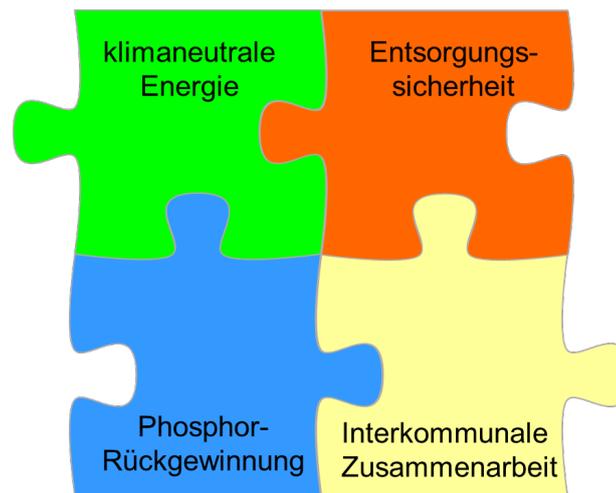


# **Machbarkeitsstudie**

## **Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm**

### **Klärwerk Schlitz**

**Überarbeitung der Pilotversuche  
nach dem EuPhoRe<sup>®</sup>-Verfahren**



**Gefördert mit Mitteln des Hessischen Ministeriums  
für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz**

**Fördermittelbescheid vom 11.07.2019, Geschäftszeichen I1-003d 10**

## **1 Wiederholung der Vorversuche im Pilotmaßstab zur thermochemischen Behandlung und P-Rückgewinnung**

Bereits im November 2019 waren im Rahmen der Machbarkeitsstudie „Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm – Klärwerk Schlitz“ [1] für die Stadtwerke Schlitz Pilotversuche mit einem thermochemischen reduktiv-oxidativen Verfahren in einem Drehrohrofen im Pilotmaßstab nach dem EuPhoRe®-Verfahren durchgeführt worden. Nach Fertigstellung dieser ersten Machbarkeitsstudie wurde allerdings festgestellt, dass bei den Versuchen offensichtlich ein Eintrag von Nickel durch eine falsch positionierte Sonde im Verbrennungsreaktor erfolgt war, und damit die Ergebnisse nicht verwertbar waren. Die Versuche wurden daraufhin am 04. März 2021 ebenfalls bei der IBU-tec advanced materials AG, Weimar, wiederholt.

Wie im Versuch vom November 2019 wurden auch im März 2021 Versuche mit einer teilgetrockneten Klärschlammprobe durchgeführt, wobei mit Hilfe von Chlordonatoren Schwermetalle als Schwermetallchloride volatilisiert und damit die Asche entfrachtet werden sollten. Die bei diesen Vorversuchen erforderliche chemische Analytik des Klärschlammes (Input Versuche) sowie der Klärschlammasche (Produkt) wurde bei der AGROLAB LUFA GmbH, Kiel, durchgeführt.

Die Vorversuche wurden mit einer Probe teilgetrocknetem (ca. 89 % TS) Klärschlamm durchgeführt. Der Klärschlamm wurde vom Auftraggeber (Stadtwerke Schlitz) bereitgestellt und stammte von der Solartrocknung der Kläranlage Schlitz.

Das Versuchsprogramm wurde mit den folgenden Proben durchgeführt:

- Klärschlammprobe ohne Additiv
- Klärschlammprobe mit Zudosierung von 2,25 % Cl (Additiv als  $MgCl_2$ )
- Klärschlammprobe mit Zudosierung von 2,25 % Cl (Additiv, 2-Komponenten-Dosierung)

Die Prozessparameter wurden an den Prozess im Drehrohrofen der EuPhoRe® GmbH angelehnt und waren wie folgt:

- Pyrolyse: ca. 750 °C,  $O_2 < 1$
- Nachverbrennung: 950 - 1.050 °C,  $O_2 > 1$

Das feste Pyrolyseedukt nach dem ersten Schritt wurde nicht abgekühlt, sondern unmittelbar nachverbrannt.

Insgesamt wurden 3 chemische Analysen durchgeführt:

- 1 x Klärschlamm (getrocknet unbehandelt),
- 2 x Asche.

Die Klärschlammanalyse umfasste folgende Parameter:

TS, oTS, P mineralsäurelöslich, N ges., S ges., Cl, Fe, Cu, Mn, Se, Zn, As, Pb, Cd, Cr, Cr (VI), Ni, Hg, Tl, U, Basisch wirksame Bestandteile als CaO, MgO,  $K_2O$

Die Ascheanalytik umfasste folgende Parameter:

P mineralsäurelöslich, N<sub>ges.</sub>, S<sub>ges.</sub>, Cl, Fe, Cu, Mn, Se, Zn, As, Pb, Cd, Cr, Cr (VI), Ni, Hg, Tl, U N, jedoch zusätzlich C<sub>ges.</sub>, P zitronensäure-/neutral-Ammoniumcitrat-/wasserlöslich, Basisch wirksame Bestandteile als CaO, MgO, K<sub>2</sub>O.

Die Analysenergebnisse der Versuche mit dem thermochemischen reduktiv-oxidativen Verfahren (EuPhoRe<sup>®</sup>-Verfahren) vom 25. – 26. November 2019 sowie der erneuten Versuche vom 04. März 2021 sind in den Tab. 1-1 und Tab. 1-2 zusammengefasst.

Die Analysen der Ausgangs-Klärschlämme zeigen z.T. ähnliche Werte, allerdings auch Unterschiede. Der Schlamm aus dem September 2019 war offensichtlich weiter stabilisiert, der organische Anteil (Glühverlust) lag bei ca. 51 %, der Schlamm aus dem Februar 2021 hingegen wies einen Glühverlust von ca. 55 % auf. Die „rechnerische (virtuelle) Asche“ (GR berechnet) des Schlammes aus dem September 2019 wies i.M. um ca. 10 % höhere Metallkonzentrationen auf als der Schlamm aus dem März 2021, allerdings war die Phosphat-Konzentration in der „rechnerischen (virtuelle) Asche“ aus dem September 2019 um ca. 7 % niedriger als im Schlamm aus dem März 2021.

Tab. 1-1: Analysenergebnisse von teilgetrocknetem Klärschlamm, Kläranlage Schlitz, sowie von Aschen der Versuche zur reduktiv-oxidativen thermischen Behandlung nach dem EuPhoRe®-Verfahren; Versuchsdurchführung bei IBU-tec advanced materials AG, Weimar, 25. – 26.11.2019, erhöhter Nickeleintrag durch fehlerhafte Sonde, Analysen durch AGROLAB LUFA GmbH, Kiel

Analysen Klärschlamm Schlitz				Klärschlamm, Ausgangsmaterial (teilgetrocknet)			Aschen Versuchsvarianten EuPhoRe mit verschiedenen Additiven							
				FM	TM	Glüh-Rückst.	0 % Additiv		2,25% Cl		2 x 1,125% Cl		DüMV-D	DüMV-EU
Physikalisch-chemische Parameter				72,3 % TM		rechnerisch	100 % TM		100 % TM		100 % TM		26.05.2017	25.06.2019
Organische Substanz		%	36,8		50,90									Anorganisches Makro-Nährstoff Düngemittel
Glührückstand		%	35,5		49,10									
Chlorid		%	< 0,10		< 0,10									
Kohlenstoff gesamt (TC)		%				0,1		< 0,1		< 0,1				
Wertbestimmende Bestandteile					% P-lösl.			% P-lösl.		% P-lösl.		% P-lösl.		
Gesamt-Phosphat	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	4,70		6,50	13,24	14,90		15,2		15,2			
2%-Zitronensäure lösliches Phosphat	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	3,80	80,9	5,26	10,70	7,20	48,3%	10,7	70,4%	9,1	59,9%		
neutral-ammonicitratlösliches Phosphat	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	5,20	110,6	7,19	14,65	10,20	68,5%	12,4	81,6%	10,3	67,8%		
wasserlösliches Phosphat	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	<1,00	< 21,3%	< 1,0		<1,00	< 6,7%	<1,00	< 6,6%	<1,00	< 6,6%		
Stickstoff	N	%	3,00		4,15		<0,20		<0,20		<0,20			
basisch wirksame Stoffe	CaO	%	<1,00		< 1,0		9,1		10,2		9,3			
Kalium	K <sub>2</sub> O	%	0,28		0,39		0,9		0,72		0,7			
Magnesium	MgO	%	0,71		0,98	2,0	2,2		4,9		4,3			
Gesamt-Schwefel	S	%	0,71		0,98		<0,20		<0,20		<0,20			
Spurennährstoffe						GR rechn.		Reduktion		Reduktion		Reduktion		
Eisen	Fe	mg/kg	39.600		54.772	111.549	101.000	-9,5%	101.000	-9,5%	101.000	-9,5%		
Kupfer	Cu	mg/kg	251		347	707	586	-17,1%	574	-18,8%	581	-17,8%	900	600
Mangan	Mn	mg/kg	288		398	811	1150	41,8%	1.020	25,7%	762	-6,1%		
Selen	Se	mg/kg	< 2,0		< 2,0		< 2,0		< 2,0		< 2,0			
Zink	Zn	mg/kg	754		1.043	2.124	1.960	-7,7%	937	-55,9%	738	-65,3%	5000	1500
Schwermetalle						GR rechn.		Reduktion		Reduktion		Reduktion		
Arsen	As	mg/kg	4,51		6,24	12,7	11,20	-11,8%	3,11	-75,5%	2,62	-79,4%	40	40
Blei	Pb	mg/kg	32,6		45,09	91,8	29,3	-68,1%	2,30	-97,5%	1,1	-98,8%	150	120
Cadmium	Cd	mg/kg	0,7		0,95	1,9	<0,20	-89,7%	<0,20	-89,7%	<0,20	-89,7%	1,5 mg/kg TM 50 mg/kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,0 mg/kg TM 60 mg/kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Chrom	Cr	mg/kg	49,70		68,74	140,0	133	-5,0%	133	-5,0%	129	-7,9%	300 (Kennz.)	-
Chrom VI	Cr	mg/kg	<0,1		< 0,14		<0,1		<0,1		<0,1		2	2
Nickel	Ni	mg/kg	33,60		46,47	94,6	109,0	15,2%	89,3	-5,7%	84,1	-11,1%	80	100
Quecksilber	Hg	mg/kg	< 0,050		< 0,05		< 0,05		< 0,05		< 0,05		1	1
Thallium	Tl	mg/kg	0,11		0,15	0,31	0,11	-64,5%	<0,1	-67,7%	<0,1	-67,7%	1	-
Uran	U	mg/kg	1,8		2,49	5,1	5,6	10,4%	7,1	40,0%	5,3	4,5%	-	-



Aus den chemischen Analysen der Aschen nach dem EuPhoRe-Verfahren können folgende Rückschlüsse gezogen werden:

1. Die Zitronensäure- und Neutral-Ammoniumcitrat-Löslichkeit wird durch die thermische Behandlung (Verbrennung) verschlechtert:
  - Die Zitronensäure-Löslichkeit wurde im Versuch im November 2019 von ca. 80 % (im getrockneten Klärschlamm) auf ca. 65-70 % reduziert.
  - Die Neutral-Ammoniumcitrat-Löslichkeit wurde im Versuch im November 2019 von ca. 100 % (im getrockneten Klärschlamm) auf ca. 70-80 % reduziert.
2. Durch die Zugabe von Chlorid-Additiven wird die Zitronensäure- und Neutral-Ammoniumcitrat-Löslichkeit im Drehrohr verbessert.
3. Die Bewertung der in den einzelnen Proben analysierten Schwermetallkonzentration erfolgt im Vergleich zu den theoretisch errechneten Konzentrationen, die sich allein aufgrund der Elimination des organischen Anteils bei der Verbrennung ergeben.
  - Die thermische Behandlung bewirkt bei allen betrachteten Proben (unabhängig vom thermischen Verfahren) eine z.T. deutliche Reduzierung der Konzentrationen an Arsen, Cadmium, Quecksilber, Selen, Thallium gegenüber den rechnerisch ermittelten Konzentrationen im Glührückstand.
  - Die Zugabe von Chlorid-Additiven bewirkt gegenüber den Ergebnissen ohne Additive eine deutliche Reduzierung der Schwermetallkonzentrationen bei Arsen, Blei, Zink.
  - Ob die geringfügige Reduzierung der Nickel- und Chrom-Konzentrationen (ca. 12 – 13 % gegenüber der rechnerischen Asche) wirklich auf die Additivierung zurückzuführen ist, bleibt unklar, zumal die Nickelkonzentration in der Asche ohne Additiv-Zugabe niedriger ist als die der Aschen mit Additivzugabe.

In Bezug auf die Grenzwerte der deutschen und der europäischen Düngemittelverordnung können folgende Bewertungen zu den Versuchsergebnissen mit dem EuPhoRE-Verfahren abgegeben werden:

- Die in den Aschen aus dem Klärschlamm aus März 2021 analysierten Nickel-Konzentration unterschreiten mit und ohne Additive (72 bzw. 67 mg Ni/kg TS) den Grenzwert der DüMV von 80 mg Ni/kg TS leicht. Allerdings wies die „rechnerische“ Asche des eingesetzten Klärschlammes mit ca. 83 mg Ni/kg auch nur leicht erhöhte Werte auf. Ob diese geringe Volatilisierung auf die Chlorid-Additive zurückzuführen ist, kann auch nach der Wiederholung des Versuchs im März 2021 nicht endgültig bestätigt werden. Damit ist nach wie vor unklar, ob eine Asche nach der Verbrennung des Klärschlammes aus Schlitz mit dem EuPhoRe®-Verfahren den Ni-Grenzwert der deutschen DüMV sicher unterschreiten wird.
- Die übrigen Schwermetall-Konzentrationen der analysierten Aschen des EuPhoRe®-Verfahrens aus dem Klärschlamm aus Schlitz unterschreiten die Grenzwerte der deutschen DüMV (DüMV, 2019)