Ausbau der thermischen Klärschlammbehandlung ist neben geänderten gesetzlichen Rahmenbedingungen (z. B. Verschärfung bestehender bzw. Einführung neuer Grenzwerte für die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung), dass bei den hohen Temperaturen ( $> 800\text{ °C}$ ) und entsprechenden Verweilzeiten bei der thermischen Behandlung nahezu alle organischen Verbindungen zerstört werden. Damit werden auch persistente organische Verbindungen zerstört, die sich bei einer landwirtschaftlichen Verwertung in Böden langfristig anreichern und in den Nährstoffkreislauf rückgeführt werden können. Neuere Untersuchungen weisen beispielsweise Anreicherungen von Organo-Zinn-Verbindungen und polyzyklischen Moschusverbindungen sowie Kupfer und Zink in mit Klärschlamm gedüngten Böden nach (LfU, 2003).

Vor dem Hintergrund eines langfristig orientierten Bodenschutzes ist die landwirtschaftliche Verwertung unter Berücksichtigung von Risiken durch meist unbekannte Verbindungen, die im Klärschlamm als Senke der Abwasserbehandlung enthalten sind, nicht mehr zu vertreten.

Allerdings wird als Nachteil der thermischen Klärschlammbehandlung - neben den Quecksilberemissionen (insbesondere bei der Mitverbrennung) - aufgeführt, dass Klärschlammphosphor aus den Aschen nicht im Sinne der Ressourcenschonung in den Nährstoffkreislauf der Pflanzen zurückgeführt wird, da die Aschen üblicherweise als Versatzmaterial oder für bautechnische Anwendungen eingesetzt werden. Vor diesem Hintergrund wurden und werden derzeit Möglichkeiten der Phosphorrückgewinnung speziell auch aus Klärschlammaschen und -Vergasungsrückständen entwickelt.

## **2 Ziele und Untersuchungsprogramm des Forschungsvorhabens**

### **2.1 Ziele**

Das Forschungsvorhaben hat unter anderem das Ziel die Anwendbarkeit von Phosphorrückgewinnungsverfahren aus Klärschlammaschen, die unter Randbedingungen unterschiedlicher thermischer Klärschlammverwertungsverfahren erzeugt wurden, zu bewerten.

Weitere Ziele sind die Auswirkungen unterschiedlicher Klärschlammqualitäten (abhängig vom Phosphoreliminationsverfahren) auf die mineralische Zusammensetzung der Verbrennungs-/Vergasungs-Rückstände durch Analyse mittels moderner Methoden der Festkörperanalytik (Elektronenstrahl-Mikrosonde SEM-WDX/EDX und Röntgendiffraktometrie) zu ermitteln.

Des Weiteren soll der Zusammenhang von Feuerungsparametern wie Stöchiometrie, Verbrennungstemperatur und Qualität der Ascherückstände in Anlehnung an die Wirbelschicht und Staubfeuerungs-technik untersucht werden.

### **2.2 Untersuchungsprogramm**

Im ersten Schritt wurde eine Vielzahl von Kläranlagen in Baden-Württemberg kontaktiert. Dabei wurden insbesondere Daten zu den auf der jeweiligen Kläranlage angewandten Methoden der Phosphorelimination gesammelt und ausgewertet, um so für das Forschungsvorhaben einsetzbare Klärschlämme zu identifizieren. Im Regelfall war die Unterstützung unseres Forschungsvorhabens seitens der Kläranlagenbetreiber gut bis sehr gut. Dafür sei allen Beteiligten an dieser Stelle von Seiten des IVD gedankt.

Nach Auswahl und Beschaffung der Klärschlämme mussten diese in Anlehnung an die anlagenspezifischen Erfordernisse (z. B. Vorzerkleinerung, Vortrocknung) aufbereitet werden bevor sie in den Technikumsanlagen des IVD eingesetzt werden konnten. Die Staubfeuerung stellte hier aufgrund des Dosiersystems die höchsten Anforderungen. Neben den Versuchen unter Staubfeuerungsbedingungen wurden umfangreiche Technikumsversuche an einer stationären Wirbelschichtanlage am IVD durchgeführt, da sich diese Technik zur Mono-Verbrennung von Klärschlamm großtechnisch bewährt hat und sich aufgrund des Mono-Betriebs auch ein viel versprechendes Potential für die Phosphorrückgewinnung ergeben könnte.

Parallel wurden, wie bereits im Antrag dargelegt, Versuche in Anlehnung an eine stationäre Wirbelschichtvergasung durchgeführt. Die Erzeugung und Analyse derartiger Rückstände wurde insbesondere vor dem Hintergrund durchgeführt, dass in Baden-Württemberg (Balingen) die erste großtechnische Anlage in Betrieb gegangen ist und die Untersuchungen des IVD erste Erkenntnisse zu dem genannten Themenkomplex liefern können.

Grundsätzlich konzentrierten sich die Versuche neben der Variation der eingesetzten Klärschlammqualität auf die Variation der maximalen Feuerraumtemperatur, die über einen breiten Temperaturbereich von 800-1300°C variiert wurde sowie auf die Stöchiometrie im Feuerraum. Zusätzlich wurden die Auswirkungen einer Dolomit- und Kalksteinzugabe auf die Rückstände einer Wirbelschichtfeuerung untersucht. Beide Stoffe werden in der Großtechnik häufig zur Reduktion der Schwefeldioxidkonzentrationen in der Feuerung zugegeben und stellen somit bei der Umsetzung einen wichtigen Parameter dar. Insbesondere der Magnesiumanteil des Dolomits könnte sich hierbei positiv auf die Phosphorrückgewinnung auswirken.

Im Anschluss an die Technikumsversuche wurden die Vergasungs-/Verbrennungsrückstände in enger Zusammenarbeit mit dem Institut für Mineralogie und Kristallchemie der Universität Stuttgart mit an dieser Einrichtung vorhandenen Methoden der Festkörperanalytik (XRD, SEM-WDX/EDX) detailliert untersucht. Für die gute Zusammenarbeit mit dem Institut für Mineralogie und Kristallchemie möchte sich das IVD an dieser Stelle ausdrücklich bedanken.

Wie im Antrag benannt, wurden im Technikum des IVD Verbrennungsversuche in einer Staubfeuerungsanlage durchgeführt. Um gezielt die Vorgänge der Aschebildung bei der Klärschlammverbrennung ermitteln zu können, wurden während der Versuche isokinetisch Flugstaubproben an verschiedenen Positionen vertikal über den Reaktor (entlang des Partikelabbrandweges) verteilt abgesaugt, die Partikelgrößenverteilung der Flugstaubproben mittels Impaktor und Laserdiffraktometrie bestimmt und die Struktur der Partikel mittels SEM-Rückstreuielektronenbildern ermittelt.

Um für eine übergreifende Technologiebewertung weitere Stoff- und Technologieparameter aus den unter definierten Randbedingungen erzeugten Rückstände zu erhalten, hat sich das IVD im Rahmen des Forschungsprojektes bemüht, weitere Untersuchungen und Analysen bezüglich Pflanzenverfügbarkeit des in den Aschen enthaltenen Phosphors und zu Möglichkeiten der Schwermetallentfrachtung der Rückstände durchzuführen. Die Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) erklärte sich bereit für einige ausgewählte Proben derartige Untersuchungen durchzuführen. Die umfangreichen Ergebnisse hierzu sind im Bericht dargestellt und sind ein weiterer wichtiger Baustein in der Bewertung der erzielten Ergebnisse.

### 3 Apparate und Analytische Methoden

#### 3.1 Versuchsanlagen und Versuchseinstellungen

Im Folgenden werden, die für die Untersuchungen genutzten Apparate für Staub- und Wirbelschichtfeuerung getrennt dargestellt sowie die wichtigsten Versuchs- und Anlagenbetriebsparameter benannt.

##### 3.1.1 Wirbelschichtversuche

Die Versuche wurden im elektrisch beheizten Wirbelschichtreaktor ELWIRA (Abbildung 6) im Technikum des IVD durchgeführt. Bei der Planung der Versuche wurden Betriebsdaten großtechnischer Anlagen berücksichtigt. Die Klärschlamm-Monoverbrennung von kommunalen Klärschlämmen wurde 2004 in Deutschland in 17 Anlagen durchgeführt (UBA, 2004). Bei 15 Anlagen handelt es sich um stationäre Wirbelschichtanlagen. Die beiden übrigen Anlagen sind ein Etagenwirbelofen und eine Zykloïdbrennkammer (UBA, 2004). Die Versuchswirbelschichtanlage wurde vor diesem Hintergrund ebenfalls stationär betrieben. Die in Tabelle 1 aufgeführten Betriebsparameter (Stöchiometrie und Wirbelbetttemperatur) der Wirbelschichtverbrennungsversuche wurden mit 1,2 und 850°C ebenfalls in enger Anlehnung an die Betriebsdaten von bekannten Großanlagen ausgewählt, um so die Übertragbarkeit der ermittelten Ergebnisse sicherzustellen. Die Versuchseinstellungen der am IVD durchgeführten Vergasungsversuche orientieren sich an der einzigen in Baden-Württemberg großtechnisch realisierten Wirbelschichtvergasungsanlage, die ebenfalls stationär und bei einer Betttemperatur von 850°C betrieben wird.

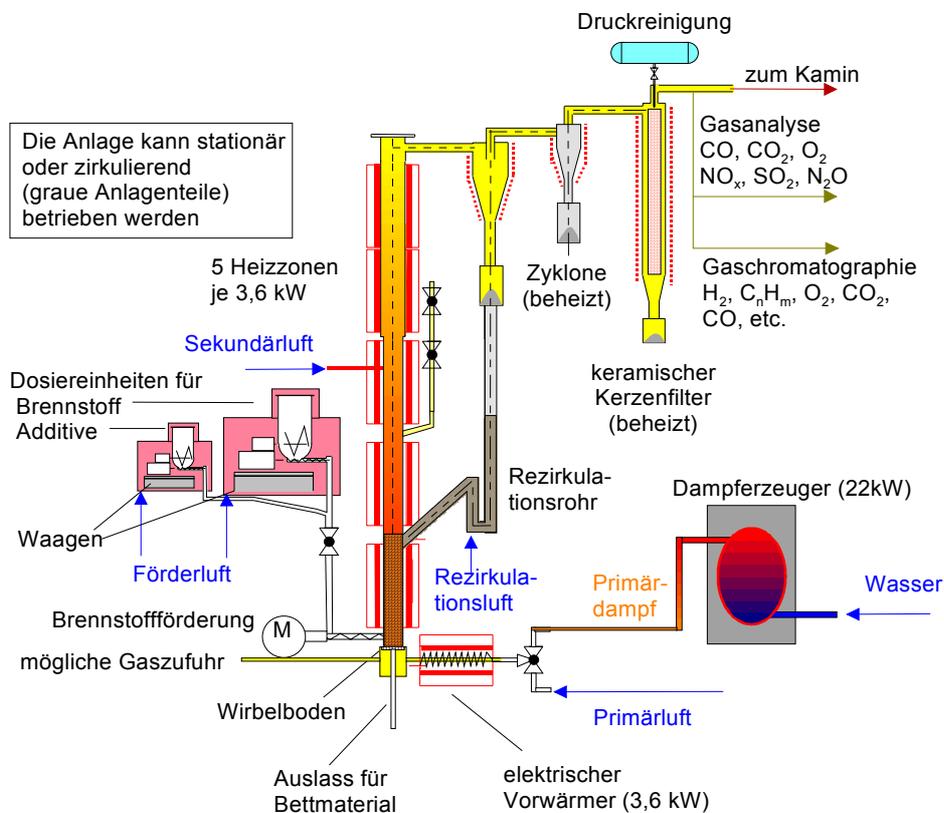


Abbildung 6: IVD-Wirbelschichtverbrennungsanlage ELWIRA

Für die Vergasungsversuche wurde die Versuchsanlage wie die Großanlage mit einer Stöchiometrie von 0,4 betrieben (Burgbacher, 2006). Als Sauerstoffträger wurde Luft bei den Vergasungsversuchen verwendet. Die in Abbildung 6 dargestellte Wasserdampfeindüsung war nicht in Betrieb.

Wie in Tabelle 1 zusammengefasst, war neben den dargestellten Feuerungsparametern (stationäre Fahrweise, Feuerraumtemperatur und Stöchiometrie) ein wesentlicher Untersuchungsschwerpunkt Ascherückstände unter vergleichbaren Randbedingungen bei variierender Klärschlamm-Input-Qualität zu erzeugen und diese für weitere Analysen bereitzustellen. Für die Versuche wurden unterschiedliche Klärschlammqualitäten mit charakteristischen Eigenschaften ausgewählt. Ein Teil der beschafften und analysierten Schlämme konnte aufgrund der Konsistenz und in Verbindung mit massiven Dosierproblemen nicht in den Versuchsanlagen eingesetzt werden. Auf Basis der in einem ersten Schritt gewonnenen Betriebserfahrungen und Analyseergebnisse wurden nochmals gezielt weitere Klärschlämme beschafft, die zum einen deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung, dem Phosphorfällungsverfahren aufwiesen und dosierbar waren. Ein stabiler Versuchsbetrieb war insbesondere für die im Abschnitt 4 näher beschriebenen Klärschlammqualitäten (Fe max., Fe misch., Fe min) möglich. Die verwendeten Akronyme für die Klärschlammqualitäten leiten sich im Wesentlichen aus dem Eisengehalt ab und lassen Rückschlüsse auf das verwendete Phosphoreliminationsverfahren in der Kläranlage zu.

**Tabelle 1:** Versuchseinstellungen und -parameter

Versuch	KS	Wirbelschicht	Vergas./Verbr.	Luftzahl $\lambda$	Temperatur Bett
1	Fe (max.)	stationär	Vergasung	0,4	850 °C
2	Fe (max.)	stationär	Verbrennung	1,2	850 °C
3	Fe (misch.)	stationär	Vergasung	0,4	850 °C
4	Fe (misch.)	stationär	Verbrennung	1,2	850 °C
5	Fe (min.)	stationär	Vergasung	0,4	850 °C
6	Fe (min.)	stationär	Verbrennung	1,2	850 °C

Aufbauend auf den in Tabelle 1 beschriebenen Versuchseinstellungen und den gewonnenen Erkenntnisse wurden weitere Einstellungen festgelegt. Die weiteren ausgewählten Einstellungen hatten zum Ziel, den Betriebsparameter Betttemperatur und die Auswirkungen auf die Reststoffe von zur SO<sub>2</sub>-Reduktion häufig in den Feuerraum eingebrachten Additiven zu untersuchen.

In Vorversuchen mit abgesenkter Betttemperatur trat insbesondere für die Klärschlämme (Fe max. und Fe min.) ein stark instabiler Brennstoffumsatz auf. Hierfür dürfte in erster Linie der zu Fe misch. deutlich erhöhte Wassergehalt dieser Schlämme verantwortlich gewesen sein.

In Anlehnung an die Großtechnik wurden als Additive Kalkstein und Dolomit beschafft und eingesetzt. Die Dosierung der Additive erfolgte separat vom Klärschlamm (keine Vormischung). In Vorversuchen wurde ermittelt, dass vergleichbare Entschwefelungsgrade für die beiden Additive in einem Verhältnis von 1/3 erreicht werden. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde während der Versuchseinstellung V10 die dreifache Menge Dolomit im Vergleich zu der in V9 dosierten Kalksteinmenge in die Anlage eingebracht. Die Zugabe der Additive erfolgte gezielt bei den Versuchseinstellungen V9 und V10, da bei der Vergasung diese Additive großtechnisch nicht zum Einsatz kommen.

Die Versuchseinstellungen waren:

1. V7 ist vergleichbar mit V3 - stationäre Wirbelschichtvergasung von KS (Fe misch.) - bei einer gegenüber V3 deutlich erniedrigten Betttemperatur von 700 °C.
2. V8 ist ebenfalls vergleichbar mit V3 - stationäre Wirbelschichtvergasung von KS (Fe misch.) - bei einer gegenüber V3 leicht abgesenkten Betttemperatur von 800 °C.
3. V9 ist vergleichbar mit V4 - stationäre Wirbelschichtverbrennung von KS (Fe misch.) - mit zusätzlicher Kalkeindüsung zur feuerraumseitigen Rauchgasentschwefelung und einer Betttemperatur von 820-830 °C.
4. V10 ist ebenfalls vergleichbar mit V4 - (stationäre Wirbelschichtverbrennung von KS (Fe misch.) - mit zusätzlicher Dolomiteindüsung zur feuerraumseitigen Rauchgasentschwefelung und einer Betttemperatur von 820-830 °C.

Wie im Untersuchungsprogramm dargelegt, bot sich die Bundesanstalt für Materialprüfung BAM an mit einigen ausgewählten Ascherückstandsproben weitere Untersuchungen zur Schwermetallentfrachtung und zur Phosphorlöslichkeit durchzuführen. Da beides wichtige Parameter hinsichtlich einer Technologiebewertung sind, wurde diese Option für einige Proben genutzt. Aufgrund der Tatsache, dass die Wirbelschichttechnik großtechnisch insbesondere auch im Monobetrieb für die thermische Verwertung von Klärschlämmen eingesetzt wird, wurden derartige Rückstände (Verbrennung/Vergasung) ausgewählt. Im weiteren zeigte sich auch, dass die Rückstände der Versuchseinstellungen mit den Additiven Kalkstein und Dolomit von besonderem Interesse waren, da zum einen insbesondere Kalkstein großtechnisch in vielen Anlagen zugegeben wird und zum anderen der Magnesiumgehalt des Dolomits sich positiv auf die Phosphorrückgewinnung auswirken könnte.

### 3.1.2 Versuche Staubfeuerung

Im zweiten Untersuchungsschwerpunkt dieses Forschungsvorhabens wurden Versuche mit Klärschlamm unter Staubfeuerungsbedingungen im elektrisch beheizten Verbrennungsreaktor BTS des IVD durchgeführt. Im Folgenden sind der Aufbau des Reaktors sowie die Versuchsdurchführung kurz beschrieben.

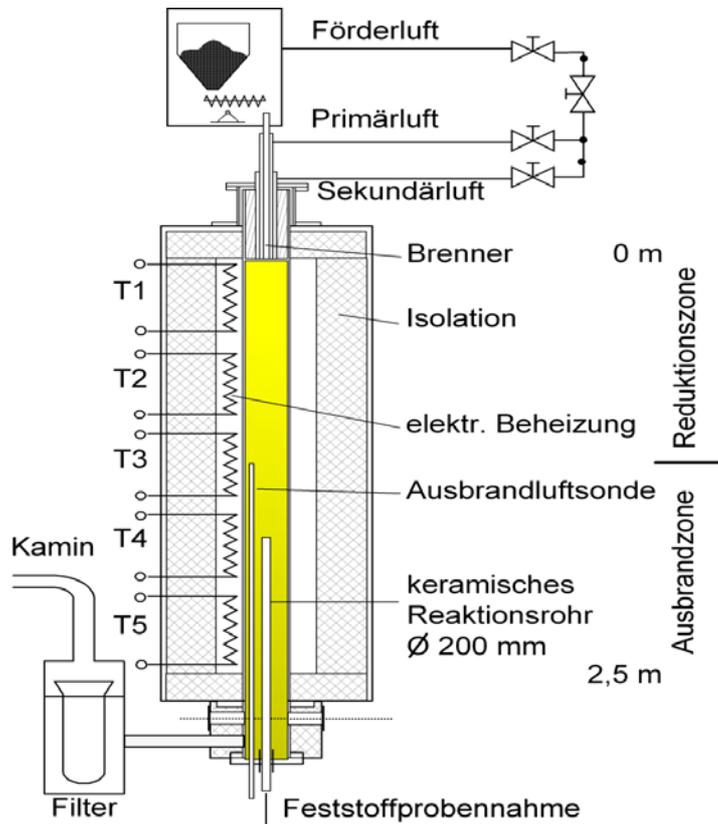


Abbildung 7: elektrisch beheizter Verbrennungsreaktor BTS des IVD

Der Brennraum der in Abbildung 7 dargestellten Versuchsbrennkammer besteht aus einem keramischen Innenrohr, dieses ist um Wärmeverluste zu minimieren gegenüber der Umgebung isoliert. Das Reaktionsrohr ist über die gesamte Länge durch fünf unabhängig regelbare elektrische Heizelemente temperiert. Dieser Sachverhalt ermöglicht es die Verbrennungstemperatur über einen größeren Bereich zu variieren und gleichzeitig ein nahezu gleichmäßiges Temperaturprofil über die gesamte Reaktorlänge aufzuprägen und somit definierte Temperatur/Verweilzeitverhältnisse sicher zustellen. Die Zuführung des staubförmigen Brennstoffes erfolgt mittels eines gravimetrischen Schneckendosiersystems und einer anschließenden pneumatischen Förderung in die Brennkammer. Die für eine vollständige Verbrennung benötigte Verbrennungsluft wird über um die Brennstoffzuführung konzentrisch angeordnete Ringspalte zugegeben. Für die Versuche wurde der thermisch getrocknete Mischschlamm (Fe misch.) in einer am IVD vorhandenen Prallsichtermühle zu einem Staub mit einem mittleren Partikeldurchmesser von  $61 \mu\text{m}$  aufgemahlen. Die  $\text{O}_2$ -Konzentration im Abgas wurde während der Versuche konstant bei 3,5 Vol.-% gehalten. Dies entspricht einem Luftüberschuss  $\lambda$  von 1,2 und liegt damit in der Größenordnung einer großtechnischen Staubfeuerung. Die Flugstaubprobennahmen erfolgten nur in Phasen stationären Betriebs.

Ein Ziel der Untersuchungen war es den Einfluss der Verbrennungstemperatur auf die Partikelbildung und deren Eigenschaften zu erfassen. In Anlehnung an die Ascheerweichungstemperaturen des eingesetzten Klärschlammes wurden die Versuche bei Reaktortemperaturen von 1100 und 1300°C durchgeführt.

Mit Hilfe einer vertikal verschiebbaren Sonde wurden Feststoffproben (Flugstaubproben) an verschiedenen Positionen und damit auch bei verschiedenen Verweilzeiten entnommen. In den Versuchen wurden jeweils im Abstand von 0,5 m vom Brenner, alle 0,5 m abgesaugt. Die abgesaugten Flugstaubproben wurden im Anschluss hinsichtlich ihrer Partikelgrößenverteilung und Struktur analysiert. Die abgesaugten Flugstaubproben werden in der ölgekühlten Feststoffprobennahmelanze auf Temperaturen unter 300 °C herabgekühlt und auf einem Glaswollefilter aufgefangen.

### **3.2 Analytische Methoden**

Die Brennstoffanalysen erfolgten mittels folgender Methoden

- Die Bestimmung des Brennwertes  $H_o$  wurde nach DIN 51900 Teil 1+3 durchgeführt.
- Wasser-, Aschegehalt und der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen wurde mit einem LECO TGA 501 bestimmt.
- Die Ermittlung des Gehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel erfolgte mit einem Vario EL der Firma Elementar in Anlehnung an DIN 10649.
- Die chemische Zusammensetzung der Brennstoffaschen wurde quantitativ mittels Wellenlängen-Dispersiver-Röntgen-Fluoreszenz-Analyse WD-RFA mit einem Philips PW 1480 nach DIN 51 729-10 unter Verwendung einer speziellen Kalibrierung für Aschen und Schlacken bestimmt.
- Die Partikelgrößenverteilung der Flugstaubproben aus den Staubfeuerungsversuchen wurde mittels Laserdiffraktometrie (Malvern 2600) ermittelt.

Die Aschen aus den Wirbelschicht-Vergasungs-/Verbrennungsversuchen wurden mittels folgender Analysemethoden untersucht:

- Pulver-Röntgendiffraktometrie XRD zur Bestimmung der Hauptmineralphasen der Aschen mit einem Diffraktometer vom Typ Bruker-AXS D8 Advance
- Elektronenmikrostrahlsonde SEM-EDX/WDX (Typ: CAMECA SX100) zur Ermittlung der Verteilung phosphorhaltiger Phasen bzw. Verbindungen in den Aschen

Insbesondere die bereits bei der Düngemittelcharakterisierung oder auch Ascheverwertung als Analyseverfahren häufig eingesetzte Pulver-Röntgendiffraktometrie XRD zur Mineralphasenbestimmung wird in verschiedenen Projekten bei der Phosphorrückgewinnung eingesetzt. Dieses Analyseverfahren erlaubt es, halbquantitativ die konkreten phosphorhaltigen Mineralphasen zu bestimmen. Diese Informationen sind notwendig, um eine Bewertung der Aschen im Hinblick auf Möglichkeiten der Phosphorrückgewinnung vornehmen zu können.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Versuchsabschnitt Wirbelschicht

#### 4.1.1 Klärschlammauswahl für die Wirbelschichtversuche

Im ersten Schritt wurden eine Reihe von Abwasserzweckverbänden und Kläranlagen angeschrieben und Informationen bzgl. der angewandten Methoden der Phosphatelimination gesammelt. Außerdem wurden Kontakte, die sich im Verlauf der Antragsstellung für dieses Projekt ergeben hatten, weiter vertieft.

Es war - v. a. durch das kooperative Verhalten der angesprochenen Institutionen - möglich die für die Untersuchungen notwendigen Klärschlammqualitäten zu beschaffen.

Es wurde eine Reihe unterschiedlicher Klärschlamm ausgewählt und analysiert. Die untersuchten Klärschlämme stammten dabei aus Kläranlagen in Baden-Württemberg. Nach Auswertung der Informationen zur Klärschlammherkunft wurden 5 Klärschlämme im IVD-Labor analysiert (Tabelle 2).

Im Einzelnen sind dies:

**KS 1:** Fällschlamm (Verwendung von Eisensalzen als Fällmittel)

**KS 2:** Misch-Schlamm, der fertig aufbereitet (getrocknet und gemahlen) vertrieben wird und in dieser Form großtechnisch eingesetzt wird

**KS 3:** Fällschlamm

**KS 4:** Fällschlamm (Verwendung von Aluminiumsalzen als Fällmittel)

**KS 5:** Bio-P Klärschlamm (es werden keine Fällmittel eingesetzt)

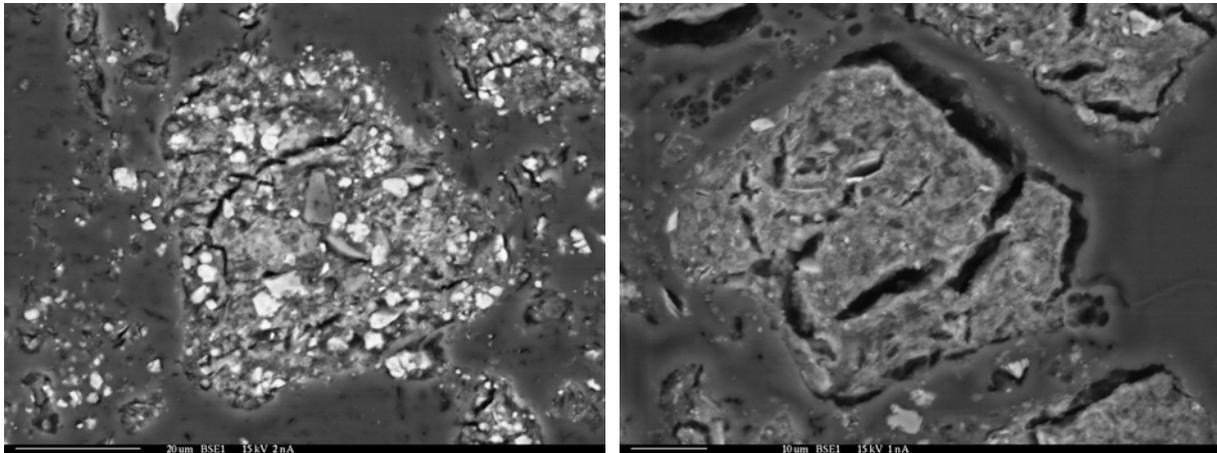
Die Klärschlammproben wurden brennstoffanalytisch untersucht. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

**Tabelle 2:** Analysenergebnisse KS 1-5

			<b>KS 1</b>	<b>KS 2</b>	<b>KS 3</b>	<b>KS 4</b>	<b>KS 5</b>
<b>Heizwert</b>	Brennwert	MJ/kg getrockn.	16,38	7,68	9,00	13,17	14,1
	Heizwert	MJ/kg getrockn.	16,38	6,96	8,19	11,97	12,88
	Brennwert	MJ/kg wf	16,42	8,03	9,65	13,27	14,03
	Heizwert	MJ/kg wf	16,42	7,39	8,96	12,08	12,89
<b>Immediatanalyse</b>	Wassergehalt	% getrockn.	0,25	4,4	6,7	0,75	0,1
	Flüchtige	% wf	61,95	41,8	48	50,7	53,4
	Aschegehalt	% wf	29,7	55,4	49,3	39	38,2
	Restkoks	% wf	8,3	2,6	3,64	10,4	8,51
<b>Elementaranalyse</b>	Kohlenstoff	% wf	37,1	21,1	24,8	30,4	31,8
	Stickstoff	% wf	5,6	2,4	3	4,4	4,8
	Schwefel	% wf	0,65	0,61	0,83	0,77	0,86
	Wasserstoff	% wf	5,6	3,45	3,97	5,54	5,21
	Sauerstoff (diff.)	% wf	21,2	17,5	18,94	20,12	19,07

Um Aussagen zur Phosphorverteilung machen zu können, wurden die Klärschlämme auch mittels SEM-WDS/EDS-Rückstreue- und Elementverteilungs-Bildern analysiert.

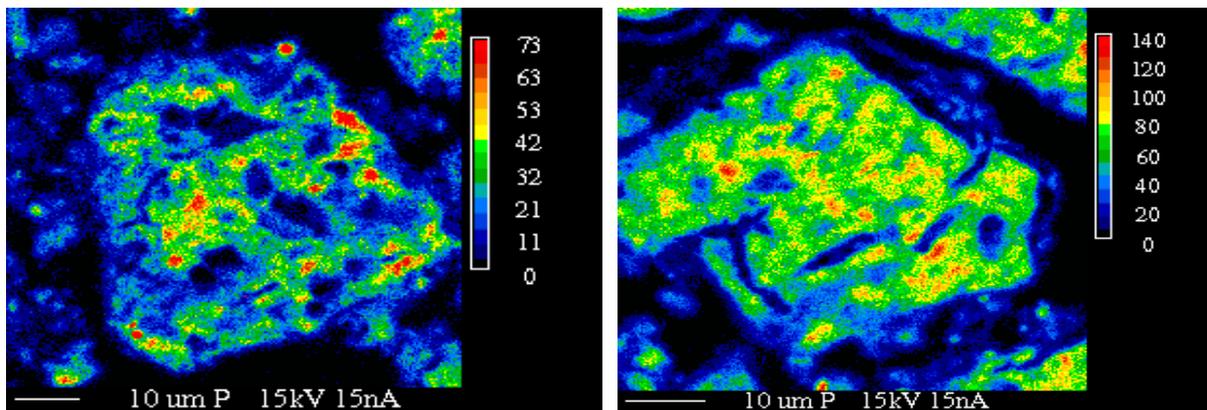
In Abbildung 8 werden die Rückstreuelektronenbilder (Querschnitt) für KS 2 und KS 5 dargestellt.



**Abbildung 8:** Rückstreuelektronenbild von KS2 (links) und KS5 (rechts)

Abbildung 8 zeigt rechts den Querschnitt eines getrockneten Klärschlammteilchens von KS 5 im Rückstreuelektronenbild. Dabei bilden die Graustufen den Elementkontrast ab, d. h. je heller ein bestimmter Bereich im Rückstreuelektronenbild dargestellt wird, desto schwerer sind die an dieser Stelle von der Mikrosonde detektierten Elemente. Von einigen helleren Stellen abgesehen, zeigt das Bild von KS 5 – v. a. im Vergleich zu KS 2, dessen Rückstreuelektronenbild links in Abbildung 8 dargestellt ist – einen verhältnismäßig homogenen Aufbau.

In Abbildung 9 sind die ebenfalls ermittelten Elementverteilungsbilder für Phosphor bei KS 2 und KS 5 dargestellt.



**Abbildung 9:** Elementverteilungsbilder für Phosphor bei KS 2 (links) und KS 5 (rechts)

In Abbildung 9 zeigt sich rechts bei der Elementverteilung für das Element Phosphor bei KS 5, dass Phosphor deutlich feiner verteilt im Klärschlammteilchen vorliegt als links bei Fällschlamm KS 2.

Nach der Analyse wurden begonnen, die Klärschlämme für die Versuche aufzubereiten. KS 1 ließ sich dabei nicht in der erforderlichen Qualität aufbereiten, so dass alternativ ein anderer Fällschlamm ausgewählt wurde, der sich sowohl für die Versuche aufbereiten als auch in den Versuchen kontinuierlich dosieren ließ. Bei Klärschlamm KS 2 wurde eine neue, größere Charge für die Versuche verwendet. Alle Klärschlämme wurden vor den Versuchen (nach möglichst repräsentativer Beprobung) noch einmal umfangreich analysiert (s. Kap. 4.1.2).

Letztlich wurden somit mit den folgenden Klärschlämmen Verbrennungs- bzw. Vergasungsversuche durchgeführt. Dabei wurden auch vor den Versuchen neue Bezeichnungen eingeführt, die Rückschlüsse auf die Klärschlammstehung zulassen.

**1. KS (Fe max.):** Klärschlamm mit maximalem Eisengehalt (Fällschlamm nach zweistufiger Faulung, solargetrocknet). Dieser Klärschlamm stammt von einer Kläranlage mit chemisch-physikalischer Phosphorelimination unter Verwendung von Eisensalzen. Die chemisch-physikalische Phosphorelimination wird (bezogen auf den Einwohnerwert EW) bei 61 % der Kläranlagen eingesetzt und ist damit das am häufigsten angewendete Verfahren (Jardin, 2005). Zu 67 % (Bezug: EW) werden bei der chemisch-physikalischen Phosphorelimination Eisensalze angewendet (Jardin, 2005). Dieser Klärschlamm stellt damit einen typischen Klärschlamm dar, der in dieser Form in der Mehrzahl der Fälle auf deutschen Kläranlagen anfällt.

Auf der Kläranlage wird der anfallende Überschussschlamm großtechnisch in einer stationären Wirbelschichtanlage vergast.

**2. KS (Fe misch.):** Mischschlamm aus ca. 20 Kläranlagen, der thermisch nach dem Swiss-Combi-Verfahren getrocknet wurde. Die Verbrennung von entwässerten und auch getrockneten Mischschlämmen aus einer größeren Anzahl von Kläranlagen ist großtechnisch - insbesondere bei der Mitverbrennung - üblich. Rückschlüsse auf die konkrete Abwassertechnik sind bei Mischschlämmen nur eingeschränkt möglich.

KS (Fe misch.) besteht somit überwiegend aus eisen- und aluminiumhaltigen Fällschlämmen und repräsentiert damit einen Querschnitt von auf deutschen Kläranlagen anfallendem Klärschlamm.

Der Klärschlamm KS (Fe misch.) wird in einem Steinkohlekraftwerk in BW mitverbrannt.

**3. KS (Fe min.):** Klärschlamm aus einer Anlage in der keine Fällmittel eingesetzt werden. Stattdessen wird die erweiterte biologische Phosphorelimination im Hauptstromverfahren eingesetzt. Bio-P ohne Zugabe von Fällmitteln wird nur bei 6 % (Bezug: EW) der Kläranlagen bei der Phosphorelimination eingesetzt (Jardin, 2005). Dieser Klärschlamm ist damit im Vergleich zu KS (Fe max.) und KS (Fe misch.) eher selten.

Die Untersuchungen wurden aus praktischen Gründen auf ausgefaulte Klärschlämme begrenzt, da 76 % (Bezug: EW) des Klärschlammes auf deutschen Kläranlagen mittels Faulung stabilisiert wird (DWA, 2003). Die für eine thermische Behandlung im Regelfall notwendige Lagerung, ein eventuell notwendiger Transport zur Thermischen Behandlungsanlage und eine weitere Behandlung (Trocknung) bzw. Aufbereitung des Klärschlammes sorgen dafür, dass aktuell und in Zukunft überwiegend Faulschlämme in Verbrennungs- bzw. Vergasungsanlagen thermisch behandelt werden.

Als Fazit der Klärschlammauswahl ergibt sich, dass mit den untersuchten Klärschlämmen und den zugehörigen Informationen hinsichtlich der Abwassertechnik zu den Anlagen aus denen diese Klärschlamm stammen, Ausgangsmaterialien für die im Kapitel 3.1 beschriebenen Verbrennungs- und Vergasungsversuche zur Verfügung stehen, die ein breites Spektrum an in Deutschland und speziell auch Baden-Württemberg anfallenden Klärschlämmen abdecken.

## 4.1.2 Klärschlammanalysen für die Wirbelschichtversuche

In Tabelle 3 sind die Brennstoffanalysen der ausgewählten Klärschlämme dargestellt.

**Tabelle 3:** Brennstoffanalysen der Klärschlämme KS (Fe max.), KS (Fe misch.) und KS (Fe min.)

			KS (Fe max.)	KS (Fe misch.)	KS (Fe min.)
<b>Heizwert</b>	Brennwert	MJ/kg wf	9,06	11,52	14,12
	Heizwert	MJ/kg wf	8,59	10,67	12,98
<b>Immediatanalyse</b>	Wassergehalt	% analyse	20,0	6,70	23,0
	Aschegehalt	% wf	53,38	48,02	38,24
	Flüchtige	% waf	96,64	90,1	86,55
<b>Elementaranalys</b>	Restkoks	% waf	5,36	9,9	13,78
	Kohlenstoff	% wf	22,25	26,8	31,8
	Stickstoff	% wf	3,1	3,4	4,8
	Schwefel	% wf	0,95	0,84	0,86
	Wasserstoff	% wf	2,22	3,9	5,19
	Sauerstoff	% wf (Diff.)	17,93	17,0	19,97
<b>Ascheanalyse</b> 550 °C	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Gew.-%	13,3	12,6	19,2
	CaO	Gew.-%	14,3	14,0	17,5
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew.-%	15,2	12,5	5,9
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew.-%	12,9	12,5	11,7
	SiO <sub>2</sub>	Gew.-%	28,9	30,3	28,9
	MgO	Gew.-%	1,9	2,1	3,5
	Na <sub>2</sub> O	Gew.-%	0,36	0,53	0,63
	K <sub>2</sub> O	Gew.-%	1,4	1,4	2
	Schwefel (SO <sub>3</sub> )	Gew.-%	4,0	3,25	3,4
	TiO <sub>2</sub>	Gew.-%	0,69	0,71	0,74

In den Brennstoffanalysen zeigt sich, dass (getrockneter) Klärschlamm ein heizwertarmer, aschereicher Brennstoff mit hohen Stickstoff- und geringen Kohlenstoffgehalten ist.

Die Ascheanalysen der Brennstoffaschen (Tabelle 3, Ascheanalyse) zeigen:

Der Eisengehalt bei KS (Fe min.) ist deutlich abgesenkt (kein Fällmitteleinsatz). Der Phosphorgehalt bei KS (Fe min.) ist dagegen deutlich erhöht. Dabei muss auch der deutlich geringere Aschegehalt von KS (Fe min.), der zu einer Aufkonzentrierung des Phosphors in der Asche führt, berücksichtigt werden. Der für einen Einsatz der Klärschlammasche als Sekundärrohstoff in der Phosphorindustrie geforderte Eisengehalt von maximal 1 Massen-% Fe (dies entspricht einem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von etwa 1,4 %) wird selbst beim „eisenminimierten“ KS (Fe min.) mit ca. 6 % deutlich überschritten. Damit ist eine gewisse Grundkonzentration an Eisen in allen Klärschlämmen - unabhängig vom Fällmitteleinsatz - vorhanden. Bei den Kalzium- und Siliziumgehalten der Klärschlämme treten keine großen Unterschiede auf. Kalzium und Silizium sind zwei wesentliche Hauptkomponenten in allen Aschen.

Neben den genannten Hauptascheelementen Silizium, Kalzium, Eisen und Phosphor ist auch Aluminium als eine wesentliche Komponente zu nennen.

### 4.1.3 Auswirkung der Klärschlammqualität auf Rückstände aus Versuchen in einer Wirbelschicht

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Analysen der Aschen/Rückstände aus den Wirbelschicht-Verbrennungs-/Vergasungsversuchen dargestellt. Die Elementverteilung, insbesondere des Phosphors, wurde mittels SEM-WDS/EDS ermittelt. Außerdem wurden bei den Proben aus den Wirbelschichtversuchen semiquantitativ die Mineralphasen mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt.

#### Rückstände Vergasung/Verbrennung KS (Fe max.)

Das Rückstreuelektronenbild (BSE) des Vergasungsversuchs mit Luft von KS (Fe max.) zeigt Abbildung 10.

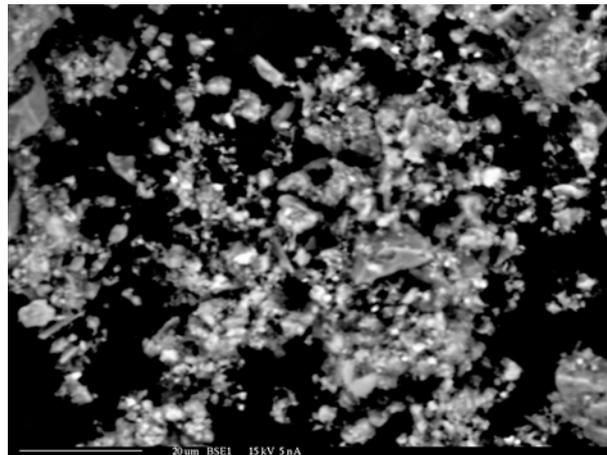


Abbildung 10: Rückstreuelektronenbild KS (Fe max.), Asche, Vergasung

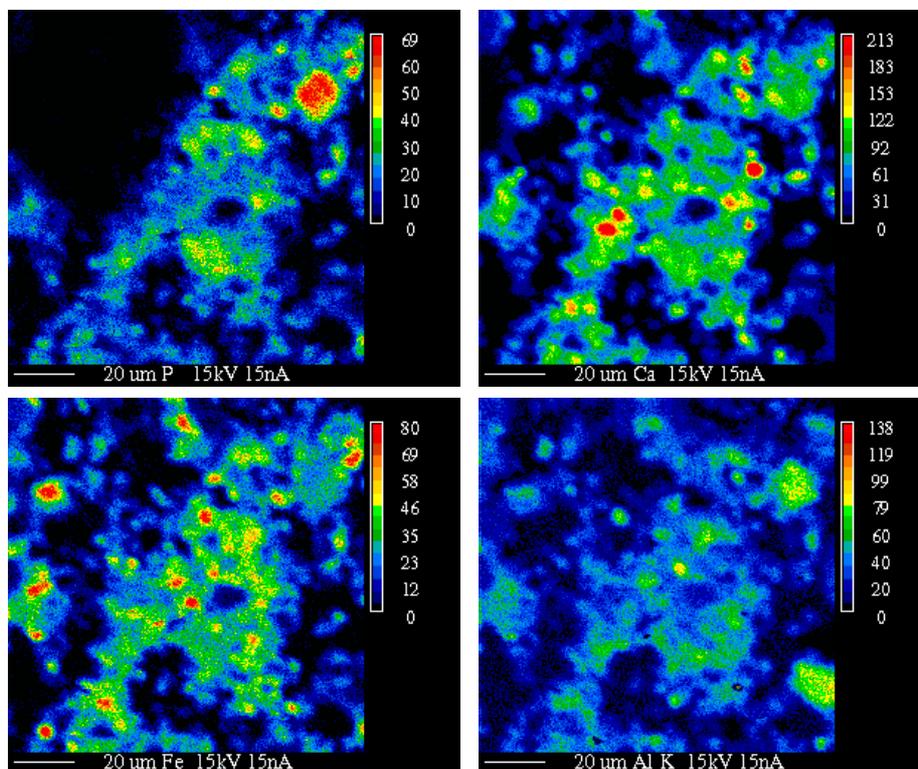
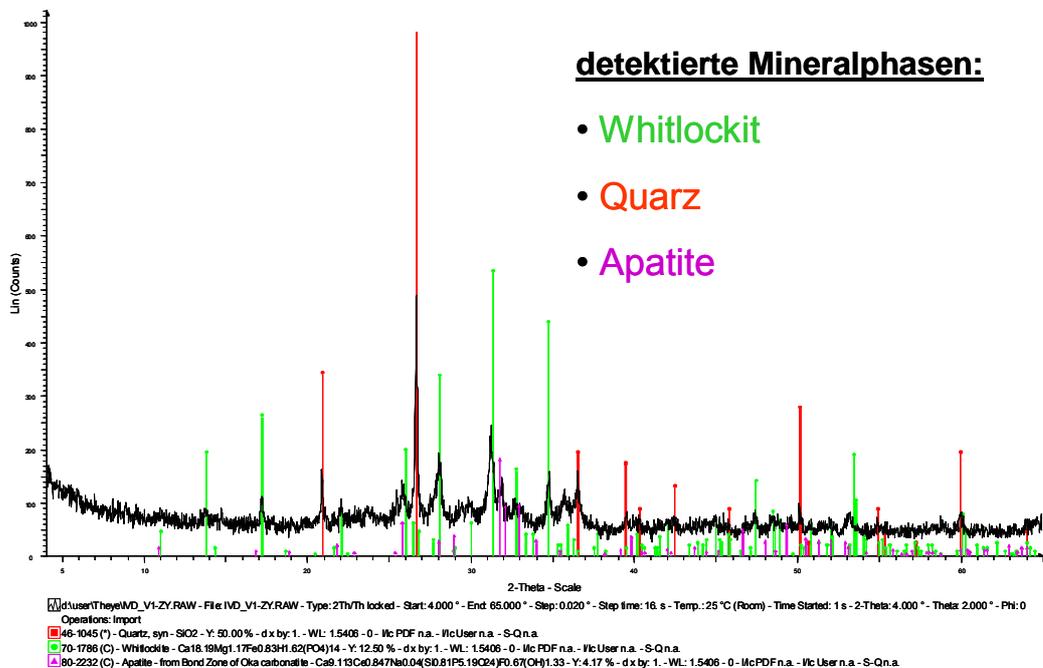


Abbildung 11: Elementverteilungsbilder für die Elemente Phosphor, Kalzium, Eisen, Aluminium, KS (Fe max.), Asche, Vergasung

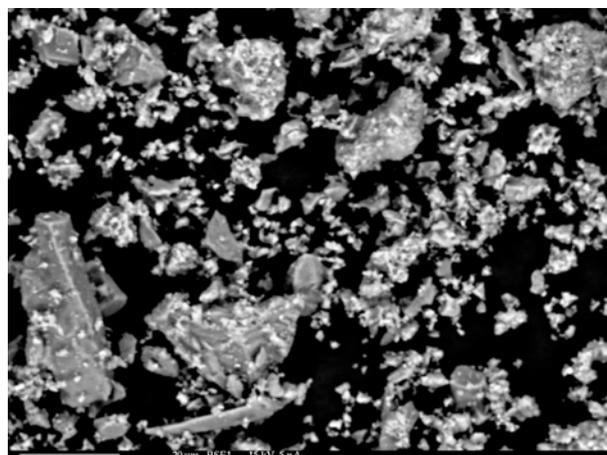
In Abbildung 11 werden Phosphoranreicherungen in Verbindung mit Eisen und Kalzium an einer Vielzahl von Bereichen detektiert. Im Rückstreuelektronenbild in Abbildung 10 wurden außerdem große (silikatische) Partikel auch mittels EDX-Punktanalysen detektiert. Das Diffraktogramm für den Rückstand aus dem Vergasungsversuch von KS (Fe max.) ist in Abbildung 12 dargestellt.



**Abbildung 12:** Diffraktogramm KS (Fe max.), Asche, Vergasung

Mit Hilfe des in Abbildung 12 dargestellten Diffraktogramms werden neben Quarz überwiegend Whitlockit (Kalzium-Eisen-Phosphor-Mineralphase) und geringere Anteile an Kalzium-Phosphor-Verbindungen (Apatit) detektiert.

Das Rückstreuelektronenbild für die Asche aus der Verbrennung von KS (Fe max.) ist in Abbildung 13 dargestellt.

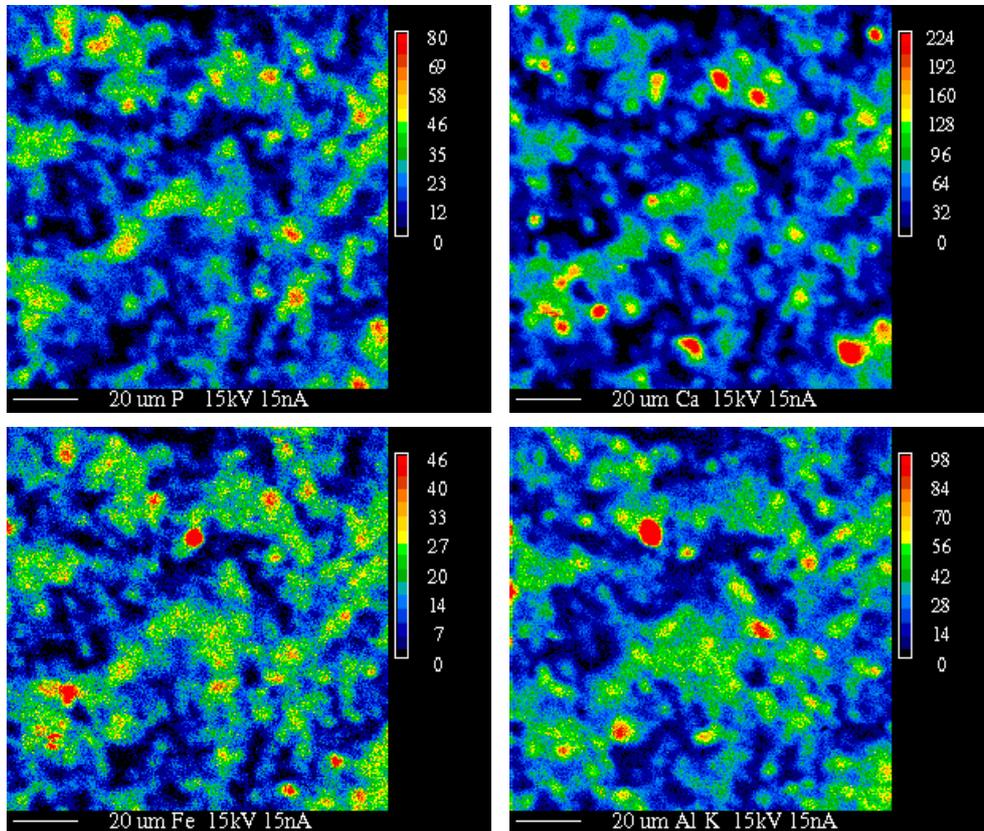


**Abbildung 13:** Rückstreuelektronenbild, KS (Fe max.), Asche, Verbrennung

Die Asche besteht (wie bereits die Asche aus der Vergasung) aus einer Vielzahl an Partikeln unterschiedlicher Größenordnung. Schmelzphasen/Agglomerate sind nicht zu erkennen.

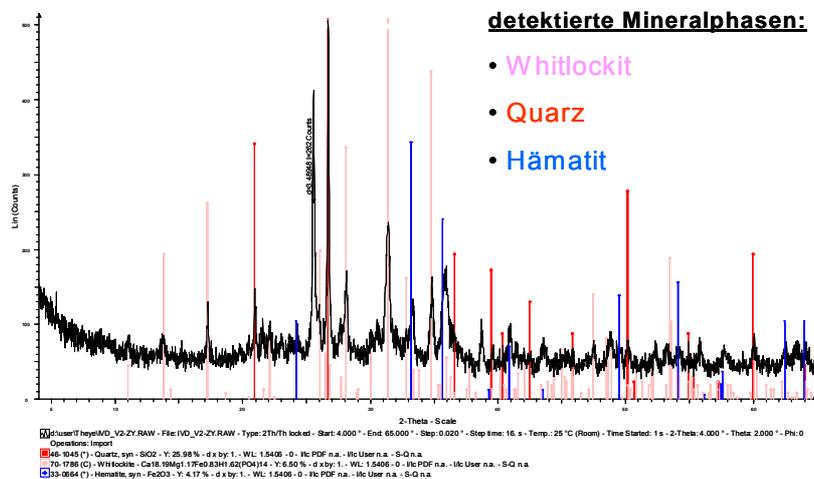
Größere silikatische Strukturen, die auch mittels EDX-Punktanalysen detektiert wurden, sind zu erkennen.

Der Verbrennungsrückstand wurde ebenfalls mittels Elementverteilungsbildern für Phosphor, Kalzium, Eisen und Aluminium untersucht. Die Bilder sind in Abbildung 14 dargestellt.



**Abbildung 14:** Elementverteilungsbilder für die Elemente Phosphor, Kalzium, Eisen, und Aluminium, KS (Fe max.), Asche, Verbrennung

Die Bestimmung der Hauptmineralphasen des Verbrennungsrückstandes von KS (Fe max.) mittels Röntgendiffraktometrie zeigt das in Abbildung 15 dargestellte Diffraktogramm.



**Abbildung 15:** Diffraktogramm KS (Fe max.), Asche, Verbrennung

Bei den phosphorhaltigen mineralischen Bestandteilen zeigen sich nur geringe Unterschiede. Die für eine (z. B. nasschemische) Phosphorabtrennung aus diesem Rückstand entscheidende phosphorhaltige Hauptmineralphase ist mit Whitlockit wiederum eine Kalzium-Eisen-Phosphor-Verbindung. Außerdem findet sich im Rückstand aus der Verbrennung neben dem Hauptbestandteil Quarz auch Hämatit. Ein Teil des Eisens liegt somit bei der Verbrennung im Vergleich zur Vergasung als reines Oxid in der Probe vor. Hinweise, das größere Aschemengen in amorphen Mineralstrukturen gebunden sind lassen sich aus den Röntgenbeugungsanalysen nicht ableiten. Grundsätzlich bleibt für Rückstände des eisenreichen Klärschlammes festzuhalten, dass Phosphor überwiegend gemeinsam mit Eisen und Kalzium detektiert wird. Eisen tritt aber auch dominant in phosphorarmen Partikeln auf.

### Rückstände Vergasung/Verbrennung KS (Fe misch.)

Das Rückstreuelektronenbild des Rückstandes aus dem Vergasungsversuch mit Luft von KS (Fe misch.) zeigt Abbildung 16.

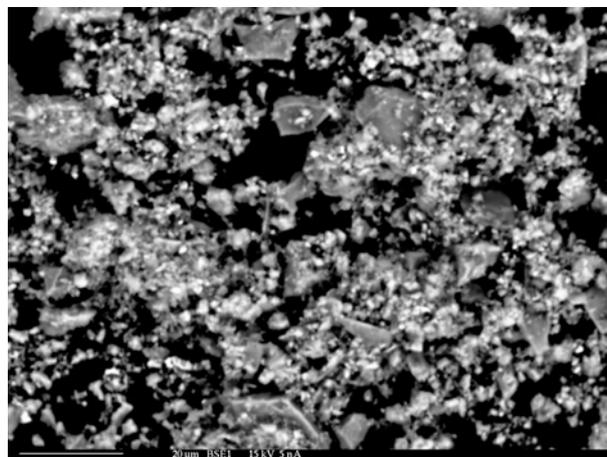


Abbildung 16: Rückstreuelektronenbild, KS (misch.), Asche, Vergasung

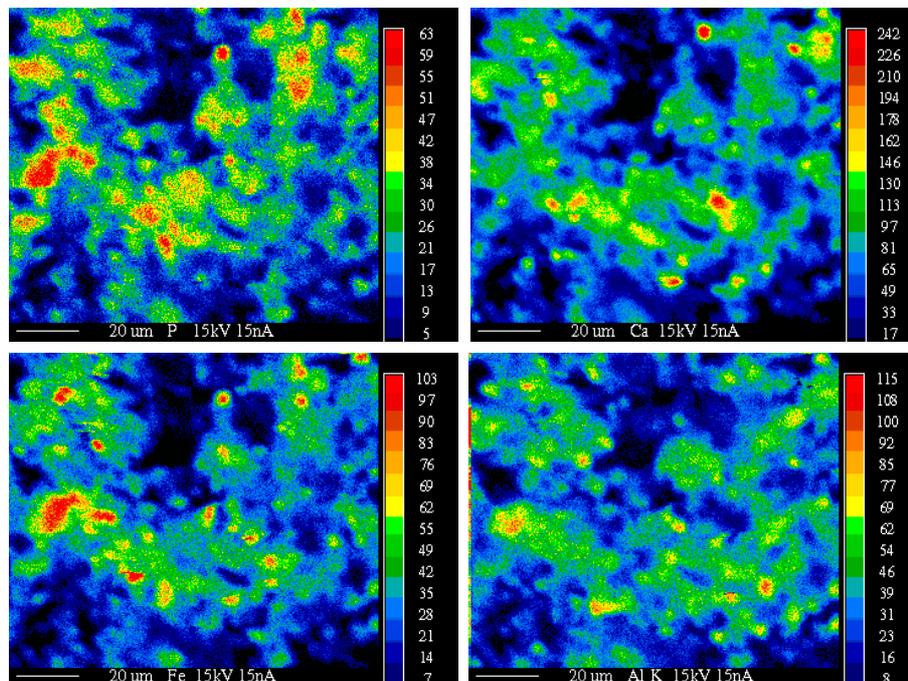
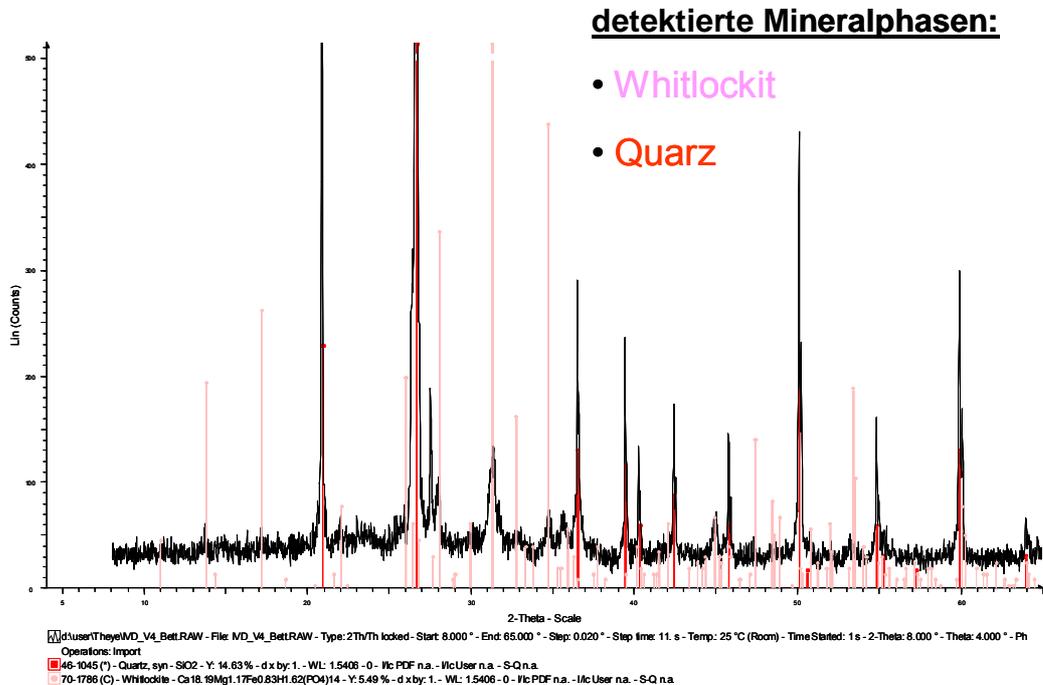


Abbildung 17: Elementverteilungsbilder für die Elemente Phosphor, Kalzium, Eisen, Aluminium, KS (Fe misch.), Asche, Vergasung

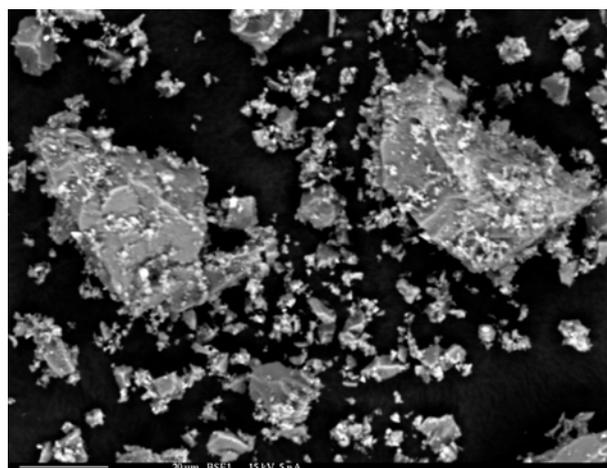
Insbesondere die Elementverteilungsbilder von Eisen und Phosphor in Abbildung 17 zeigen Übereinstimmung in einer Vielzahl von Bereichen. Somit liegt Phosphor in dieser Probe überwiegend in Verbindung mit Eisen und auch Kalzium vor. Dies bestätigen auch die in Abbildung 18 dargestellten röntgendiffraktometrischen Ergebnisse.

Bei dem Rückstand aus dem Vergasungsversuch wird als einzige phosphorhaltige Mineralphase Whitlockit detektiert. Die Unterschiede zu der mineralischen Zusammensetzung des Vergasungsrückstandes von KS (Fe max.) sind dabei nur gering.



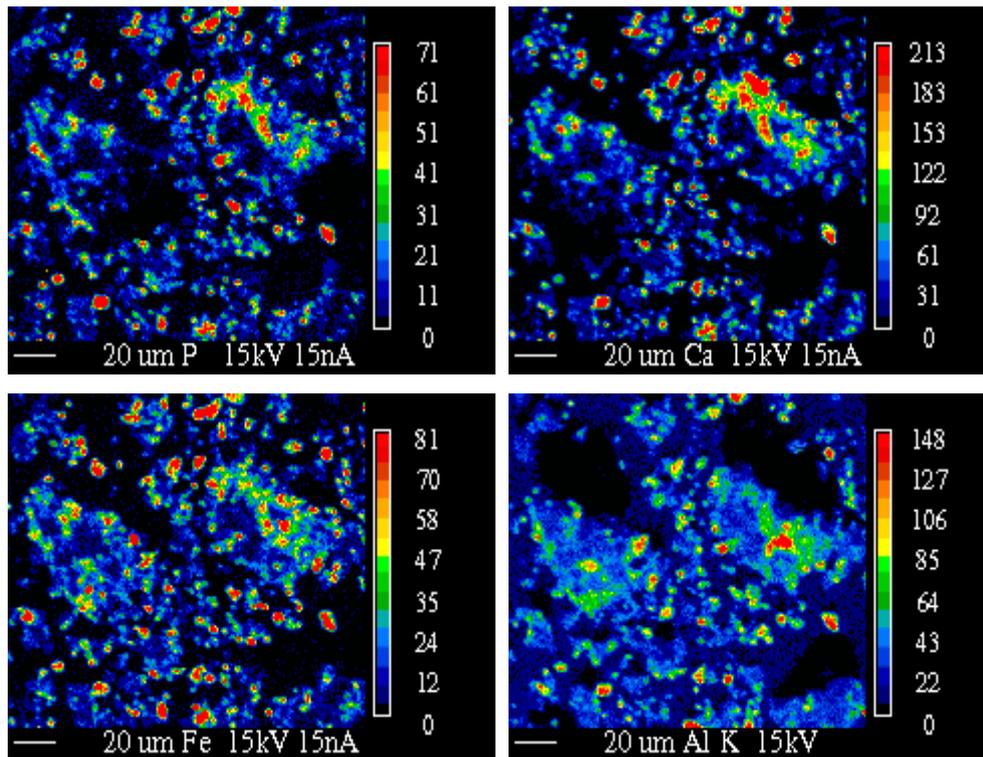
**Abbildung 18:** Diffraktogramm KS (Fe misch.), Asche, Vergasung

Das Rückstreuelektronenbild des Rückstandes aus dem Verbrennungsversuch von KS (FE misch.) zeigt Abbildung 19.



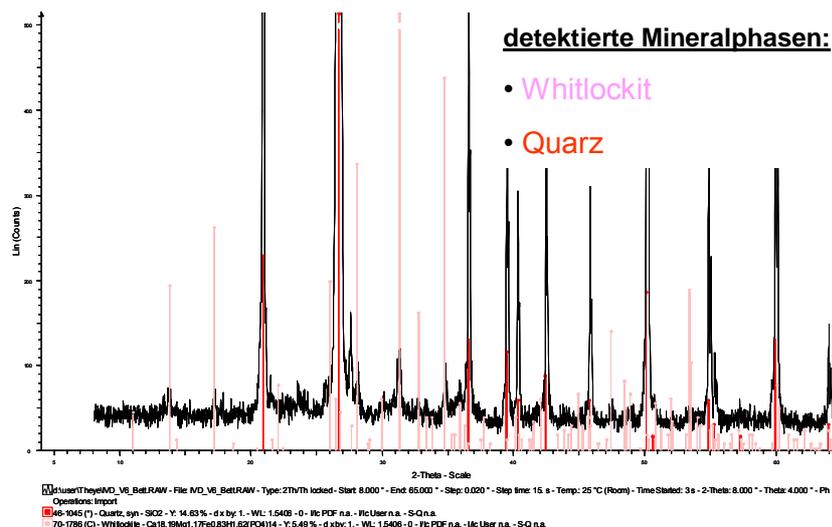
**Abbildung 19:** Rückstreuelektronenbild, KS (Fe misch.), Asche, Verbrennung

In Abbildung 20 werden die ebenfalls ermittelten Elementverteilungsbilder für die Elemente Phosphor, Kalzium, Eisen und Aluminium dargestellt. Diese zeigen, dass Phosphor in der Probe überwiegend in Verbindung mit Eisen und Kalzium vorliegt.



**Abbildung 20:** Elementverteilungsbilder für die Elemente Phosphor, Kalzium, Eisen, Aluminium, KS (Fe misch.), Asche, Verbrennung

Dieses Ergebnis wird durch das in Abbildung 21 dargestellte Diffraktogramm bestätigt. Es zeigen sich dabei auch keine Unterschiede in der mineralischen Zusammensetzung hinsichtlich der Hauptminerale Quarz und dem phosphorhaltigen Whitlockit. Reine Eisenoxide wie sie bei Einsatz des eisenreichen Klärschlammes detektiert wurden treten nicht auf.



**Abbildung 21:** Diffraktogramm KS (Fe misch.), Asche, Verbrennung

Die analysierten Proben aus der Vergasung/Verbrennung von KS (Fe misch.) zeigen somit keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich ihrer mineralischen Zusammensetzung.

## Rückstände Vergasung/Verbrennung KS (Fe min.)

In diesem Untersuchungsabschnitt sollte abschließend untersucht werden, ob eine Reduktion des Eisengehaltes zu einer signifikant veränderten Mineralphasenzusammensetzung der Rückstände aus der Vergasung/Verbrennung führt. Dazu wurde ein „reiner“ Bio-P-Klärschlamm (Hauptstromverfahren) ausgewählt, da einige wenige Kläranlagen - insbesondere bei erhöhten Temperaturen in den Sommermonaten - die Phosphorgrenzwerte im Ablauf auch ohne Fällmittelzugabe einhalten können.

Der Eisenoxidgehalt des am IVD eingesetzten Bio-P-Klärschlammes war mit 5,9 Gew. % im Vergleich zu den anderen Schlämmen Fe max/Fe min (15,2 Gew. %/12,5 Gew. %) deutlich niedriger.

Eine nahezu vollständige Wasserlöslichkeit phosphorhaltiger Verbindungen wurde bei bestimmten Bio-P-Klärschlammaschen festgestellt (Matsuo, 1996). Allerdings wurde der Klärschlamm künstlich in einer Laborkläranlage, und die Asche durch Veraschung dieses Klärschlammes im Laborofen erzeugt. Da es sich bei dem künstlich erzeugten Klärschlamm um einen Klärschlamm handelt, der kein Eisen enthält, stellt sich die Frage der Übertragbarkeit der im Labormaßstab gewonnenen Ergebnisse auf reale Klärschlämme und Klärschlammaschen.

Das Rückstreuelektronenbild des Vergasungsrückstandes ist in Abbildung 22 dargestellt.

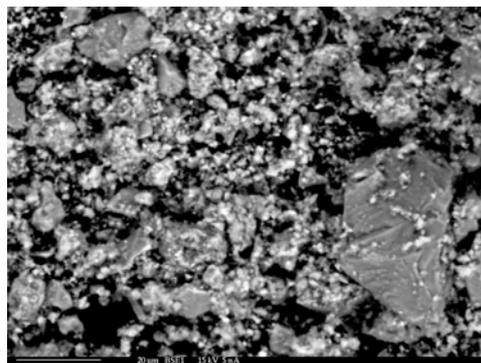


Abbildung 22: Rückstreuelektronenbild, KS (Fe min.), Vergasung, Asche

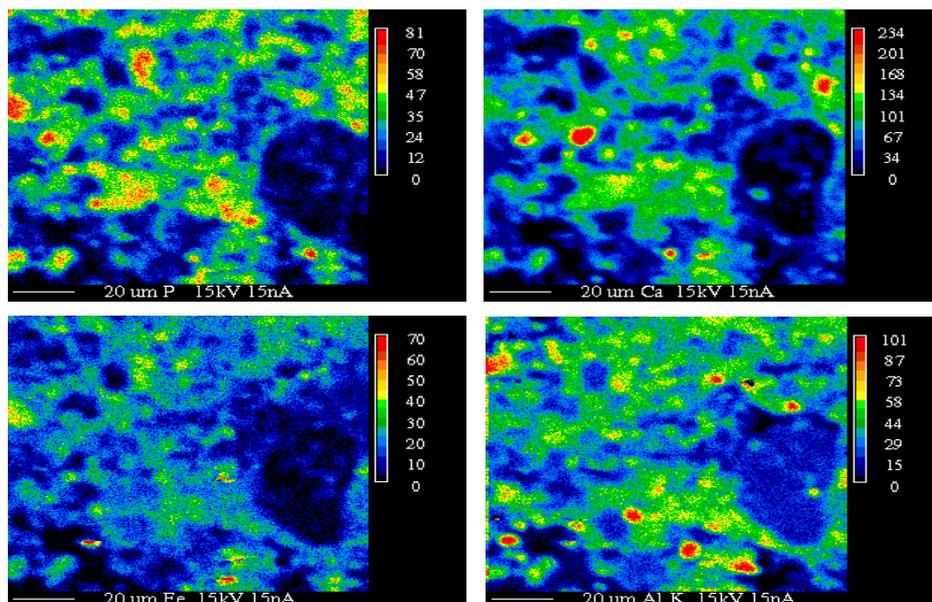
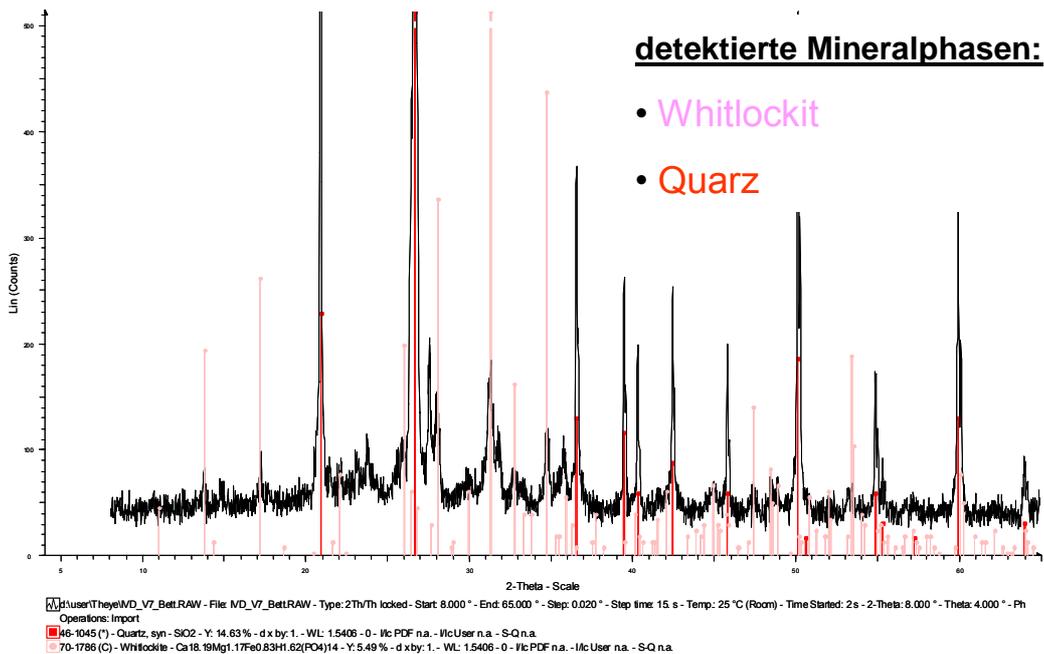


Abbildung 23: Elementverteilungsbilder für die Elemente Phosphor, Kalzium, Eisen, Aluminium KS (Fe min.), Asche, Vergasung

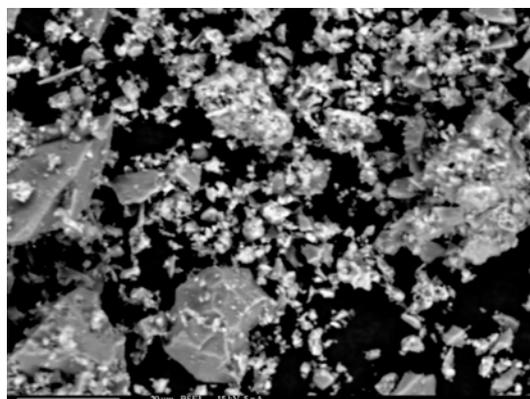
In Abbildung 23 zeigt sich im Vergleich zu den Rückständen von KS (Fe max.) und KS (Fe misch.) deutlich die Abreicherung an Eisen dominierten Partikeln im Wesentlichen ist aber die aus den vorhergehenden Versuchen bekannte Verteilung der Elemente Phosphor, Kalzium, Aluminium und auch Eisen ersichtlich.

Dies bestätigt auch das in Abbildung 24 dargestellte Diffraktogramm des Vergasungsrückstandes von KS (Fe min.) Als einziges phosphorhaltiges Mineral wird Whitlockit detektiert.



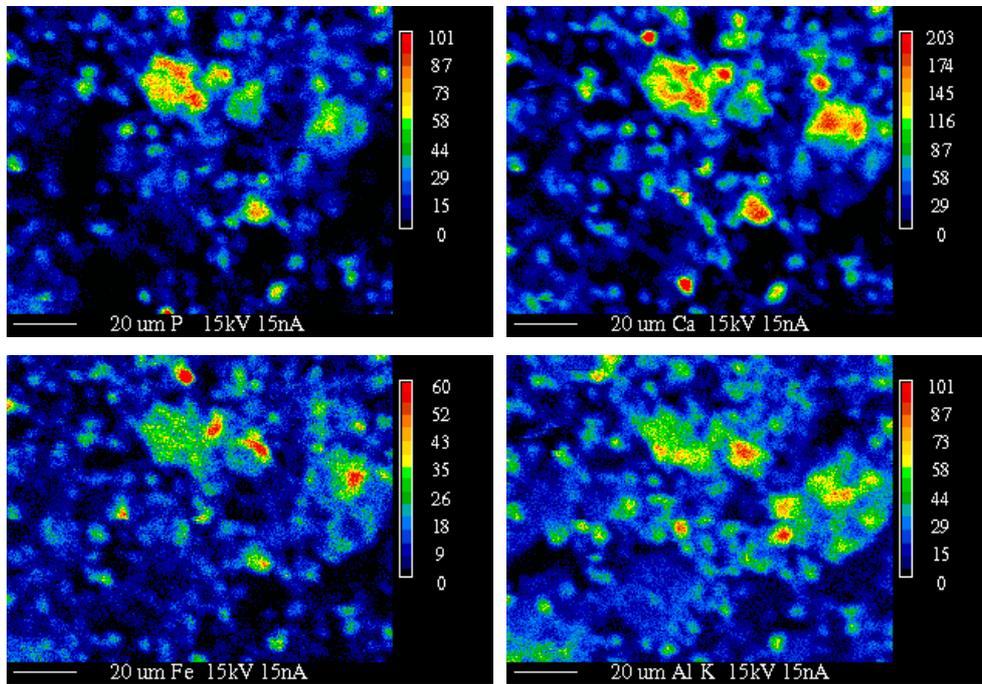
**Abbildung 24:** Diffraktogramm KS (Fe min.), Asche, Vergasung

Abschließend wurde noch untersucht, ob ein Verbrennungsrückstand des Bio-P-Klärschlammes KS (Fe min.) Veränderungen gegenüber einem Vergasungsrückstand hinsichtlich der mineralischen Zusammensetzung und Phosphoreinbindung aufweist.

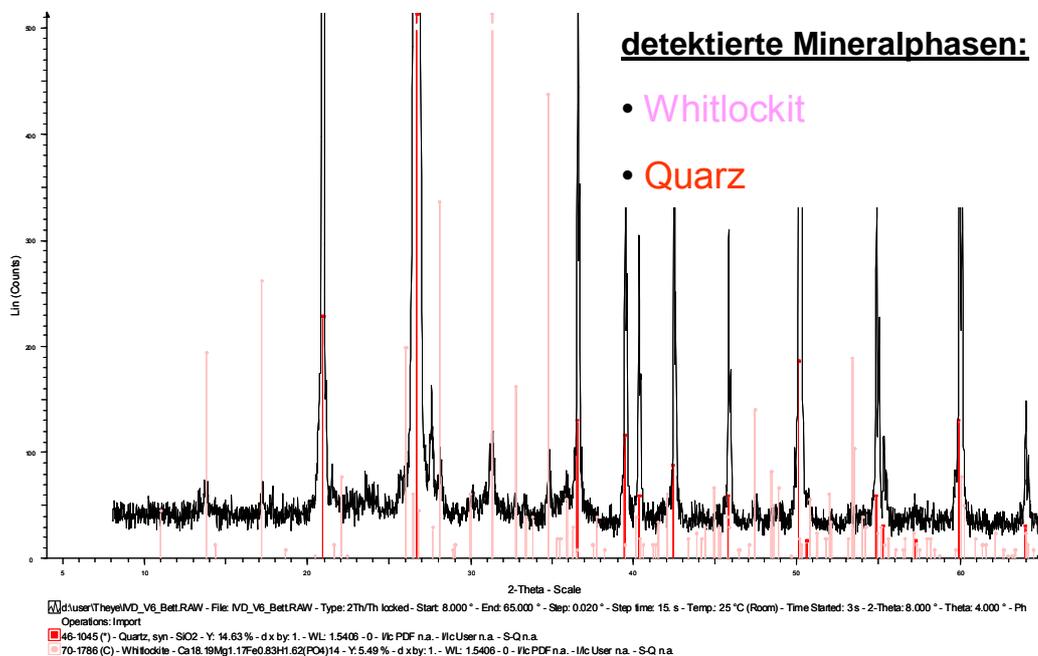


**Abbildung 25:** Rückstreuelektronenbild, KS (Fe min.), Asche, Verbrennung

In den Abbildungen 26 und 27 zeigen sich im Vergleich zu den Rückständen von KS (Fe max.) und KS (Fe misch.) keine wesentlichen Unterschiede in der prinzipiellen Verteilung der Elemente Phosphor, Kalzium, Eisen und Aluminium.



**Abbildung 26:** Elementverteilungsbilder für die Elemente Phosphor, Kalzium, Eisen, Aluminium, KS (Fe min.), Asche, Verbrennung



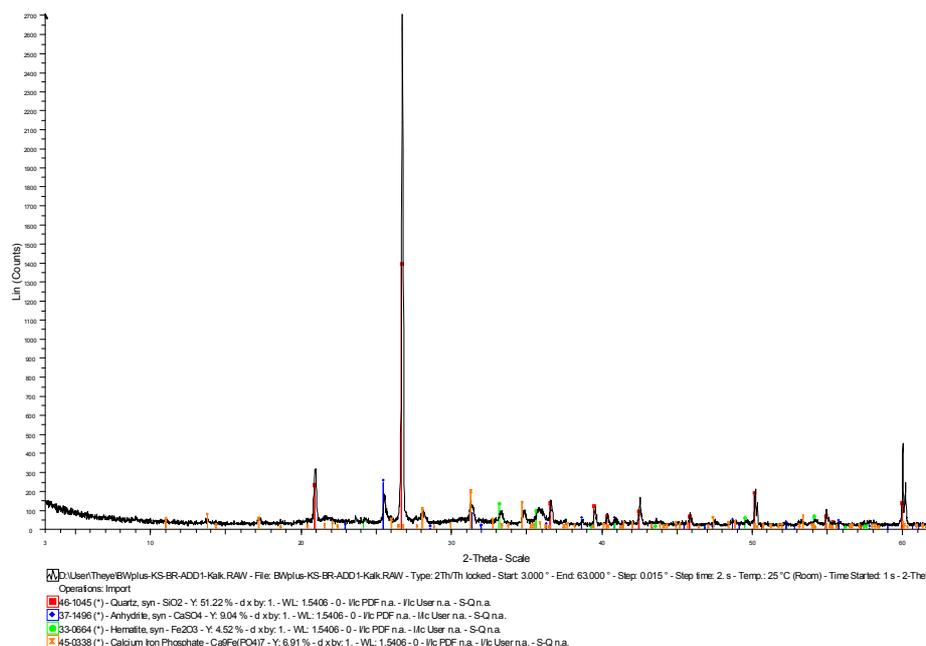
**Abbildung 27:** Diffraktogramm KS (Fe min.), Asche, Verbrennung

#### 4.1.4 Auswirkung von Additiven auf Rückstände aus Versuchen in einer Wirbelschicht

Im Folgenden wurden Ascherückstände aus Verbrennungsversuchen untersucht wo Additive wie Kalziumoxid und Dolomit in den Feuerraum zugegeben wurden. Derartige Additive werden großtechnisch in Wirbelschichtfeuerungen zur Entschwefelung häufig eingesetzt. Um gezielt den Einfluss der Additive auf die Rückstände zu untersuchen wurde jeweils dieselbe Klärschlammqualität (Fe misch) verwendet. Bei dem eingesetzten Kalkstein handelt es sich um ein speziell vom Hersteller mit diversen Zusätzen vorbehandeltes Additiv, das sich durch eine hohe mechanische Festigkeit und ein sehr gutes Schwefeleinbindungsvermögen auszeichnet. Da der Kalk bereits vor dem Einsatz als Additiv thermisch (vor-)behandelt wurde, muss er auch nicht bei der Klärschlammverbrennung gebrannt werden, sondern liegt bereits überwiegend in Form von Kalziumoxid vor. In Abbildung 28 ist das Diffraktogramm für die Asche aus dem Wirbelschicht-Verbrennungsversuch dargestellt, bei dem Kalk als Additiv eingesetzt wurde.

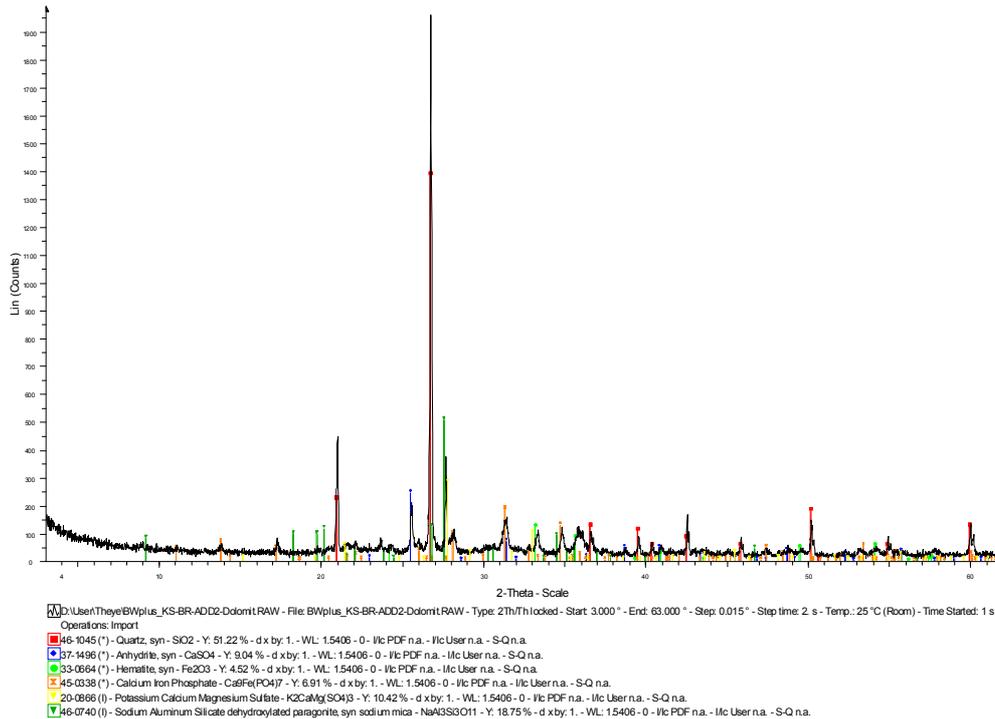
Zur Charakterisierung des Additivs ist das Diffraktogramm des eingesetzten Kalksteins im Anhang in Abbildung A-1 aufgeführt und zeigt überwiegend Kalziumoxid als Haupt-Mineralphase. Als Nebenphasen wird Quarz, verursacht durch geringe Mengen an Verunreinigungen (Sand), und als weitere Mineralphase hydratisiertes Kalziumoxid, das trotz Transport und Lagerung des Kalks in geschlossenen Behältern durch die stark hygroskopischen Eigenschaften von Kalziumoxid in Verbindung mit der Luftfeuchtigkeit entstanden sein dürfte.

In Abbildung 28 bei der Asche aus dem Verbrennungsversuch zeigt sich kein Kalziumoxid, dies ist im Feuerraum zu Kalziumsulfat (Anhydrit) weiter reagiert. Phosphor wird bei dieser Asche wieder kristallin in Form von Kalzium-Eisen-Phosphat detektiert. Des Weiteren wird auch die Mineralphase Hämatit detektiert, diese Phase trat bei den Verbrennungsversuchen mit den reinen Klärschlammfraktionen nur bei dem eisenreichen Schlamm (Fe max) auf.



**Abbildung 28:** Diffraktogramm der Asche aus Versuch V9 (stationäre Wirbelschichtverbrennung) von KS (Fe misch) mit Kalk als Additiv

In Abbildung 29 sind die detektierten Mineralphasen bei der Asche aus dem Verbrennungsversuch mit Dolomit als Additiv dargestellt. Dabei wurden die Mineralphasen des Dolomits vor den Versuchen ebenfalls bestimmt (Anhang, Abbildung A-2). Zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Diffraktogramm von Kalziumoxid wurde der Dolomit vor der Mineralphasenbestimmung bei 815 °C im Muffelofen gebrannt. Im Rohdolomit liegen Kalzium und Magnesium überwiegend als Karbonate vor, die in den Versuchen nach der Dosierung auf das Wirbelbett durch eine endotherme Reaktion zu Kalzium- bzw. Magnesiumoxid gebrannt werden.



**Abbildung 29:** Diffraktogramm der Asche aus Versuch V10 (stationäre Wirbelschichtverbrennung) von KS (Fe misch) mit Dolomit als Additiv

Der Einfluss des Additivs Dolomit auf die mineralische Zusammensetzung zeigt Abbildung 29. Neben Kalziumsulfat bilden sich auch kaliumhaltige Kalzium-Magnesiumsulfate. Als phosphorhaltige Mineralphase wird wieder Kalzium-Eisen-Phosphat ermittelt. Im untersuchten Temperaturbereich von 800 °C im Wirbelbett fand damit keine röntgendiffraktometrisch nachweisbare Reaktion zwischen magnesiumhaltigen Bestandteilen des Dolomits und phosphorhaltigen Bestandteilen des Klärschlammes statt.

#### 4.1.5 Bewertung der Ascherückstände aus Versuchen in einer Wirbelschicht

Eine Zusammenfassung der in Kapitel 4.1.3 dargestellten Ergebnisse zeigt, dass trotz großer Unterschiede in den eingesetzten Klärschlämmen und insbesondere in den bei der Entstehung der Klärschlämme eingesetzten Phosphoreliminationsverfahren, nur geringe Unterschiede in der mineralogischen Zusammensetzung bei den Rückständen auftreten.

Bei allen Ascherückstandsproben aus den Verbrennungs- wie auch Vergasungsversuchen unter Wirbelschichtbedingungen wird Whitlockit als überwiegend einzige phosphorhaltige Mineralphase detektiert. Phosphor ist demnach im untersuchten Temperaturbereich mit Eisen und Kalzium in eine trigonale Kristallstruktur eingebunden. Phosphorhaltige, silikatische Kristallstrukturen werden in den Aschen aus den Wirbelschichtversuchen mit einer Feuerraumtemperatur von 850 °C nicht detektiert. In silikatische Strukturen eingebunden wäre Phosphor nicht mehr in Schwefelsäure (oder Salzsäure) löslich und stünde somit einer Rückgewinnung nur sehr eingeschränkt zur Verfügung.

Neben Whitlockit enthalten die Rückstände große Anteile an Quarz. Die Asche aus der Verbrennung von eisenreichem Klärschlamm (Fe max.) enthält als zusätzliche Mineralphase noch das Eisenoxid Hämatit. Hämatit wird bei KS (Fe min.) nicht detektiert. Dies dürfte auf den deutlich geringeren Eisengehalt bei KS (Fe min.) zurückzuführen sein. Eisen bildet damit bevorzugt Kalzium-Eisen-Phosphor-Kristallstrukturen. Bei KS (Fe max.) mit einem deutlich höheren Eisen/Phosphor-Verhältnis liegt überschüssiges Eisen zusätzlich oxidiert als Hämatit in den Aschen vor.

Hinsichtlich der Phosphorrückgewinnung durch eine Phosphorabtrennung aus den Ascherückständen mittels Elution sind für die untersuchten eisenreichen und eisenarmen Klärschlammqualitäten nur geringe Unterschiede zu erwarten. Die eisenminimierte Klärschlamm-Asche aus der Verbrennung des Bio-P-Klärschlammes KS (Fe min.) zeigt somit in ihrer mineralischen Zusammensetzung keinen prinzipiellen Vorteil für eine nasschemische Phosphorabtrennung.

Diese Ergebnisse decken sich auch mit Ergebnissen des im Rahmen des 6. EU-Forschungsrahmenprogramms von der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) koordinierten Projekts „Sustainable and Safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery“ SUSAN. Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden deutschlandweit in großem Umfang Klärschlamm-Aschen gesammelt und hinsichtlich ihres Phosphorelutionsverhaltens bewertet. Insbesondere eine Wasserlöslichkeit phosphorhaltiger Verbindungen konnte dabei nicht festgestellt werden. Auch die ebenfalls ermittelte Zitratlöslichkeit, die als vereinfachter Parameter zur Ermittlung der Pflanzenverfügbarkeit ermittelt wurde, beträgt bei den meisten Aschen 45-60 % und zeigt keine Abhängigkeit vom Phosphoreliminationsverfahren des bei der Verbrennung eingesetzten Klärschlammes.

Hinsichtlich des Elutionsverhaltens des Eisens, das bei einem nasschemischen Verfahren ebenfalls abgetrennt werden muß und speziell auch für eine thermische Schwermetallentfrachtung könnte die Asche KS (Fe min.) allerdings gewisse Vorteile bieten: Erste experimentelle Untersuchungen im Labormaßstab und nachfolgend durchgeführte thermodynamische Gleichgewichtsmodellierungen im Hinblick auf den Übergang der Schwermetalle Arsen, Chrom und Nickel in die Gasphase zeigen, dass die Flüchtigkeit dieser Schwermetalle in Gegenwart von Eisenoxiden eventuell gehemmt ist (Kley, 2005). Deshalb muß bei der thermischen Schwermetallentfrachtung auch Eisenoxid entfernt werden. Eventuell ist bei der Asche von KS (Fe min.) eine thermische Schwermetallentfrachtung dadurch effizienter möglich, dass der Übergang der Schwermetalle Arsen, Chrom und Nickel

in die Gasphase bei einer Asche dieser mineralogischen Zusammensetzung nicht durch Eisenoxid gehemmt wird.

Für den Einsatz als Sekundärrohstoff in der Phosphorgrundstoffindustrie ist die Asche KS (Fe min.) gegenüber der Asche (Fe max.) - unabhängig von der mineralogischen Zusammensetzung - wegen des höheren Phosphor- und des deutlich niedrigeren Eisengehalts prinzipiell besser geeignet.

Bei den Verbrennungsversuchen mit Additiveinsatz in der Wirbelschichttechnikumsanlage wurde insbesondere Kalziumsulfat als neue Phase röntgendiffraktometrisch identifiziert. Auswirkungen auf phosphorhaltige Verbindungen durch die Additivzugabe (Kalk, Dolomit) wurden in den Proben aus den Verbrennungsversuchen nicht festgestellt.

Grundsätzlich kann aber zusammengefasst werden, dass sich die Zugabe der Additive nicht auf die Mineralphase auswirkt in der Phosphor detektiert wird. Es ist auch kein Einfluss des durch Dolomit eingebrachten Magnesiumanteils auf Phosphor ersichtlich. Ein unmittelbarer positiver Einfluss durch die Zugabe der Additive Kalziumoxid und Dolomit auf die Rückgewinnung von Phosphor aus den Rückständen ist somit aus diesen Ergebnissen nicht abzuleiten.

## 4.2 Versuche Staubfeuerung

Kohlenstaubfeuerungen von bis zu 1000 MW elektrischer Leistung sind ein wesentlicher Bestandteil in der Deutschen und internationalen Energiewirtschaft zur Erzeugung von Strom und Wärme. Aufgrund der hohen Leistungen dieser Anlagen und somit deren hohen Brennstoffbedarfs ist der Klärschlamm Einsatz in diesen Anlagen auf die Mitverbrennung begrenzt. Kommerziell werden thermische Klärschlammanteile im Bereich von ca. 3-10 % in Staubfeuerungen mitverbrannt. Vor diesem Hintergrund und den Informationen aus Veröffentlichungen und eigenen Untersuchungen wurden ausgewählte Verbrennungsversuche und Messungen an den IVD Versuchsanlagen durchgeführt, deren Ergebnisse nachfolgend dargestellt sind.

### 4.2.1 Analyse des Klärschlamm für die Staubfeuerungsversuche

In Tabelle 4 sind die Analysenwerte des Klärschlamm dargestellt. Der für die Staubfeuerungsversuche eingesetzte Klärschlamm ist von der Zusammensetzung vergleichbar dem bei den Wirbelschichtversuchen eingesetzten KS (Fe, misch.). Die eingesetzte Charge wurde allerdings speziell für den Einsatz in Staubfeuerungsanlagen beschafft, getrocknet und auf ein enges Korngrößenspektrum aufgemahlen.

**Tabelle 4:** Analysenwerte des für die Staubfeuerungsversuche eingesetzten Klärschlamm

<b>Wasser</b>	Gew.-%, roh	5.1	<b>SiO<sub>2</sub></b>	Gew.-%, Asche	41.5
<b>Asche</b>	Gew.-%, wf	56.2	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Gew.-%, Asche	11.3
<b>Flüchtigen</b>	Gew.-%, wf	41.2	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Gew.-%, Asche	9.9
<b>Fix-C</b>	Gew.-%, wf	2.6	<b>MgO</b>	Gew.-%, Asche	1.6
<b>Heizwert</b>	MJ/kg, roh	6.7	<b>CaO</b>	Gew.-%, Asche	24.3
<b>C</b>	Gew.-%, wf	19.6	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	Gew.-%, Asche	0.5
<b>S</b>	Gew.-%, wf	0.6	<b>K<sub>2</sub>O</b>	Gew.-%, Asche	1.6
<b>H</b>	Gew.-%, wf	3.0	<b>TiO<sub>2</sub></b>	Gew.-%, Asche	0.6
<b>N</b>	Gew.-%, wf	2.2	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Gew.-%, Asche	8.4
<b>Cl</b>	Gew.-%, wf	0.03	<b>SO<sub>3</sub></b>	Gew.-%, Asche	0.8
<b>O (Diff.)</b>	Gew.-%, wf	20.8	<b>d<sub>50</sub></b>	[µm]	61
<b>AFT<sub>95</sub></b>	[°C]	1134	<b>d<sub>90</sub></b>	[µm]	277
<b>AFT<sub>50</sub></b>	[°C]	1204	<b>d<sub>10</sub></b>	[µm]	10
<b>AFT<sub>20</sub></b>	[°C]	1325			

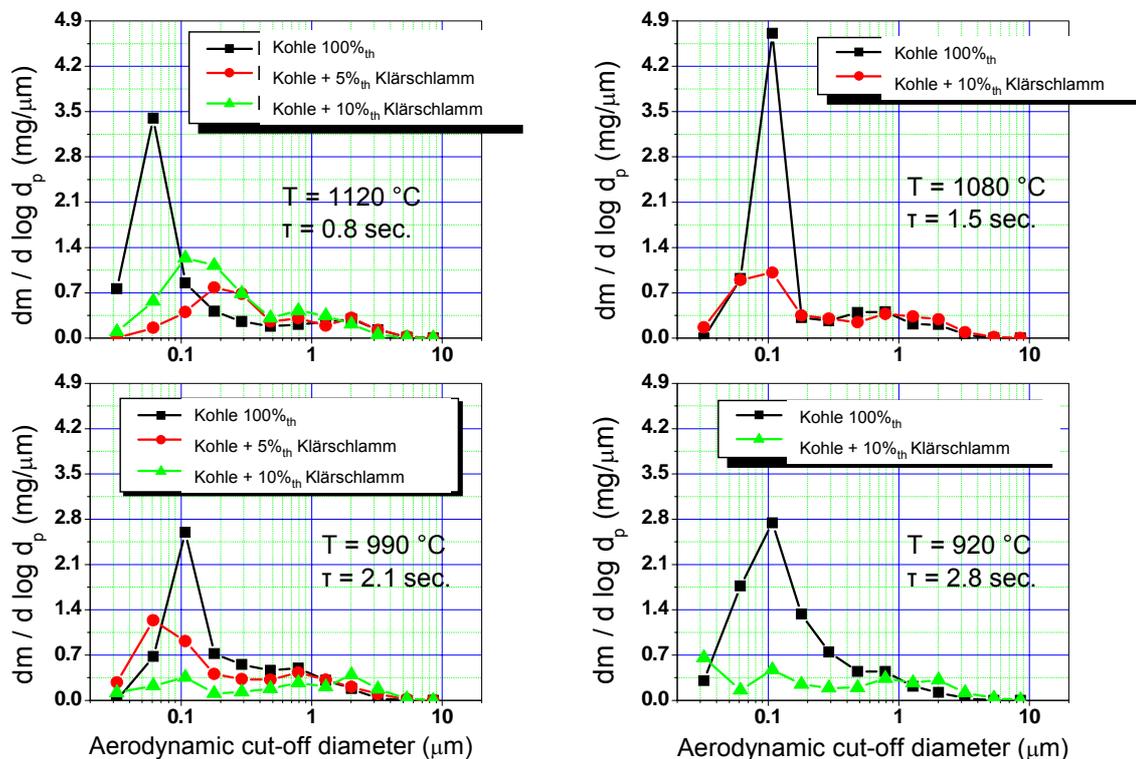
In Tabelle 4 sind neben den gängigen Brennstoffwerten der Kurz- und Elementaranalyse auch die Hauptelemente in der Asche als Oxide sowie die charakteristischen Ascheschmelztemperaturen und die Partikelgrößenklassen aufgeführt. Hierbei korrelieren die Bezeichnungen AFT<sub>95</sub> mit der Erweichungstemperatur, AFT<sub>50</sub> mit der Temperatur des Halbkugelpunktes und AFT<sub>20</sub> mit der Fließtemperatur der Klärschlamm asche.

### 4.2.2 Charakterisierung der Flugstaubbildung bei der Mitverbrennung

Zur besseren Charakterisierung der Flugstaubbildung bei der Mitverbrennung von Klärschlamm in einer Kohleflamme wurden mit Hilfe eines 13-stufigen Berner

Niederdruckimpaktors Feinstpartikelmessungen im Feuerraum einer 0,5 MW-Versuchsanlage durchgeführt/Gerhardt. Die Rauchgase wurden hierzu an unterschiedlichen Temperaturniveaus aus dem Reaktor abgesaugt und auf die Betriebstemperatur des Impaktors abgekühlt. Der Grobanteil des Flugstaubs wurde mittels eines vorabscheidenden Zyklons vom Aerosol getrennt. Untersucht wurde der Partikelgrößenbereich von 20 nm bis 10  $\mu\text{m}$ . Die Messungen wurden an Flammen mit thermischen Klärschlammanteilen von 5 %th beziehungsweise 10 %th durchgeführt.

Als Kohle wurde ein handelsüblicher Trockenbraunkohlenstaub verwendet, da dieser häufig in Industriefeuerungen zum Einsatz kommt und eine relativ gleichmäßige Qualität besitzt. In Abbildung 28 sind die Ergebnisse dieser Messungen entsprechend dem Rauchgastemperaturniveau an der Absaugstelle sowie den Klärschlammanteilen dargestellt



**Abbildung 30:** Veränderungen der Größenverteilung von Feinstpartikelfractionen durch die Mitverbrennung von Klärschlamm in einer Kohleflamme

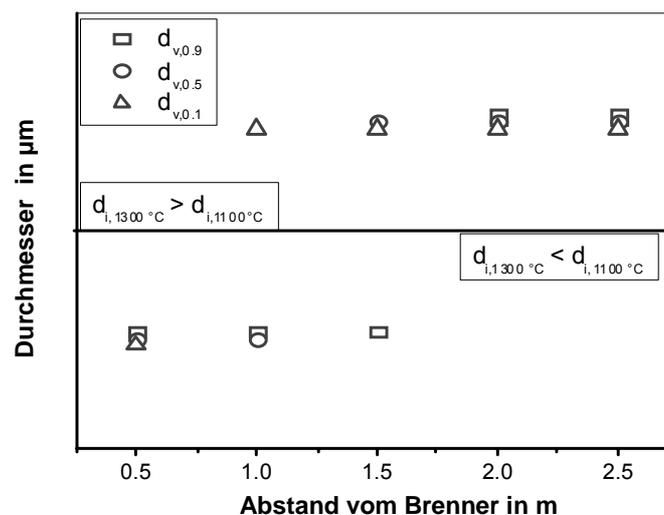
Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen deutlich, dass im Vergleich zur reinen Kohleverbrennung deutlich weniger Feinstpartikel bei der Mitverbrennung in der Brennkammer gebildet werden. Die Konzentrationen verschieben sich hin zu den Partikelgrößenklassen  $>1 \mu\text{m}$ . Es ist aber auch zu erkennen, dass es bei Temperaturen  $< 1000^\circ\text{C}$  zu einer erhöhten Neubildung von Feinstpartikeln  $< 0,1 \mu\text{m}$  kommt.

Die Versuche unterstreichen, dass es durch die Mitverbrennung von Klärschlamm in staubgefeuerten Kohlekraftwerken nicht zu einer unmittelbaren Erhöhung der Feinstpartikelemissionen kommen muss. Die Ergebnisse zeigen vielmehr, dass sich gebildete Aerosole bereits im Feuerraum an umgebende Aschepartikel anlagern und dies somit zu einer Verschiebung des Verteilungsspektrums hin zu größeren Partikeln führt.

Aufbauend auf den diesen Ergebnissen wurde gezielt der Einfluss der Verbrennungstemperatur in Korrelation mit der Ascheerweichungstemperatur des Klärschlammes untersucht. Die Ergebnisse sind im anschließenden Abschnitt 4.2.3 dargestellt.

### 4.2.3 Partikelgrößenverteilung der Flugstaubproben

Aus den in 4.2.2 dargestellten Abhängigkeiten bei der Feinstpartikelbildung im Zusammenhang mit der Klärschlamm-Mitverbrennung gab es Hinweise, dass neben der Aschezusammensetzung des Klärschlammes, die Konsistenz der Flugaschepartikel und damit auch die Verbrennungstemperatur einen großen Einfluss auf die verstärkte Bildung von größeren Partikelfractionen hat. Vor diesem Hintergrund wurden Verbrennungsversuche mit reinem Klärschlamm bei zwei unterschiedlichen Temperaturniveaus durchgeführt. Aus Tabelle ergibt sich, dass bei einer Reaktortemperatur von 1100 °C diese Temperatur unterhalb des Erweichungsbereichs der Klärschlammesche liegt, dessen Beginn durch  $AFT_{0,95}$  (1134 °C) gekennzeichnet ist. Die Flugaschepartikel liegen also überwiegend fest oder nur leicht erweicht/teigig - insbesondere an der Partikeloberfläche - vor. Bei einer Reaktortemperatur von 1300 °C ist diese Temperatur am Ende des Schmelzbereichs (zwischen  $AFT_{0,5}$  und  $AFT_{0,2}$ ) der Klärschlammesche. Bei dieser Reaktortemperatur ist somit ein großer Anteil der Klärschlammeschepartikel aufgeschmolzen. Die ausgewählten Temperaturniveaus charakterisieren somit Flugaschepartikel mit deutlichen Unterschieden in der Konsistenz.



**Abbildung 31:** Charakteristische Partikelgrößen  $d_{v,0.9}$ ,  $d_{v,0.5}$  und  $d_{v,0.1}$  in Abhängigkeit vom Abstand der Flugstaubbeprobung vom Brenner (0,5 m, 1,0 m, 1,5 m, 2,0 m, 2,5 m)

In Abbildung 29 ist das Partikelverhalten entlang der Brennkammer in Abhängigkeit von den Verbrennungstemperaturen und anhand der charakteristischen Partikeldurchmessern ( $d_{v,0.9}$ ,  $d_{v,0.5}$  und  $d_{v,0.1}$ ) dargestellt. Zwischen 0 und 0,5 m Abstand vom Brenner erhitzt sich das Klärschlamm-brennstoffpartikel, die flüchtigen Bestandteile werden freigesetzt, zünden, brennen ab und der Koksabbrand beginnt. Der Koksabbrand ist bei einem Abstand von 0,5 m vom Brenner noch nicht abgeschlossen. Zwischen 0,5 m Abstand vom Brenner bis zum Reaktorende (bei einem Abstand von 2,5 m vom Brenner) werden die Rauchgastemperaturen durch die elektrische Beheizung konstant gehalten und verringern sich nur leicht (ca. 20 °C/m). Deswegen simulieren die untersuchten Reaktortemperaturen zwei verschiedene Temperaturbereiche, die ein Klärschlamm-brennstoffpartikel in den ersten Sekunden in einer

Staubfeuerung ausgesetzt ist. In der Hauptverbrennungszone in der Nähe des Brenners (Abstand = 0.5 m) sind alle drei charakteristischen Durchmesser  $d_{v,0.9}$ ,  $d_{v,0.5}$  und  $d_{v,0}$  bei 1100 °C Reaktorwandtemperatur deutlich größer als bei 1300 °C. Dies ist im Wesentlichen auf die schnellere Zündung und den schnelleren Abbrand der Partikel bei höheren Temperaturen zurückzuführen. Bedingt durch die schnelleren Aufheizraten werden außerdem Brennstoffpartikel bei der höheren Reaktortemperatur von 1300 °C stärker fragmentiert, was wiederum zu einem schnelleren Abbrand führt.

Ab einem Abstand von 1.0 m vom Brenner ist die feinste Fraktion der Flugstaubprobe ( $d_{v,0.1}$ ) bei 1300 °C größer als bei 1100 °C, so dass eine Partikelbildung in dieser Fraktion durch Schmelzen und Koaleszenz von Partikeln stattgefunden haben muss. Die weiter entfernt vom Brenner abgesaugten Flugstaubproben bestätigen diesen Trend: Bei einem Abstand von 2.0 m (Verweilzeit ca. 3s) vom Brenner sind die drei charakteristischen Partikeldurchmesser  $d_{v,0.9}$ ,  $d_{v,0.5}$  und  $d_{v,0.1}$  bei 1300 °C größer als bei 1100 °C.

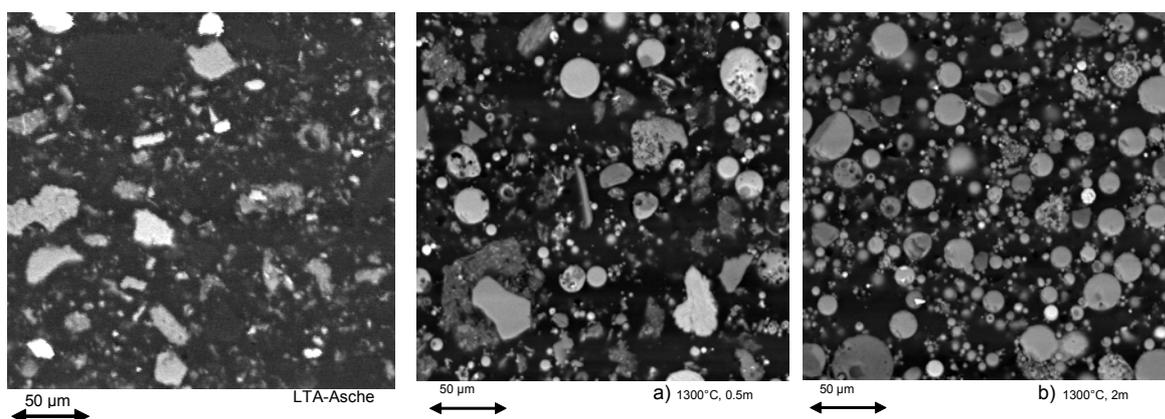
Als wesentliches Untersuchungsergebnis bei der Bestimmung der Partikelgrößen der Flugstaubproben aus den Staubfeuerungsversuchen bleibt somit festzuhalten, dass bei der Klärschlammverbrennung unter Staubfeuerungsbedingungen eine Fragmentierung der Klärschlammteilchen mit nachfolgender Agglomeration und Verschmelzung gezeigt werden konnte. Dabei ist die mittlere Partikelgröße der Verbrennung bei höherer Temperatur und niedrigerer Verweilzeit geringer. Mit steigender Verweilzeit wird die Partikelgröße der bei der höheren Temperatur erzeugten Asche größer.

#### 4.2.4 SEM-Analysen der Flugstaubproben

Neben den charakteristischen Partikelgrößen wurden die bei den Versuchen abgesaugten Proben auch mittels SEM-Analysen untersucht.

In Abbildung 31 konnte der Temperatureinfluss auf die Partikelgrößen der Flugstaubproben gezeigt werden. Im Weiteren wurde mit Hilfe von SEM-Analysen die Struktur der Partikel (diskrete Partikel, Agglomerate, kugelförmige Cenosphären) ermittelt.

In Abbildung 32 werden die verschiedenen Stadien der Aschebildung bei der Monoverbrennung von Klärschlamm bei 1300 °C in einer Staubfeuerung gezeigt. Dabei wurden die Proben vor den Analysen auf kohlenstoffhaltige Träger aufgebracht.



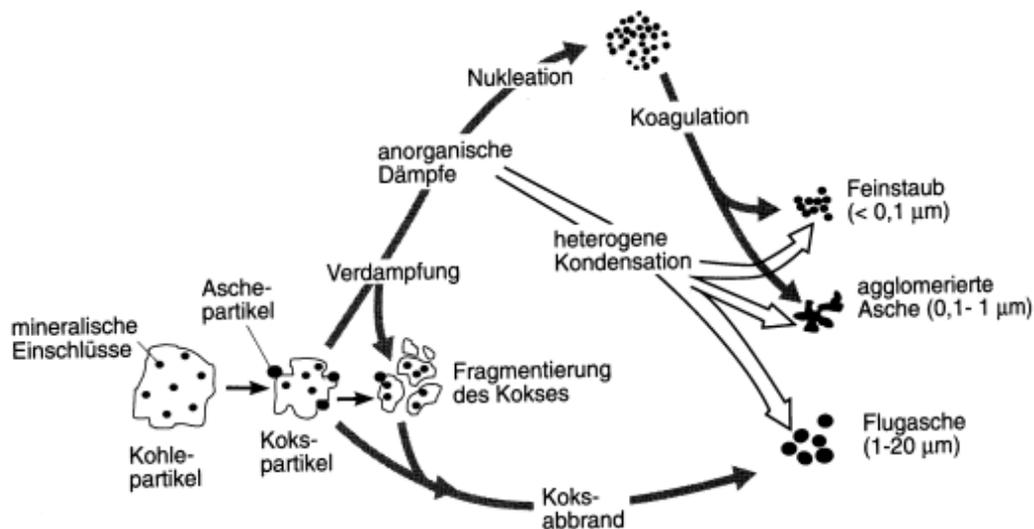
**Abbildung 32:** Rückstreuelektronenbilder unterschiedlicher Stadien der Partikelbildung in einer Staubfeuerung bei 1300°C

Die linke Aufnahme (LTA-Asche) in Abbildung 32 charakterisiert mineralische Klärschlammteilchen wie sie im Brennstoff enthalten sind. Die Probe wurde mittels Niedertemperaturveraschung (Low Temperature Ashing, LTA) erzeugt.

Durch Niedertemperaturveraschung wird der organische Kohlenstoff reduziert wodurch sich die mineralische Substanz besser im Rückstreuelektronenbild darstellen und analysieren lässt. Anhand des Rückstreuelektronenbildes wird deutlich, dass die Mineralien in erster Linie kristallin vorliegen und somit keine sphärischen Partikel in die Feuerung eingetragen werden. Die beiden weiteren Rückstreubilder bezeichnet mit a) und b) zeigen Partikelproben, die in unterschiedlichen Abständen vom Brenner entnommen wurden. Es ist deutlich zu erkennen, dass in Probe a) (diese wurde in einem Abstand von ca. 0,5m vom Brenner entnommen) sowohl kristalline wie auch sphärische Partikel auftreten. Bei 2 m Abstand vom Brenner (was einer Verweilzeit von ca. 3s entspricht) liegen wie - in Bild b) zu erkennen ist - die Flugaschepartikel nahezu ausschließlich als Kugeln vor. Zum Teil sind hierbei Hohlräume in den Kugeln sowie Anlagerungen von Partikeln zu erkennen. Die Bilder unterstreichen, dass bei dem gewählten Temperaturniveau von 1300°C, die über den Klärschlamm eingetragenen Mineralien nahezu vollständig aufschmelzen und folglich sphärische Partikel bilden, die überwiegend eine amorphe Struktur aufweisen. Derartige sphärische Aschepartikel mit überwiegend amorpher Phase traten in den Wirbelschichtrückständen nicht auf. Vor diesem Hintergrund muss auch davon ausgegangen werden, dass der in die Staubfeuerung eingetragene Phosphor im Vergleich zur Wirbelschichtfeuerungs überwiegend in den amorphen Mischaschegläsern eingebunden wird.

## 4.2.5 Interpretation der Ergebnisse aus den Staubfeuerungsversuchen

Die prinzipiellen Vorgänge der Aschebildung bei der Verbrennung fester Brennstoffe sind in Abbildung 33 dargestellt.



**Abbildung 33:** Prinzipielle Vorgänge bei der Aschebildung bei der Verbrennung fester Brennstoffe

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde allerdings festgestellt, dass die prinzipiellen Vorgänge der Aschebildung bei der Klärschlammverbrennung in einer Staubfeuerung mit Hilfe des Schemas in Abbildung 33 nur unzureichend dargestellt werden und dass prinzipiell zwei zusätzliche Vorgänge auftreten, die ebenfalls berücksichtigt werden müssen:

Bei einer Verbrennung in Staubfeuerung liegen die Klärschlammashchepartikel wegen der im Vergleich zur Wirbelschichtverbrennung deutlich höheren Temperaturen überwiegend aufgeschmolzen vor und eine Entstehung von größeren Aschepartikeln durch Koagulation ist möglich.

Bei den hohen Temperaturen in einer Staubfeuerung werden verstärkt anorganische Dämpfe freigesetzt. Gleichzeitig findet aber eine verstärkte Einbindung dieser flüchtigen anorganischen Dämpfe in Schmelzphasen (Scavenging) statt, da die Anzahl der Schmelzphasen bei der Klärschlammverbrennung - auch durch den hohen Ascheanteil des Klärschlammes - deutlich ansteigt.

Beide Prozesse tragen dazu bei, dass bei der Klärschlamm-Mitverbrennung Komponenten die im Hochtemperaturbereich in die Gasphase übergegangen sind nicht unmittelbar in der Feinfraktion  $< 1 \mu\text{m}$  wieder finden lassen. Die aufgezeigten Phänomene werden vielmehr dazu beitragen, dass sich die Elemente über das gesamte im E-Filter abgeschiedene Partikelspektrum verteilen.

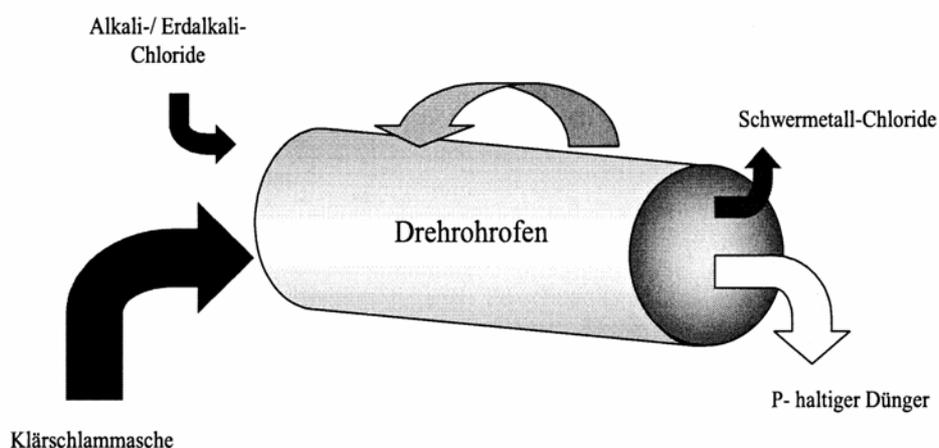
### 4.3 Schwermetallentfrachtung und Einfluß von Additiven

In diesem Abschnitt wurden basierend auf den vorangegangenen Untersuchungen gezielt Rückstände sowohl unter Verbrennungs- wie auch Vergasungsbedingungen in einer Wirbelschicht erzeugt, um diese in einem weiteren Schritt auf Schwermetalle und deren potential zur Entfrachtung zu untersuchen. Neben Rückständen aus reinem Klärschlammbetrieb wurden auch Rückstände mit Additivzugabe (Kalk und Dolomit) erzeugt. Das prinzipielle Vorgehen ist dabei bereits in Kapitel 3.1.1 unter Versuchseinstellungen beschrieben. In diesem Untersuchungsabschnitt wurden die Rückstände außerdem mit dem Ziel weiterbehandelt, direkt einsetzbare Düngemittel zu produzieren. Entsprechend konzentrieren sich die Analysen für diese Endprodukte speziell auf die Düngemittleigenschaften.

Düngemittleigenschaften sind insbesondere die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors und auch der Schwermetallgehalt in den Rückständen vor und nach der thermischen Entfrachtung, die beide in den folgenden Kapiteln 4.3.1-4.3.3 dargestellt sind.

#### 4.3.1 Prinzip des Verfahrens und Versuchseinstellungen

Das Prinzip der thermischen Schwermetallentfrachtung ist in Abbildung 34 dargestellt. Durch die Zugabe eines Chlordonators werden feste Schwermetalle aus der Klärschlamm-Asche bei Reaktortemperaturen von 800-1000 °C in die Gasphase überführt und gasförmig von der festen Phase (P-haltiger Dünger) getrennt.



**Abbildung 34:** Prinzip der thermischen Schwermetallentfrachtung bei Klärschlamm-Asche (Kley, 2005)

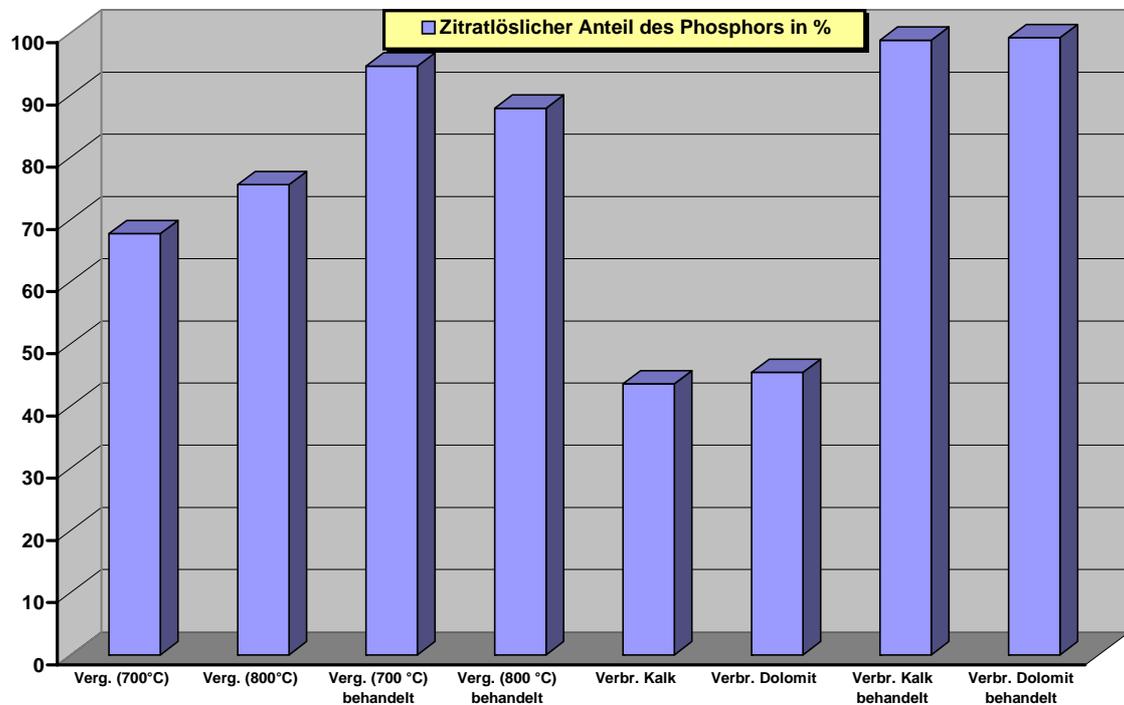
Dabei können die Parameter Reaktortemperatur, Verweilzeit der Asche im Reaktor und Art/Menge des Chlordonators variiert werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit die Gasatmosphäre (z. B. Luft-, Stickstoffbegasung) zu variieren.

Bei der thermischen Schwermetallentfrachtung der Rückstände aus den Wirbelschichtversuchen V7-10 wurden die Parameter dabei in einem Bereich eingestellt, der sich in vorausgegangenen Experimenten als sinnvoll für eine Schwermetallabtrennung erwiesen hatte.

Die Chlorzugabe erfolgte mit festem Kalziumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ , pro Kilogramm Asche wurden 150 g Chlor zugegeben), die Reaktortemperatur betrug 1000 °C und die Verweilzeit der Klärschlamm-Asche 30 min.

### 4.3.2 Zitratlöslichkeit des Phosphors der Rückstände vor und nach der thermischen Schwermetallentfrachtung

Die Zitratlöslichkeit des Phosphors in den Rückständen vor und nach der thermischen Schwermetallentfrachtung zeigt Abbildung 35.



**Abbildung 35:** Zitratlöslichkeit der Rückstände vor und nach der thermischen Schwermetallentfrachtung (Luftatmosphäre, Reaktortemperatur: 1000 °C, Verweilzeit: 30 min., Chlordonator  $\text{CaCl}_2$ )

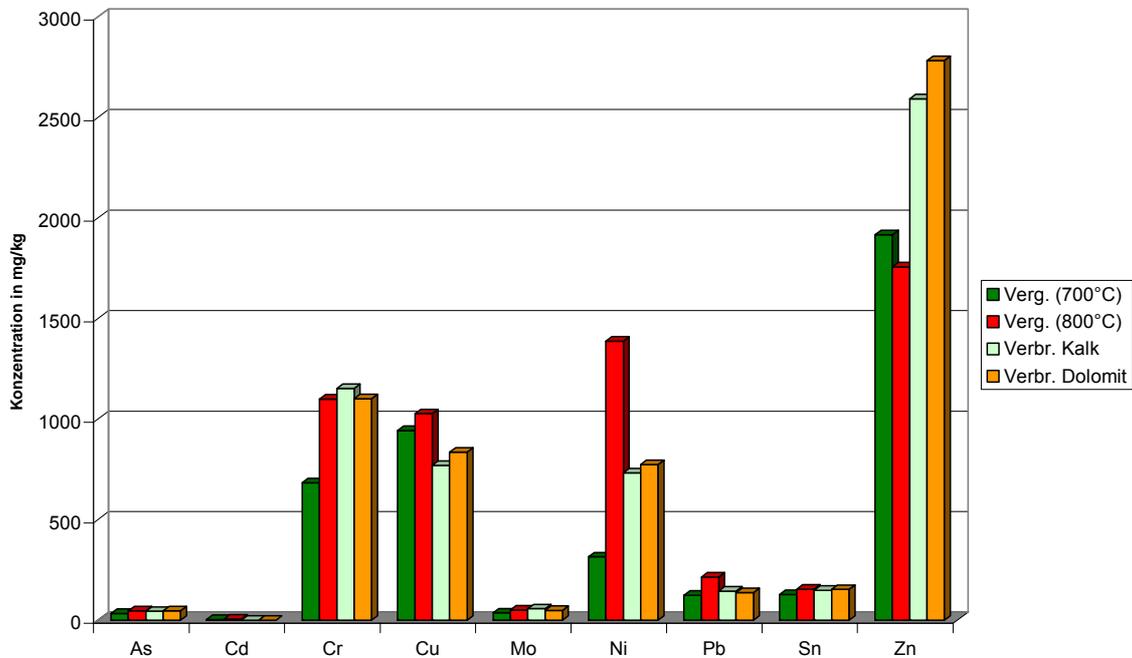
Die Rückstände aus den Vergasungsversuchen V7 und V8 von KS (Fe misch.) mit den Bezeichnungen: Verg. (700 °C) bzw. Verg. (800 °C) zeigen eine höhere Zitratlöslichkeit des Phosphors als die Verbrennungsrückstände aus V9 (Probe Verbr. Kalk) und V10 (Probe Verbr. Dolomit). Dabei nimmt die Zitratlöslichkeit des Phosphors in den Rückständen aus den Vergasungsversuchen mit Erhöhung der Wirbelschichtbetttemperatur von 700 °C auf 800 °C leicht zu.

Die Zunahme der Zitratlöslichkeit bei den Verbrennungsrückständen durch die Zugabe von Dolomit in das Bett zur feuerraumseitigen Rauchgasentschwefelung ist zwar messbar, aber gering.

Durch die thermische Schwermetallentfrachtung bei 1000 °C erhöht sich die Zitratlöslichkeit der behandelten Rückstände signifikant. Phosphor liegt insbesondere bei den thermisch entfrachteten Verbrennungsrückständen fast ausschließlich zitratlöslich vor.

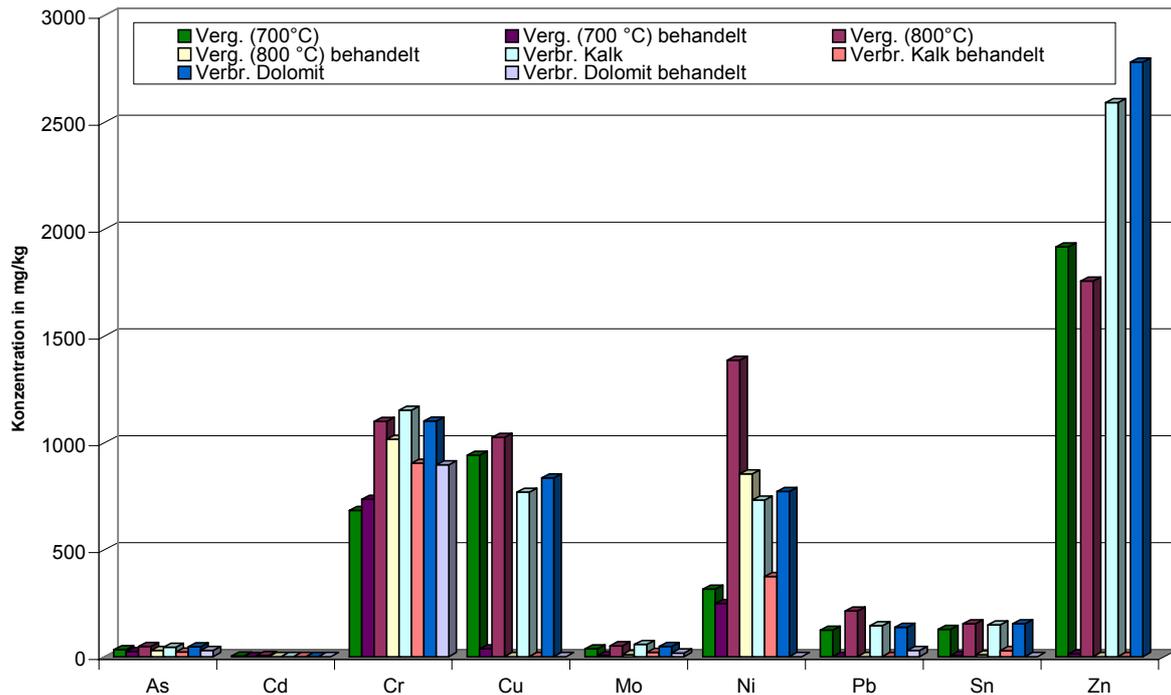
### 4.3.3 Schwermetallgehalte der Rückstände vor und nach der thermischen Schwermetallentfrachtung

Die Schwermetallgehalte der Proben vor der thermischen Schwermetallentfrachtung zeigt Abbildung 36.



**Abbildung 36:** Schwermetallgehalte der Rückstände vor der thermischen Schwermetallentfrachtung (Luftatmosphäre, Reaktortemperatur: 1000 °C, Verweilzeit: 30 min., Chlordonator  $\text{CaCl}_2$ )

Die Rückstände vor der thermischen Schwermetallentfrachtung zeigen durchgehend hohe bis sehr hohe Schwermetallgehalte. Insbesondere die Elemente Chrom, Kupfer, Nickel und Zinn weisen hohe Werte auf. Die Werte könnten auch aufgrund von Abrieb am Edelstahlreaktionsrohr der Wirbelschichtversuchsanlage etwas erhöht sein. Die Schwermetallgehalte der Rückstandsproben aus der Wirbelschichtversuchsanlage können somit etwas erhöhte Werte gegenüber Rückständen aufweisen.



**Abbildung 37:** Schwermetallgehalte der Rückstände vor und nach der thermischen Schwermetallentfrachtung (Luftatmosphäre, Reaktortemperatur: 1000 °C, Verweilzeit: 30 min., Chlordonator CaCl<sub>2</sub>)

Abbildung 37 zeigt, dass durch eine thermische Schwermetallentfrachtung bei 1000 °C und Zugabe von Chlor in Form von Kalziumchlorid die Gehalte an Kupfer, Blei und Zink in den Rückständen deutlich abgesenkt werden können.

Abbildung 37 zeigt allerdings auch dass Arsen, Chrom und insbesondere auch Nickel unter Luftbegasung und Zugabe von Chlor als Erdalkalichlorid nur geringe Tendenzen aufweisen, in die Gasphase überzugehen. Deshalb werden im Rahmen des SUSAN-Forschungsvorhabens auch die Gasatmosphäre und Art der Chlorzugabe variiert und deren Auswirkungen auf die Arsen-, Chrom- und Nickelgehalte der festen Rückstände nach der thermischen Schwermetallentfrachtung untersucht. Dabei konnten unter Stickstoffatmosphäre und Zudosierung von gasförmigem Chlor als Chlordonator auch die Nickel- und Chromwerte des festen Rückstandes um über 90 % auf geringe Konzentrationen von unter 10 mg/kg abgesenkt werden. Auch die Arsengehalte in den festen Rückständen konnte durch dieses Vorgehen auf geringste Restkonzentrationen abgesenkt werden, so dass die Rückstände als Düngemittel eingesetzt werden können. Weitere detaillierte Informationen können direkt bei den Projektverantwortlichen der BAM erfragt werden.

## 5 Zusammenfassung

Im Rahmen des vorliegenden Forschungsprojektes wurden die Auswirkungen unterschiedliche Parameter wie z.B. die Klärschlammqualität, die Feuerungstechnik (Wirbelschicht/Staubfeuerung) sowie oxidierende und reduzierende Bedingungen bei der thermischen Umsetzung des Klärschlammes auf die Eigenschaften der erzeugten Rückstände insbesondere im Hinblick einer Phosphorrückgewinnung untersucht.

Während des laufenden Projekts ergab sich auch die Möglichkeit einen Teil der erzeugten Rückstände mit einem in der Entwicklung befindlichen Verfahren zur Schwermetallentfrachtung und Phosphorrückgewinnung zu untersuchen. Diese Untersuchungen gingen zwar über den Umfang des Projekts hinaus, da sie aber als sinnvoll erachtet wurden sind die Ergebnisse auch im Bericht dargestellt.

Aus einer Vielzahl von Klärschlämmen wurden drei maßgebliche Qualitäten wie sie in Baden-Württembergischen Anlagen anfallen für die Technikumsversuche ausgewählt. Hierbei handelte es sich um einen eisenreichen Fällschlamm (Fe max), einen Mischschlamm (Fe misch) sowie einen so genannten Bio-P Klärschlamm (Fe min). Der im Verhältnis zu den anderen Schlämmen selten erzeugte eisenarme Bio-P Schlamm wurde gezielt ausgewählt, um den Einfluß von Eisen und damit verbundenen Phosphorfällungszusätzen zu untersuchen.

Eine wichtige Erkenntnis aus den Versuchsergebnissen ist, dass in allen der in der Wirbelschicht erzeugten Rückstände Phosphor maßgeblich und nahezu ausschließlich in der kristallinen Mineralphase Whitlockit auftritt. Ein Überangebot an Eisen in den Schlämmen führt dazu, dass verstärkt eisenreiche Phasen bis zu reinem Hämatit auftreten, die sich negativ bei einer Weiterbehandlung der Ascherückstände auswirken können. Vor diesem Hintergrund bietet ein mit dem Bio-P Verfahren erzeugter Klärschlamm deutliche Vorteile.

Die Analysenergebnisse der unterschiedlichen Ascherückstände bei Variation des Klärschlamminputs zeigen aber, dass die angewendete Technik der Phosphorelimination in der Kläranlage nur einen geringen Einfluss auf die mineralogische Zusammensetzung der phosphorhaltigen Mineralphasen ausübt. Auch der Einfluss der Atmosphäre (Vergasung, Verbrennung) ist untergeordnet.

Im Weiteren wurden in Anlehnung an die Großtechnik Additive (Dolomit, Kalziumoxid) in die Wirbelschicht eingebracht. Auch hier trat Phosphor im Wesentlichen in der bereits genannten Bindungsform Whitlockit auf. Um abzuklären ob insbesondere Magnesium-Phosphor-Verbindungen auftreten können, sollten in Zukunft mit Magnesiumoxid und verschiedenen Klärschlämmen Experimente bei verschiedenen Temperaturen (bis zu 900 °C-1000 °C) durchgeführt werden, so dass sich ermitteln lässt, unter welchen Bedingungen sich Magnesium-Phosphor-Verbindungen bilden. Magnesium-Phosphor-Verbindungen zeichnen sich durch eine erhöhte Pflanzenverfügbarkeit gegenüber Kalziumphosphaten aus. Allerdings wird die Pflanzenverfügbarkeit eventuell negativ durch möglicherweise ebenfalls in die Kristallstrukturen eingebundenes Eisen beeinflusst. Außerdem weisen Dolomite als Additiv an sich ein gegenüber Kalk geringeres Schwefeleinbindungsvermögen und i. a. auch eine deutlich niedrigere mechanische Festigkeit auf, so dass Dolomit nach der Dosierung im Wirbelbett schnell zerfällt, mit der Flugasche ausgetragen wird und im Wirbelbett für die Schwefeleinbindung eine gegenüber Kalk deutlich kürzere Verweilzeit aufweist. Diese Faktoren führen zu einem u. U. erheblichen Mehrbedarf an Dolomit gegenüber Kalziumoxid. Bei den Versuchen in der Wirbelschichttechnikumsanlage des IVD wurde die 3-fache Menge an Dolomit (im Vergleich zu Kalk) benötigt um SO<sub>2</sub>-Werte im Rohgas in ähnlicher Größenordnung beim Einsatz von Kalk bzw. Dolomit zu erreichen.

Neben Untersuchungen in einer Wirbelschicht wurden Experimente im Hinblick auf die Aschebildung und die damit verbundenen Aspekte zur Phosphorrückgewinnung in einer Staubfeuerung durchgeführt. Wesentliche Unterschiede zur Wirbelschichtfeuerung sind die deutlich höheren Verbrennungstemperaturen in einer Staubfeuerung und der Umstand, dass aufgrund der Baugröße Klärschlamm in Staubfeuerungen überwiegend mit Anteilen  $< 10\%$  mitverbrannt wird. Aus den durchgeführten Versuchen lässt sich ableiten, dass der Anteil geschmolzener Partikel sowie die Freisetzung von gasförmigen Komponenten sich deutlich erhöht. Im Zusammenspiel beider Phänomene werden verstärkt Komponenten aus der Gasphase in die Schmelzphasen eingebunden. Dieser Vorgang führt dazu, dass eine verstärkte Anreicherung von flüchtigen Komponenten wie z. B. einige Schwermetalle und auch Phosphor in der Fein- und Feinstfraktion stark vermindert auftritt. Dieser Umstand erschwert eine wirtschaftliche Rückgewinnung, da große Mengen der Rückstände mit geringeren Konzentrationen weiterbehandelt werden müssten.

Die Ascherückstände aus großtechnischen Zyklonschmelzkammerfeuerungen könnten im Hinblick auf Anreicherungen in den Fein- und Feinstfraktionen Unterschiede zur konventionellen Staubfeuerung zeigen, da in dieser Feuerung aufgrund der Aerodynamik im Hochtemperaturbereich eine Trennung der Gas- und Partikelphase erfolgt. Der Betrieb derartiger Altanlagen ist aber sehr rückläufig.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass die in einer Staubfeuerung erzeugten Rückstände überwiegend als amorphe Phasen vorliegen. Dieser Umstand erschwert eine Rückgewinnung durch Elutionsverfahren. Eine genaue Prüfung steht hier aber aus unserer Sicht noch aus.

Das Untersuchungsergebnis zeigt auch, dass eine Mit-Verbrennung von Klärschlamm nicht unmittelbar zu einer Erhöhung der Fein- und Feinststaubfrachten führen muss.

Über das ursprünglich geplante Untersuchungsprogramm hinaus wurden noch weitere Untersuchungen mit Verbrennungs-/Vergasungsrückständen mit dem Ziel durchgeführt, durch thermische Schwermetallentfrachtung einschließlich Chlorzugabe ein phosphorhaltiges, schwermetallarmes Düngemittel herzustellen. Für diese Untersuchungen wurden basierend auf den vorhergehenden Erkenntnissen Rückstände mit überwiegend kristallinen Phasen aus Wirbelschicht Verbrennungs- und Vergasungsversuchen ausgewählt. Es wurden auch Rückstände mit Additivzugabe (Kalziumoxid, Dolomit) untersucht, da derartige Zusammensetzungen der Großtechnik sehr nahe kommen.

Bei den Versuchen zur Schwermetallentfrachtung in einem Drehrohrofen im Labormaßstab und festem Kalziumchlorid als Additiv zeigte sich, dass sich die Eigenschaften der Rückstände für eine Phosphorrückgewinnung nach Behandlung der Ascheproben stark verbessern. Bei den Kriterien Pflanzenverfügbarkeit - der vereinfachend mittels des Parameters Zitratlöslichkeit ermittelt wurde - und Schwermetallgehalt weisen die Rückstände nach der thermischen Behandlung deutlich günstigere Werte auf.

Positiv für einen Einsatz des festen Rückstandes als Düngemittel nach einer thermischen Schwermetallentfrachtung ist somit, dass Phosphor in allen Proben nach der thermischen Schwermetallentfrachtung nahezu vollständig zitratlöslich vorliegt.

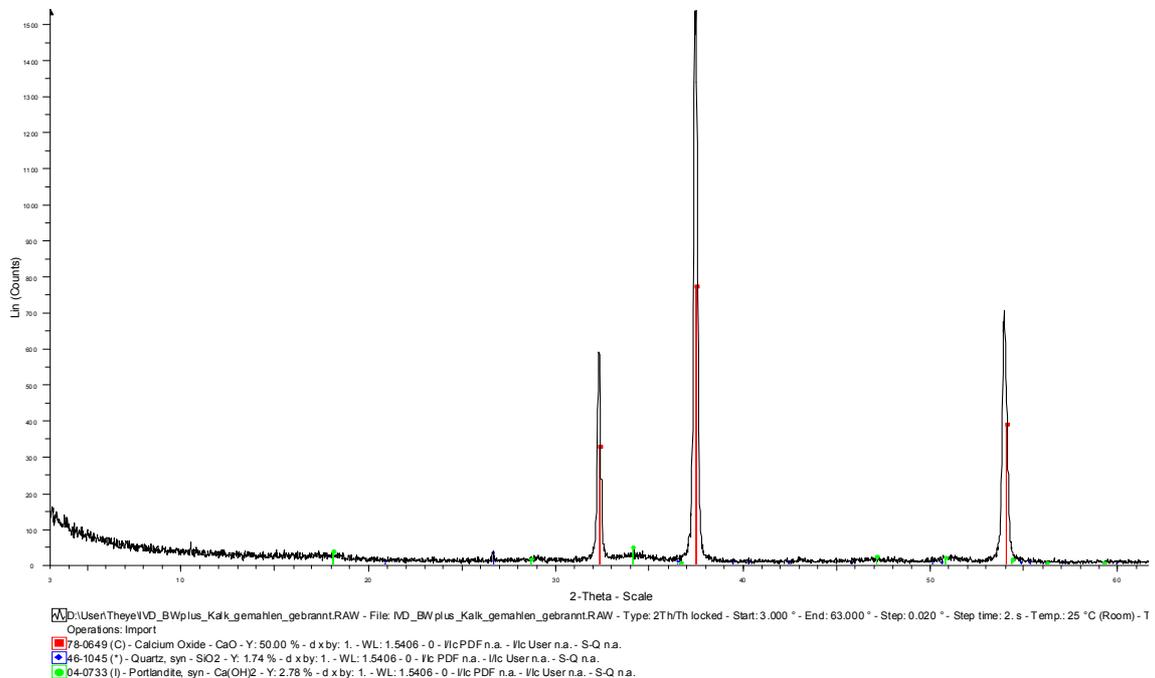
Als ein weiteres Ergebnis der Versuche im Drehrohrofen bleibt festzuhalten, dass sich die Schwermetalle Zink, Kupfer, Blei und Zinn bereits in Luftatmosphäre und festem  $\text{CaCl}_2$  als Chlordonator in die Gasphase überführen lassen.

Die Elemente Arsen, Chrom und Nickel in die Gasphase zu überführen erfordert deutlich größeren Aufwand. Insbesondere die Chlorzugabe als gasförmiges  $\text{Cl}_2$  unter Stickstoffatmosphäre ist für eine Überführung von Arsen, Chrom und Nickel in die Gasphase positiv zu bewerten.

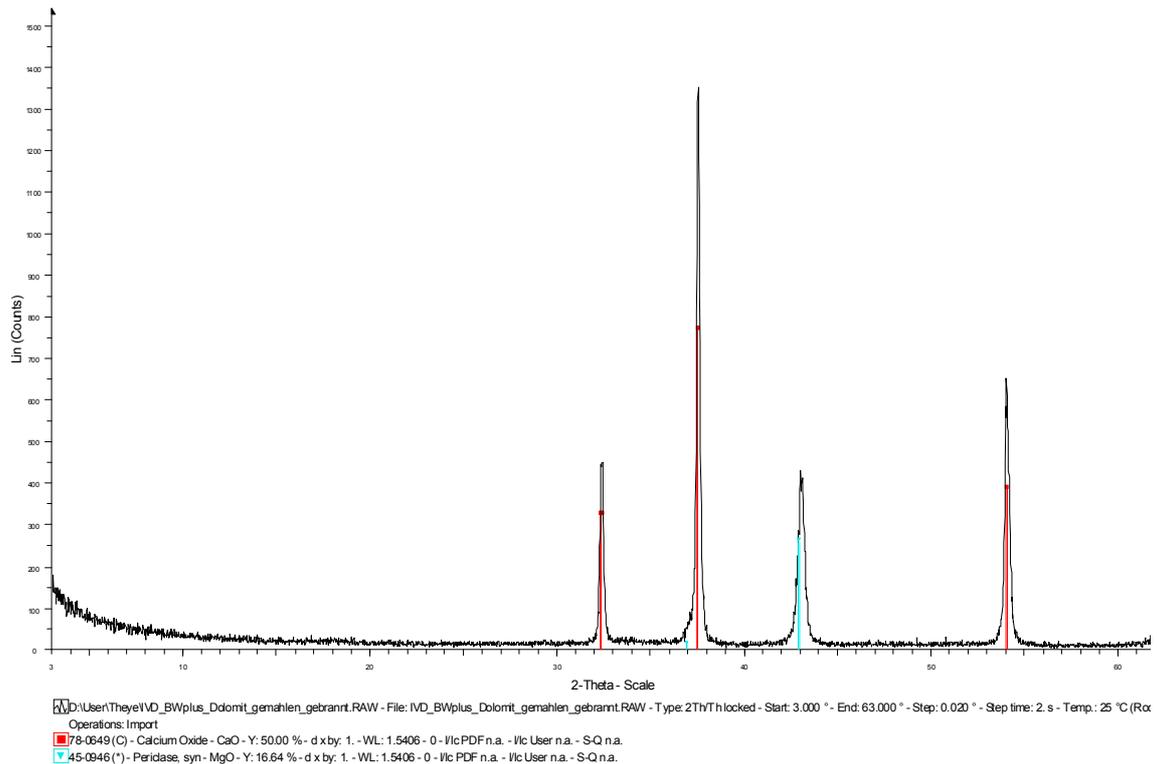
Neben vielen einzelnen Erkenntnissen lässt sich aber übergreifend aus den Untersuchungen ableiten, dass bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens zur Schwermetallentfrachtung alle Rückstände aus der Wirbelschicht eine Zitratlöslichkeit des Phosphors von nahezu 100 % zeigen. In den Rückständen ohne Behandlung variierte die Löslichkeit zwischen 42-73 %. Die höheren Werte wurden hierbei für die Rückstände aus der Vergasung ermittelt. Inwieweit sich diese Tendenz bestätigt müssen zukünftige Untersuchungen auch an Rückständen aus der Großtechnik erst noch zeigen. Eine Einschränkung ist hierbei, dass nur wenige Anlagen zur Klärschlammvergasung großtechnisch realisiert sind.

## 6 Anhang

In den folgenden Abbildungen A-1 bis A-4 sind die Diffraktogramme der Rückstände und Additive aus den Verbrennungsversuchen V9 und V10 dargestellt, wie bei den Versuchseinstellungen in Kapitel 3.1 erläutert.



**Abbildung A-1:** Diffraktogramm des im Versuch V9 (stationäre Wirbelschichtverbrennung) von KS (Fe misch) als Additiv eingesetzten Kalks



**Abbildung A-2:** Diffraktogramm des im Versuch V10 (stationäre Wirbelschichtverbrennung) von KS (Fe misch) als Additiv eingesetzten Dolomits

## 7 Literatur

- Burgbacher, C.:** Energie aus Klärschlammvergasung, Vortrag im Rahmen des Seminars Sonderprobleme der HLK-Technik: Alternativen in der Wärmeerzeugung für die Gebäudeheizung an der Universität Stuttgart am 10.01.2006, Stuttgart
- DWA:** Ergebnisse der DWA-Klärschlammhebung 2003, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef, Oktober 2003
- Gerhardt, T.:** Thermische Behandlung von Kommunalen Klärschlämmen in Kohlenstaubfeuerungen. VGB-TW217, 2000
- Jardin, N.:** Bilanzielle Betrachtung verschiedener Verfahren zur P-Elimination, 75. Darmstädter Seminar Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, 12.-13.12.2005, Schriftenreihe WAR, Darmstadt
- Kley, G.; Adam, C.; Brenneis, R.; Simon F.-G.:** Thermochemische Aufbereitung von Klärschlammaschen zu Phosphordüngern – Das EU-Projekt SUSAN, 75. Darmstädter Seminar Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, 12.-13.12.2005, Schriftenreihe WAR, Darmstadt
- Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg LfU:** Schadstoffe in klärschlammgedüngten Ackerböden Baden-Württembergs, Studie im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, Karlsruhe, 2003
- Matsuo, Y.:** release of phosphorus from ash produced by incinerating waste activated sludge from enhanced biological phosphorus removal, Wat. Sci. Tech., Vol. 34, No 1-2, pp. 407-415, 1996
- UBA:** Daten zur Anlagentechnik und zu den Standorten der thermischen Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland, 3. überarbeitete Auflage, Umweltbundesamt, Berlin, August 2004