
ABSCHLUSSBERICHT

Metallurgisches Phosphor-Recycling
aus Klärschlämmen und Filterstäuben
als Voraussetzung für die wirtschaftliche Erzeugung
eines hochwertigen Phosphor-Düngemittels aus Abfällen

Kurztitel

Mephrec

•**Metallurgisches Phosphor-Recycling**•

Leipzig, den 29.05.2009



Ingenieurbüro für Gießereitechnik GmbH

Paul-Langheinrich-Straße 14a
D-04178 Leipzig

Postanschrift
Postfach 202
04167 Leipzig

Tel.: (0341) 4532 60
Fax.: (0341) 4532 623
e-mail: Mephrec@ingitec.de

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	4
1. Aufgabenstellung.....	6
2. Randbedingungen	6
3. Aufkommen	8
3.1 Klärschlamm.....	8
3.2 Klärschlammasche	8
3.3 Tiermehl.....	8
3.4 Tiermehlasche	9
4. Metallurgisches Phosphorrecycling.....	9
4.1. Bewertungsmethodik	9
4.2 Schutzrechtssituation	9
4.3 Stand der Technik	10
4.4 Verfahrensbeschreibung Mephrec	12
5. Basis für Versuche	13
5.1 Versuchsanlage.....	13
5.2 Untersuchungsmethodik.....	15
5.3 Vergleichsuntersuchungen	17
5.3.1 P ₂ O ₅ -ctrsl.	17
5.3.2 Feuchte.....	18
6. Kompaktierung	18
6.1 Serie 1 - (Mischungen I, II, III)	19
6.2 Serie 2 - (Mischung IV).....	19
6.3 Kompaktierungsverfahren	19
7. Phosphorträger und Bindemittel.....	20
7.1 Aufkommensquellen	20
7.2 Feuchte.....	21
7.3 Zusammensetzung	21
8. Kompaktierung	22
8.1 Handversuche	23
8.1.1 Serie 1	23
8.1.2 Serie 2	23
8.2 Vorversuche	24
8.2.1 Asche-Zement-Formlinge	24
8.2.2 Klärschlamm-Tiermehl-Formlinge.....	24
8.3 Versuchsmengen.....	25
8.3.1 Serie 1	25
8.3.2 Serie 2	26
9. Lagerung der Formlinge	27
9.1 Gewichtsverlustmessung.....	27
9.2 Serie 1	28
9.3 Serie 2	29
9.4 Zusammenfassung	29
10. Versuche zum Mephrec-Verfahren.....	29
10.1 Analyse Einsatzstoffe	29
10.1.1 Serie 1	29
10.1.2 Serie 2	30
10.2 Feuchte, Flüchtige, Heizwert der Einsatzstoffe	31
10.3 Versuchsprogramm	31
10.3.1 Einsatzmaterial und Chargierung	31
10.3.2 Vorbereitung und Betrieb der KKA, Probenahme.....	31
10.3.3 Ofenparameter.....	32
10.3.4 Schlacke - Vergleich mit Thomasmehl - Oxide.....	32
10.3.5 Schlacke - Vergleich mit AbfKlärV 1992 / 2007 - Spurenelemente	34

10.3.6	Vergleich Formling und Schlacke - Oxide	35
10.3.7	Vergleich Formling und Schlacke - Schwermetalle	35
10.3.8	Ofengas	36
11.	Ökologische Bilanzierung	37
11.1	Vorbemerkungen	37
11.2	Metalllegierung	37
11.2.1	Serie I - Versuch II	37
11.2.2	Serie I - Versuch I	38
11.2.3	Serie I - Versuch III	39
11.2.4	Serie 2 - Versuch IV	39
11.3	Mengenbilanz	40
11.4	Stoffbilanzen	41
11.4.1	Gesamt-Eisenbilanz	41
11.4.2.	Fe ₂ O ₃ • FeO • Fe - Bilanz	42
11.4.3	Phosphor - Bilanz	42
11.4.4	Schwermetalle	43
11.4.4.1	Leichtflüchtige	43
11.4.4.1.1	Kadmium	43
11.4.4.1.2	Quecksilber	44
11.4.4.1.3	Zink	44
11.4.4.1.4	Arsen	45
11.4.4.2	Schwerflüchtige Spurenelemente	46
11.4.4.2.1	Blei	46
11.4.4.2.2	Chrom	46
11.4.4.2.3	Kupfer	46
11.4.4.2.3	Nickel	47
11.4.4.2.4	Uran und Thallium	47
12.	Ökonomische Bilanzierung	48
12.1	Bewertungsmethode	48
12.1.1	Verfahrenstechnische Basis	48
12.1.2	Wirtschaftlichkeit	48
12.2	Gewinn und Verlust	48
12.2.1	Kompaktierung	48
12.2.1.1	Formlingszusammensetzung	48
12.2.1.2	Kompaktierungsanlage	49
12.2.1.2.1	Investkosten Kompaktierung	49
12.2.1.3	Gesamtkosten	49
12.2.2	Mephrec-Verfahren	49
12.2.2.1	Kosten	50
12.2.2.2	Investitionskosten	50
12.2.2.3	Wartungskosten	50
12.2.2.4	Personalkosten	50
12.2.2.5	Sonstige Kosten	51
12.2.2.6	Betriebsmittel	51
12.2.2.7	Kosten Gesamt	51
12.2.3	Erlöse	51
12.2.3.1	Abfallannahme	51
12.2.4	Gewinn und Verlust	52
13.	Anwendungen und Öffentlichkeitsarbeit	52
13.1	Anwendungen	52
13.2	Prinziplösungen	53
13.3	Öffentlichkeitsarbeit	54
14.	Literaturverzeichnis	55

Kurzfassung

Mit Unterstützung des von der DBU geförderten Projektes AZ 24557-23 wurde ein patentrechtlich geschütztes Verfahren zum metallurgischen Phosphor-Recycling aus Abfällen bei maximalem Aushalten von Schadstoffen sowie gleichzeitiger Verwertung des Energieinhalts dieser Abfälle entwickelt (Mephrec •Verfahren). Das Verfahren zeichnet sich durch folgende Alleinstellungsmerkmalen aus:

- ⇒ Wirtschaftliche Prozessführung durch gleichzeitige stoffliche und energetische Verwertung von P-haltigen Abfällen
- ⇒ Eignung für das Phosphor-Recycling aus nahezu allen festen, staubförmigen oder pastösen P-haltigen Abfällen
- ⇒ Extrem niedrige Schwermetall-Gehalte im erzeugten Produkt, insbesondere niedrigste Gehalte an Cd, U und Tl
- ⇒ Hohe Pflanzenverfügbarkeit der im erzeugten Produkt enthaltenen Phosphate

Das Mephrec •Verfahren wurde in einer Pilotanlage der TU Freiberg unter technischen Bedingungen getestet, wobei ein modifizierter Schachtofen mit einer Durchsatz-Leistung von 300 kg/h Abfall-Briketts zum Einsatz kam. Die Briketts wurden nach einer von ingitec entwickelten Technologie erzeugt, die sowohl die Verarbeitung von nassem Klärschlamm mit 25 % TS als auch von Tiermehl sowie von Aschen aus der Monoverbrennung dieser Abfälle ermöglicht. Die Technologie und die durchgeführten Versuche werden im Bericht ausführlich beschrieben. Beim Schmelzen der Briketts unter reduzierenden Bedingungen wird eine flüssige Schlacke erzeugt, die mit ca. 1450 °C abgestochen und im Wasserbad granuliert wird. Das Granulat zeichnet sich durch die o.g. Alleinstellungsmerkmalen aus (extrem niedrige Schwermetall-Gehalte, hohe Pflanzenverfügbarkeit der Phosphate) und stellt ein Vorprodukt für P-, NP- oder NPK-Dünger dar. Sein Feinanteil kann auch direkt als P-Dünger eingesetzt werden.

Beim gegenwärtigen Stand der Technik schließen sich die stoffliche und die energetische Nutzung von Klärschlamm und Tiermehl, d.h. Düngung vs. Verbrennung, gegenseitig aus. Mit dem Mephrec •Verfahren wird dieser Nachteil überwunden, indem beim Schmelzen der Abfall-Briketts ein CO- und H₂-haltiges Abgas erzeugt wird, das nach Reinigung zur Energie-Erzeugung eingesetzt werden kann. Dieser Vorteil sollte künftig auch bei der ökologischen Bewertung des Verfahrens zu berücksichtigen sein.

Die spezielle metallurgische Verfahrenstechnik und die Alleinstellungsmerkmale des Mephrec-Verfahrens sind durch bestätigte Patente gesichert. Die Marke **•Mephrec®•** (Metallurgisches Phosphor Recycling) wurde im entsprechenden Register eingetragen. Zur Vermarktung des Verfahrens wurde neben zahlreichen Kontakten zu Firmen und Instituten eine aktive Öffentlichkeitsarbeit genutzt (Veröffentlichungen in Fachzeitschriften; Vorträge zu Fachtagungen). Der Vergleich mit Wettbewerbern zeigt die Vorteile des Mephrec-Verfahrens auch dadurch, dass es nicht nur die verschiedensten P-Quellen erschließen, sondern auch an den unterschiedlichsten Standorten eingesetzt werden kann (vergl. hierzu Anlage 1).

Bei der ökologischen Bilanzierung ist hervorzuheben, dass mit dem Mephrec-Verfahren alle im Klärschlamm und im Tiermehl enthaltenen organischen Schadstoffe durch das reduzierende Schmelzen bei Temperaturen bis zu 2000 °C vollständig zerstört werden. Darüber hinaus bewirkt das Schmelzen unter reduzierenden Bedingungen, dass die Schwermetall-Gehalte der Mephrec-Schlacke viel niedriger sind als die gemäß AbfKlärV zulässigen Gehalte für die Klärschlamm-Düngung. Die in der Schlacke verbleibenden Metalle oder Metalloxide werden eluatsicher in die glasig erstarrte Schlackenmatrix eingebunden. Die hierzu durchgeführten Bilanzierungen werden im Bericht ausführlich beschrieben.

Basis für die ökonomische Bilanzierung (Wirtschaftlichkeitsbetrachtung) ist das im Rahmen des Projektes erstellte prozesstechnische Kalkulationsprogramm für das Mephrec-Verfahren. Ausgehend von den eingesetzten Mengen, den Elementar- und Oxidanalysen der verwendeten Einsatzmaterialien, den prozesstypischen Zusatz- und Brennstoffen und dem Verbrennungsmittel Luft und/oder Sauerstoff, werden unter Berücksichtigung der erwarteten energetischen und



stofflichen Umsatzreaktionen im Schacht-Schmelz-Vergaser die erzeugbaren Mengen und Qualitäten an Flüssigmetall, Schlacke und Rohgas kalkuliert.

Die Wirtschaftlichkeit wird, bezogen auf die Anlagenleistung des Schacht-Schmelz-Vergasers, als GuV-Rechnung unter Berücksichtigung der Anfang 2009 gültigen spezifischen Kosten für Betriebsmittel, Wartung, Versicherungen und Abgaben, Investitionskosten und Kapitalkosten betrachtet.

Die spezifischen Kosten sind wie die Erlöse aus der Abfallannahme und dem Produktverkauf sowohl von den aktuell gültigen Marktbedingungen als auch von den konkreten Projektbedingungen abhängig. Das dargestellte Ergebnis ist somit als Beispiel zu betrachten, welches für spezifische Anwendungsfälle zu konkretisieren ist.

1. Aufgabenstellung

Aufgabe war die Untersuchung des metallurgischen Phosphorrecyclings aus Klärschlämmen und Filterstäuben mit dem Ziel, ein hochwertiges Phosphor-Düngemittel wirtschaftlich zu erzeugen und eine ökologisch / ökonomische Bilanzierung in Abgrenzung zum Stand der Technik vorzunehmen. Das Projekt (**AZ: 24557 – 23**) wurde durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt bezuschusst.

2. Randbedingungen

Der Bedarf an P-Düngern wird hauptsächlich durch mineralische Dünger gesichert, die auf Basis von importierten Phosphat-Erzen hergestellt werden. Speziell Cd-arme Vorkommen aus magmatischen Lagerstätten sind jedoch begrenzt. Etwa 85 % der Welt-Phosphat-Produktion stammen aus sedimentären Lagerstätten, die Cd-Gehalte von $7 \cdot 336 \text{ mg Cd / kg P}_2\text{O}_5$ aufweisen und häufig mit Uran vergesellschaftet sind. Ihre Aufbereitung ist kostenintensiv [1, 2].

Klärschlämme, Tiermehle und ihre Aschen aus der Monoverbrennung sind grundsätzlich als wertvolle P-Ressourcen zu betrachten, deren Nutzung / Entsorgung aber ein weltweit unbefriedigend gelöstes Problem darstellt.

Das Ausbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftliche Nutzflächen wird in Deutschland regional sehr unterschiedlich gehandhabt. Bayern, Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen streben den Ausstieg aus dieser Verwertungsart an. In Berlin und Hamburg wird dagegen bereits zu 100 % verbrannt. Die meisten anderen Bundesländer setzen auf eine Nutzung für landwirtschaftliche / landbauliche Zwecke.

In der Schweiz gibt es bereits seit 2003 ein generelles Verbot für die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung [3].

Hintergrund sind die schwankenden organischen und anorganischen Schadstoffgehalte in Klärschlämmen und Tiermehlen abhängig von den Aufkommensquellen, die eine potentielle Gefahr für Boden und Gewässer darstellen.

Im Entwurf der neuen Düngemittelverordnung wurden inzwischen auch Klärschlamm-Aschen, also Kessel-Aschen und Filterstäube aus der Abgasentstaubung von Klärschlamm-Mono-Verbrennungsanlagen aufgenommen [4]. Ausschlaggebend dafür waren die relativ hohen Konzentrationen von Phosphat (ca. 18 % P_2O_5) [5].

Die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphats in Düngern wird u.a. über die Zitronensäure-Löslichkeit (P_2O_5 -zitrl.) bestimmt. Schon für den im vergangenen Jahrhundert dominierenden P-Dünger Thomasmehl (P_2O_5 -zitrl. > 90 %) war dies ein entscheidendes Qualitätsmerkmal [6, 7]. Eigene Untersuchungen an zufällig ausgewählten Verbrennungaschen (P_2O_5 -zitrl. deutlich < 50 %) bestätigten diese Größenordnung nicht. Auch Filterstaub aus der Tiermehl-Monoverbrennung wies Zitronensäurelöslichkeiten von nur 47 % auf [8].

Aus den organischen / anorganischen Schadstoffbelastungen und aus den geringeren Zitronensäurelöslichkeiten, respektive Pflanzenverfügbarkeiten, resultieren bei Einsatz der •Sekundär-Rohstoffe• Klärschlamm, Tiermehl und ihren Mono-Verbrennungs-Aschen für die P-Düngung ökologische Probleme durch Schwermetallanreicherung bzw. •deponierung im Boden und durch Eutrophierung von Gewässern. Dies stellt darüber hinaus eine ausschließlich stoffliche Verwertungen ohne Nutzung des in den Abfällen enthaltenen Energie-Potentials dar.

Die Mitverbrennung in Kohlekraft- und Zementwerken oder Müllverbrennungsanlagen ist zwar eine energetische Verwertung, aber es werden neben den organischen Schadstoffen i.d.R. auch alle Nährstoffe vernichtet. Zusätzlich erfolgt eine Verdünnung zu extrem niedrigen Phosphat-Gehalten in den Aschen, die damit für das P-Recycling uninteressant werden.

Nur durch Monoverbrennung entsteht eine verwertbare Asche mit einem für das P-Recycling interessanten Phosphat-Gehalt, wobei aber hier mit einer Konzentrationserhöhung von Schwermetallen zu rechnen ist. Die Aschen weisen zudem eine Zitronensäurelöslichkeit P_2O_5 -zitrl. < 50 %, also eine geringe Pflanzenverfügbarkeit auf.

Durch das Wachstum der Weltbevölkerung, welches bis 2025 ein Rückgang der Ackerfläche auf 0,08 ha/Kopf prognostiziert (Tafel 2_1), ergeben sich weitere Aspekte für die Bedeutung des P-Recyclings aus Abfällen.

Verstärkt wird diese Entwicklung durch die steigende Konkurrenz der Energieproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen.

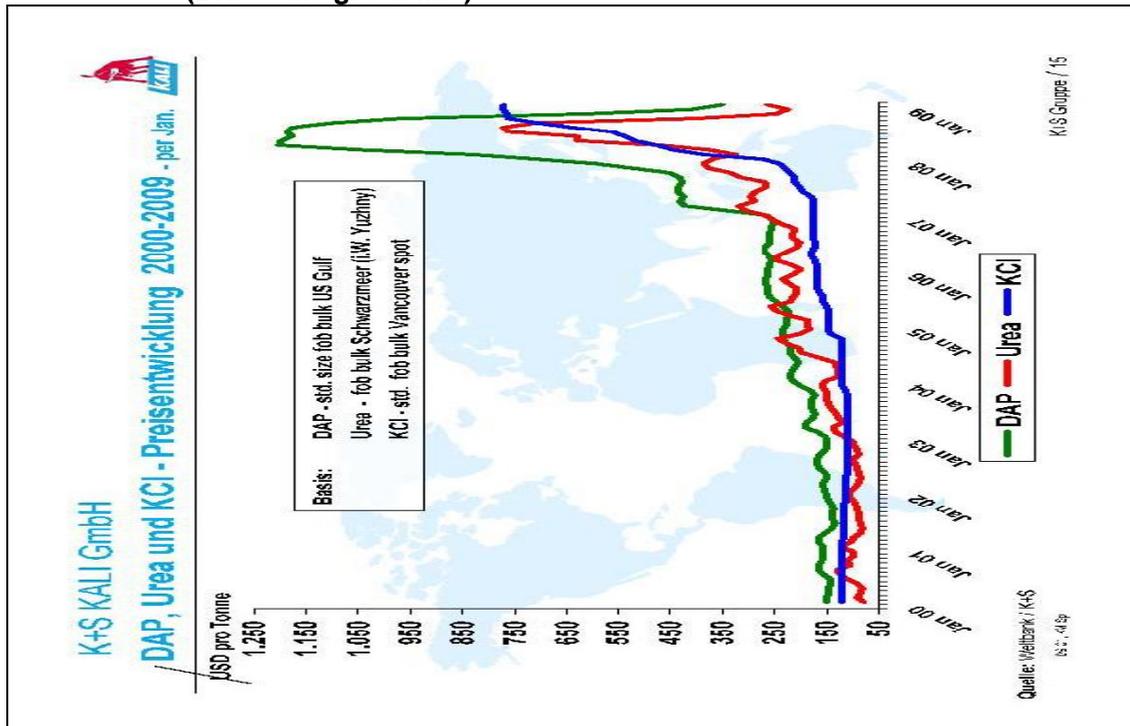
Tafel 2_1 Prognose Bevölkerung - Ackerfläche [9]

Region	Bevölkerung (Mrd.) 1975	Bevölkerung (Mrd.) 2025	Ackerfläche (ha / Kopf) 1975	Ackerfläche (ha / Kopf) 2025
Welt	ca. 4,2	ca. 7,8	ca. 0,32	ca. 0,17
Asien	ca. 2,3	ca. 5,2	ca. 0,18	ca. 0,08

In den USA werden heute bereits 20 • 25 % der Ackerfläche für diese Art Energieproduktion genutzt. In Brasilien wurde in weniger als 4 Jahren 300.000 ha ursprüngliches Farmland in Zuckerrohr-Plantagen für die Ethanolproduktion umgewandelt. Gleichzeitig verdreifachten sich die Lebensmittelpreise. Darüber hinaus verschärft sich die Situation weiter durch den Trend des Wechsels von stärke- zu proteinbasierter Nahrung bei steigendem Einkommen der Bevölkerung mit steigendem BIP in Entwicklungs- und Schwellenländern. Dieser Entwicklung kann nur durch eine Intensivierung der landwirtschaftlichen Produktion begegnet werden, die zwangsläufig zu einem erhöhten Einsatz an Düngemitteln führen muss. Folgerichtig wird eine Steigerung des weltweiten Nährstoffverbrauches (N, P₂O₅, K₂O) von etwa 135 Mio. t (2000) auf ca. 185 Mio. t (2011) prognostiziert.

Berücksichtigt man die vgl. kontinuierliche Preisentwicklung von Di-Ammonium-Phosphat (DAP) zwischen 2000 und 2007 von ca. 150 US\$/t auf ca. 260 US\$/t [43], kann für die nächsten Jahre auch bei Vernachlässigung der 2008 weltweit spekulativ verursachten Preiserhöhungen durchaus von weiteren jährlichen Preissteigerungen ausgegangen werden. Die absolute Höhe ist jedoch derzeit nicht sicher abschätzbar.

Bild 2_1 Price trend for 2000 – 2009 for Di-Ammonium-Phosphate [43] (DAP – the green line)



Ökonomisch ist vor diesem Hintergrund und unter Berücksichtigung der Gesetzgebung zum verantwortungsbewussten Umgang mit heizwert- und wertstoffreichen Abfällen das P-Recycling durch gleichzeitige stoffliche und energetische Verwertung relevanter Abfälle zu favorisieren.

3. Aufkommen

3.1 Klärschlamm

Deutschland	ca. 8,8	Mio. t/a Nassschlamm (ca. 2,2 Mio. t/a TS)
EU (einschl. Deutschland)	ca. 35	Mio. t/a Nassschlamm (ca. 8,9 Mio. t/a TS)
P ₂ O ₅ -Potential	bis zu 8	% in TS
energetisches Potential	9 • 11	MJ/kg (abhängig vom Trocknungsgrad)

In Deutschland werden gegenwärtig 29 % auf landwirtschaftliche Nutzflächen verbracht, 49 % verbrannt und 22 % im Landbau und anderweitig verwertet. Das Deponieren ist seit 2005 verboten.

Die mineralischen Bestandteile des Klärschlammes werden von der Konditionierung für die nachfolgende Entwässerung beeinflusst. Dominierend ist die chemische Konditionierung, die bei ca. 67 % der deutschen Kläranlagen mit Fe-Salzen durchgeführt wird [16]. Alternativ werden Al-Salze eingesetzt. Mit beiden Verfahren werden hohe P-Fällungsraten erreicht. Gleichzeitig wird die Geruchsbelästigung durch H₂S erfolgreich bekämpft.

Umfangreiche Pflanzversuche zeigten aber, dass Fe-Phosphat bei der Düngung als P-Quelle versagt [17]. Die P-Fällung mit Fe- und Al-Salzen ist somit als Ursache für die geringen Löslichkeiten des in den meisten Klärschlämmen enthaltenen Phosphats anzusehen. Erhöhte Klärschlammgaben in der Landwirtschaft verbieten sich jedoch, da gleichzeitig größere mineralische und organische Schadstoffmengen ausgebracht würden.

3.2 Klärschlammmasche

Mit bis zu 20 % P₂O₅ ist die Asche aus Monoverbrennungs-Anlagen ein besonders interessanter Rohstoff für das P-Recycling.

2004 wurden in Deutschland mehr als 480 kt Klärschlamm (TS) in Monoverbrennungs-Anlagen verwertet. Inzwischen sind weitere Anlagen in Betrieb genommen worden, so dass der für das P-Recycling interessante Asche-Anfall auf etwa 300 kt/a geschätzt werden kann.

Klärschlammmasche wird durch Verbrennung von kommunalen Klärschlämmen erzeugt. Da einerseits in der AbfklärV wie auch in den Novellen 2006 / 2007 keine Grenzwerte zu den Phosphatlöslichkeiten angegeben sind, andererseits aber durch die Verbrennung der organischen Bestandteile die anorganischen Anteile (Schwermetallgehalte) über die festgelegten Grenzwerte der AbfklärV erhöht werden können, ist eine objektive Bewertung für den landwirtschaftlichen Einsatz schwierig.

Etwa 76 % der deutschen Kläranlagen erzeugen einen sog. „ausgefauten“ Klärschlamm [16]. Sein organischer Anteil entspricht in etwa dem Glühverlust der Trockensubstanz. Abhängig vom Ausfaltungsgrad ergeben sich Anteile zwischen 40 und 50 % [18].

Unter der Voraussetzung der vollständigen Zerstörung aller organischen Stoffe durch Verbrennung können sich die mineralischen Anteile incl. Schwermetalle bei gering ausgefautem Schlamm somit mehr als verdoppeln. Hieraus resultiert ein Qualitätsverlust durch höhere Schwermetall-Gehalte (Beispiel Tafel 3_1).

Quecksilber bildet deshalb eine Ausnahme, weil es als besonders niedrig siedendes Element auch an anderer Stelle der jeweiligen Abgasreinigung, beispielsweise mit Aktivkohle, abgeschieden werden kann.

Tafel 3_1 Klärschlamm-Verbrennung [44]

		Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn
KS-Eintrag	mg/kg TS	95	1,4	47	848	23	0,9	800
KS-Asche	mg/kg Asche	270	3,7	87	2000	62	0,2	1900

3.3 Tiermehl

In Deutschland fielen 2005 aus der Verarbeitung tierischer Nebenprodukte ca. 349 kt Tiermehl mit 3,1 % P und 220 kt Fleischknochenmehl mit 6,1 % P an.

Auf dem europäischen Markt wurden 2001 ca. 2,5 Mio. t/a Tier- und Knochenmehl erzeugt.

3.4 Tiermehlasche

Beispiel für eine Monoverbrennungsanlage ist die SARIA Bio-Industries, die in Lünen europaweit erstmalig eine kombinierte Tiermehl- und Fleischbrennerei betreibt. Der Asche-Anfall beträgt ca. 25 kt/a.

4. Metallurgisches Phosphorrecycling

Das erstmals Ende 2002 konzipierte **Mephrec**•Verfahren (**Metallurgisches Phosphorrecycling**) erlaubt unter den reduzierenden Bedingungen im Schachtofen (Schacht-Schmelz-Vergaser) die gleichzeitige stoffliche und energetische Verwertung von P-haltigen Abfällen (Klärschlamm).

Verfahrensspezifisch werden ein Vorprodukt für oder ein hochwertiger Phosphor-Dünger direkt erzeugt, alle organischen Schadstoffe im Abfall sicher zerstört und der Schwermetallgehalt in der Schlacke minimiert. Das einstufige Verfahren hat eine hohe Flexibilität bezüglich der verarbeitbaren Anteile von mineralischen und heizwertreichen Fraktionen. Es wird gleichzeitig neben der metallischen Schmelze und Schlacke prozessintern ein CO-reiches Brenngas erzeugt. Herzstück der Gesamttechnologie ist der mit Koks betriebene Sauerstoff-Schacht-Ofen.

4.1. Bewertungsmethodik

Die Klärschlamm-Düngung wird oft als einfachste und wirtschaftliche Form des P-Recyclings betrachtet, da die einem (deutschen) Klärwerk entstehenden Entsorgungskosten mit 25 - 45 •/t (25 % TS) relativ gering sind [10] und der Landwirt eine kostenlose P-, N- und Humus-Düngung erhält.

Das mineralische und organische Schadstoffpotential in für die Düngung zugelassenen Klärschlämmen wird allerdings seit 1992 durch die Klärschlammverordnung begrenzt. Zwischenzeitlich sah der Entwurf einer neuen AbfKlärV, allerdings kontrovers diskutierte, strengere Grenzwerte vor. Befürchtet wurde, dass etwa 43 - 50 % der heute noch landwirtschaftlich genutzten Klärschlämme diesen Anforderungen nicht mehr entsprechen könnten und zu höheren Kosten anderweitig entsorgt werden müssten [11, 12, 13, 14]. Die 2006 vorgestellte Novelle [15] wurde nochmals überarbeitet und als Novelle 2007 [16] vorgelegt. Angaben zu U und TI fehlen.

Tafel 4_1 Zulässige Schwermetallgehalte im Klärschlamm gem. AbfKlärV 1992 und Novellen 2006/2007

	Pb mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Ni mg/kg	Hg mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg
Geltende AbfKlärV 1992	900	10	900	800	200	8	2.500	2.500
Vorschlag Novelle 2006	100	2	80	(600)	60	1,4	(1.500)	
Novelle AbfKlärV 2007	120	2,5	100	700	60	1,6	1.500	1.500

4.2 Schutzrechtssituation

Tafel 4_2 Schutzrechtsanmeldungen

Aktenzeichen	AT	ET	Kurzbezeichnung
DE 102 17 956	18.07.02	17.04.08	Verfahren zur P-Rückgewinnung
DE 102 24 077	31.05.02	07.07.05	Klärschlammverwertung
DE 203 10 018	28.06.03	09.10.03	Klärschlammformling
DE 10 2007 014 906	29.03.07		Kalkphosphatdüngemittel und Verfahren zur Erzeugung eines Vorproduktes
DE 10 2007 048 133	05.10.07		Schwermetallarmes Kalkphosphatdüngemittel und Verfahren zur Erzeugung
DE 10 2008 045 289	02.09.08		Metallurgisches Verfahren zur gleichzeitigen energetischen und stofflichen Verwertung von Abfällen
DE 30 2008 034 338.9	27.05.08	21.11.08	Wort-/Bildmarke •Mephrec•

Zur Sicherung des künftigen Marktsegmentes **Metallurgisches Phosphor-Recycling aus Klärschlämmen und Filterstäuben** wurde und wird eine aktive Schutzrechtsarbeit beim DPMA betrieben (Tafel 4_2). Die Erteilung von Schutzrechten ist unmittelbarer Maßstab für die Innovationshöhe des verfahrens-technischen Know-how.

4.3 Stand der Technik

In Tafel 4_3 werden Recycling-/ Entsorgungsverfahren betrachtet, die auf dem Markt sind oder von denen 2009 / 2010 Marktwirksamkeit erwartet wird [42].

Nicht berücksichtigt ist das 2006 in Vlissingen, NL, entwickelte Thermfoss-Verfahren (Klärschlamm - Monoverbrennung + Asche-Aufschluss zur P-Gewinnung für die Weiterverarbeitung zu Pharmaka, Waschmitteln, Futtermitteln u.a.) [22], da nur ein Bruchteil aller Klärschlämme (Fe-arme Schlämme mit Fe/P <0,2) für dieses Verfahren geeignet ist.

Das ULOPHOS-Verfahren [23, 42] wurde für den Einsatz von Tiermehl entwickelt. Es ist als Beispiel der gleichzeitigen Nutzung des stofflichen und energetischen Potentials (Hu - 18 MJ/kg) von P-haltigen Abfallstoffen (7 - 14 % P₂O₅) zu berücksichtigen.

Die dargestellten Verfahren arbeiten mit unterschiedlichen Techniken.

- Nasschemisch (**Seaborne, Ostara**)
zur Fällung bzw. Kristallisation von Phosphaten aus Schlammwasser bei Normaltemperatur
- Metallurgisch (**AshDec, ULOPHOS, Mephrec**)
mit aufbereiteten festen Einsatzstoffen bei hohen Temperaturen in bekannten, aber anlagen- und verfahrenstechnisch modifizierten Aggregaten (Drehrohrofen, Schachtofen)

Die Verfahren haben entsprechend ihren Durchsatzleistungen ihre Eignung in großtechnischen Pilotanlagen nachgewiesen.

Eine gesicherte Wirtschaftlichkeit kann aber erst aus dem Betrieb kommerzieller Anlagen erwartet werden, deren Planung bzw. Errichtung oder Inbetriebnahme in Tafel 4_4 zusammengefasst wurden.

Die im Klärschlamm und Tiermehl neben dem Phosphor enthaltenen stofflichen und energetischen Potentiale werden unterschiedlich genutzt.

- Humus aus Klärschlamm wird mit keinem der betrachteten Verfahren zurück gewonnenen.
- Der N-Gehalt des Klärschlammes wird allein mit dem modifizierten Seaborne-Verfahren genutzt (Tafel 4_5) [19]. Über eine Biogas-Erzeugung kann auch energetisches Klärschlamm-Potential genutzt werden. Die aufwendige und komplizierte Verfahrenstechnik trägt verglichen mit den Wettbewerbern dem Recycling-Gedanken somit am ehesten Rechnung, ist allerdings auf den Standort von Kläranlagen fixiert.

Das energetischen Potential des Klärschlammes wird bei 4 der 5 genannten Verfahren genutzt.

Ausnahme ist das Ostara-Verfahren [42], das für den Einsatz von Schlammwasser entwickelt wurde. Seine Anwendung ist damit auf den Standort von Kläranlagen fixiert.

Beim einstufigen AshDec-Verfahren [20, 21, 42] wird das energetische Potential in der vorgelagerten Monoverbrennungs-Anlage genutzt, die sich deshalb auch als Vorzugsstandort für AshDec-Anlagen eignet.

Tafel 4_3 Gegenwärtig bekannte technische Anlagen zum P-Recycling

P-Recycling-Verfahren	Seaborne (modifiziert)	Ostara	SUSAN /AshDec	ULOPHOS	Mephrec
Standorte	Gifhorn, Deutschland Niedersachsen	Edmonton Kanada Alberta	Leoben, Österreich	Unterloquitz, Deutschland Thüringen	Freiberg, Deutschland Sachsen
Inbetriebnahme Demo-Anlage	Okt. 2007	Mai 2007	Juni 2008	2004	2004 ¹⁾
Input	Fett/ Klärschlamm- Gärs substrat	Schlammwasser	Klärschlamm- Monoverbrennungs- Asche	Tiermehl	Klärschlamm u.a. P-haltige Abfälle ²⁾
Zustand	wässrig	wässrig	pelletiert	pulvrig	brikettiert
Verfahren / Prinzip	Säureaufschluss chem. Fällung zu MAP	MAP- Kristallisation	Chlorierende Röstung Gleichstrom	Verbrennung Gleichstrom	Schmelz- Vergasung Gegenstrom
	Normal- Temperatur	Normal- Temperatur	950-1000°C	>1000°C	1450-2000°C
Reaktor(en)	24 Edelstahl- behälter + 7 Kunststoff- behälter	1 Kristallisations- Reaktor	Drehrohrofen	Drehrohrofen	Schachtofen
Throughput	120 m ³ /d	500 m ³ /d	7 t/d	100 kg/h	300 kg/h
Throughput m ³ /h bzw. t/h	5 m ³ /h	21 m ³ /h	300 kg/h	100 kg/h	300 kg/h
Betriebsweise	kontinuierlich	kontinuierlich	kontinuierlich	diskontinuierlich	diskontinuierlich
Output	3,1 t/d NP- u. N- Dünger + 4500 m ³ /d Biogas	500 kg/d MAP-Dünger Crystal GreenTM	P-Dünger bzw. P-Vorprodukt für P- und NP-Dünger	P-Dünger bzw. P-Vorprodukt für P- und NP- Dünger	P-Dünger bzw. P-Vorprodukt für P- und NP- Dünger
Investition in die Pilotanlage	3,7 ³⁾ von 8,6Mio •	k.A.	k.A.	0,135 Mio •	k.A.
Förderung	4 Mio •	k.A.	k.A.	k.A.	0,124 Mio •

¹⁾ Anlage in Betrieb seit 1992 zur Schmelzvergasung von Abfallmaterialien

²⁾ Klärschlamm, Tiermehl sowie Aschen aus der Monoverbrennung dieser Stoffe

³⁾ 3,7 Mio • für die eigentliche Verfahrenstechnik

Die Nutzung des stofflichen und des energetischen Potentials der Einsatzstoffe in einer einzigen Prozess-Stufe wird nur mit ULOPHOS [23] und bei Mephrec erreicht.

Hier kommen die aus metallurgischen Anlagen vorhandenen Erfahrungen der Abhitzeverwertung zum Tragen.

Der Betrieb von Drehrohrofen zur Zement- und zur Blähschiefer-Erzeugung kann auf jahrzehntelange Betriebserfahrungen verweisen, ebenso der Betrieb von Kupolöfen zur Erzeugung von Mineral- und Steinwolle. Die Nutzung bekannter metallurgischer Anlagen zum P-Recycling, zutreffend auch auf AshDec, hat den Vorteil, dass auf bewährte Basis-Technologien zurückgegriffen wird. Der eigentliche Recycling-Prozess profitiert davon durch höhere Betriebssicherheit.

Mephrec unterscheidet sich darüber hinaus noch von den anderen Verfahren, dass es die unterschiedlichsten festen, staubförmigen oder pastösen P-haltigen Abfallstoffe verarbeiten kann und somit auch flexibel in der Standortwahl ist.

Somit steht erstmals eine universell einsetzbare Technik zum P-Recycling zur Verfügung.

Tafel 4_4 Geplante kommerzielle Anlagen zum P-Recycling

P-Recycling-Verfahren	Seaborne (modifiziert)	Ostara	SUSAN / AshDec	ULOPHOS	Mephrec
Standort	k.A.	Portland, Oregon/USA	Altenstadt Bayern	Unterloquitz Thüringen	Projekt
geplante Inbetriebnahme	k.A.	Mai 2009	IV/ 2009	2009/10	2009/10
Input		Schlammwasser	KS-Monoverbrennungs Asche	Tiermehl	50% KS TS 50%Tiermehl oder Beispiel mit Verbr.-Asche?
Throughput		k.A.	20.000 t/a Pellets	30.000 t/a	30.000 t/a Briketts
Output			k.A.	1.500 t/a Phosphor + 2,8 MWelt	7.000 t/a P2O5-Schlacke + 2,4 MWelt
Investition			k.A.	7,5 Mio •	k.A.
Fördermittel				2,2 Mio •	
Markt-Einschätzung gem. Literaturquelle		400 Standorte in Nordamerika + 500 Standorte in Europa	10 Standorte in Deutschland	k.A.	10 bis 15 Standorte in Deutschland + Europa

Tafel 4_5 Nutzungsmöglichkeiten des stofflichen und energetischen Potentials

P-Recycling-Verfahren	Seaborne (modifiziert)	Ostara	SUSAN / AshDec	ULOPHOS	Mephrec
Input	• Fett/ Klärschlamm- Gärsubstrat	• Schlamm- wasser	• Klärschlamm-Asche	• Tiermehl	•••• Klärschlamm Tiermehl Klärschlamm-Asche Tiermehl-Asche
P-Gehalt	ja	ja	ja	ja	ja
N-Gehalt	ja				
Humus					
Energetisches Potential	ja		ja in der vorangegangenen Monoverbrennung	ja	ja
Mögliche Standorte für das P-Recycling	• Kläranlagen	• Kläranlagen	• Klärschlamm Monoverbrennungs- Anlagen	• Drehrohr- Anlagen	••• Kläranlagen, Klärschlamm- Monoverbrennungs- Anlagen, MVA s

Generell sind die Verfahren auf jeweils klar definierte Einsatzstoffe spezialisiert.

4.4 Verfahrensbeschreibung Mephrec

Bei diesem modifizierten metallurgischen Verfahren wird

- der ungetrocknete Klärschlamm (bis 80 % Wasser) allein oder in Mischung mit Tiermehl und/oder P₂O₅-haltigen Aschen zu Formlingen kompaktiert,

-
- unter reduzierenden Bedingungen bei Temperaturen bis zu 2000 °C einer Schmelzvergasung in einem Schachtofen unterzogen und
 - die flüssige Schlacke mit ca. 1450 °C abgestochen und im Wasserbad granuliert.
 - Hoch schmelzende Schwermetalle (z.B. Fe, Cu, Cr, Ni) werden Bestandteile einer getrennt abgestochenen Metalllegierung, die aus den in den Einsatzstoffen enthaltenen Metallen gebildet wird und als Schwermetallsenke fungiert,
 - niedrig schmelzende Metalle (z.B. Zink, Cd, Hg) verdampfen und werden in der Gasreinigung abgeschieden.
 - Die restlichen in der Schlacke verbleibenden Metalle oder Metalloxide sind in die glasig erstarrte Schlackenmatrix eingebunden.
 - Mit den Abfallstoffen eingebrachte organische Schadstoffe werden durch das reduzierende Schmelzen bei Temperaturen bis zu 2000 °C sicher vollständig zerstört und
 - abhängig von den Einsatzstoffen entsteht zusätzlich und gleichzeitig in einem Prozessschritt ein heizwertreiches Ofengas, welches zur energetischen Verwertung genutzt werden kann.

Verfahrensspezifisch wird also reduzierend eine Schlacke geschmolzen, die ein Vorprodukt für ein Phosphor-Düngemittel darstellt bzw. nach einer mechanischen Aufbereitung direkt für die Düngung nutzbar ist. Sie ist arm an Schwermetallen, frei von organischen Schadstoffen und durch eine hohe Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors charakterisiert.

Somit ist sie dem so genannten •Thomasmehl•, einem aus Thomas-Stahlwerksschlacke in der Stahlmetallurgie hergestellten Phosphor-Düngemittel, welches bis in den 1960ern Jahren (Absatz in Deutschland ca. 2 -3 Mio. t/a) langjährig in der Landwirtschaft eingesetzt wurde, vergleichbar.

Die gleichzeitige stoffliche und energetische Verwertung von P-haltigen Abfällen ist ein wesentliches Alleinstellungsmerkmal des Mephrec-Verfahrens und zugleich gute Voraussetzung für die Wirtschaftlichkeit.

Erstmalig besteht die Möglichkeit, sowohl das in P-haltigen Abfällen enthaltene Energie-Potential als auch im gleichen Prozessschritt das Wertstoffpotential zu nutzen.

Die schwerlöslichen Phosphat-Verbindungen im Klärschlamm, Tiermehl oder in Monoverbrennungsaschen werden dabei in eine Bindungsform überführt, die eine hohe Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors gewährleistet.

Die niedrigen Schwermetall-Gehalte in der erzeugten Schlacke, niedriger als die nach AbfKlärV zulässigen Gehalte für die Klärschlamm-Düngung, sind ein weiterer Vorteil. Weiter sind extrem niedrige Uran- und Cadmium-Gehalte zu verzeichnen.

Dies ist ein beachtlicher Vorteil gegenüber mineralischen P-Düngern, die auf der Basis von importierten Rohphosphaten hergestellt werden, deren Lagerstätten mit Schwermetallen angereichert sind (Cd: magmatisch 0,1 • 10 mg/kg P₂O₅, sedimentär 7 • 375 mg/kg P₂O₅; U-Werte werden nicht publiziert) [24]. Mineralische P-Dünger besitzen deshalb höhere Cd- und U-Gehalte.

5. Basis für Versuche

5.1 Versuchsanlage

Die Versuche zum Mephrec-Verfahren erfolgten am speziell um- und ausgerüsteten Kupolofen des Technikums der TU Bergakademie Freiberg (KKA). Die KKA wird seit 1992 für Versuche zur Schacht-Schmelz-Vergasung von Abfällen genutzt. Zwischen 1997 und 2001 wurden auf dieser

Basis zwei Pilotanlagen zur Schacht-Schmelz-Vergasung von Altholz und Kommunalabfall (1,5 t/h) errichtet und mit Erfolg betrieben.

Bild 5_1 Kleinkupolofenanlage (KKA)



Ansicht mit Gattierungsbühne, Kreislaufgasleitung, Injektor und Abstichrinne

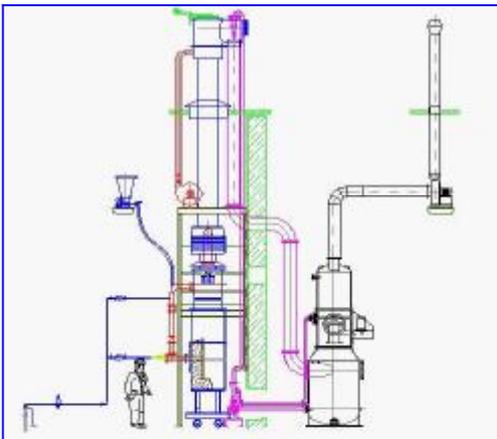
<u>Ofenparameter</u>	
Lichte Weite Ofenschacht	400 mm
Ofenschacht	feuerfest zugestellt
Schütthöhe	ca. 2000 mm
Sauerstoff - Injektor	1 Stück
SL ¹⁾ Fe _{liquid}	ca. 450 kg/h
SL ¹⁾ Klärschlamm Brikett	ca. 300 kg/h
Heißwindtemperatur	ca. 350 °C
Effektive Schmelzzeit	ca. 2 • 3 h

¹⁾ Schmelzleistung

<u>Betrieb zum</u>	
Schlackeschmelzen	möglich
Gusseisenschmelzen	möglich

<u>Betriebsarten mit</u>	
Kreislaufgasbetrieb	möglich
Sauerstoff	möglich
Sauerstoff + Luft	möglich
Luft	möglich
Staubinjektion	möglich
Erdgasbrenner	möglich

Bild 5_2 Kleinkupolofenanlage (KKA)



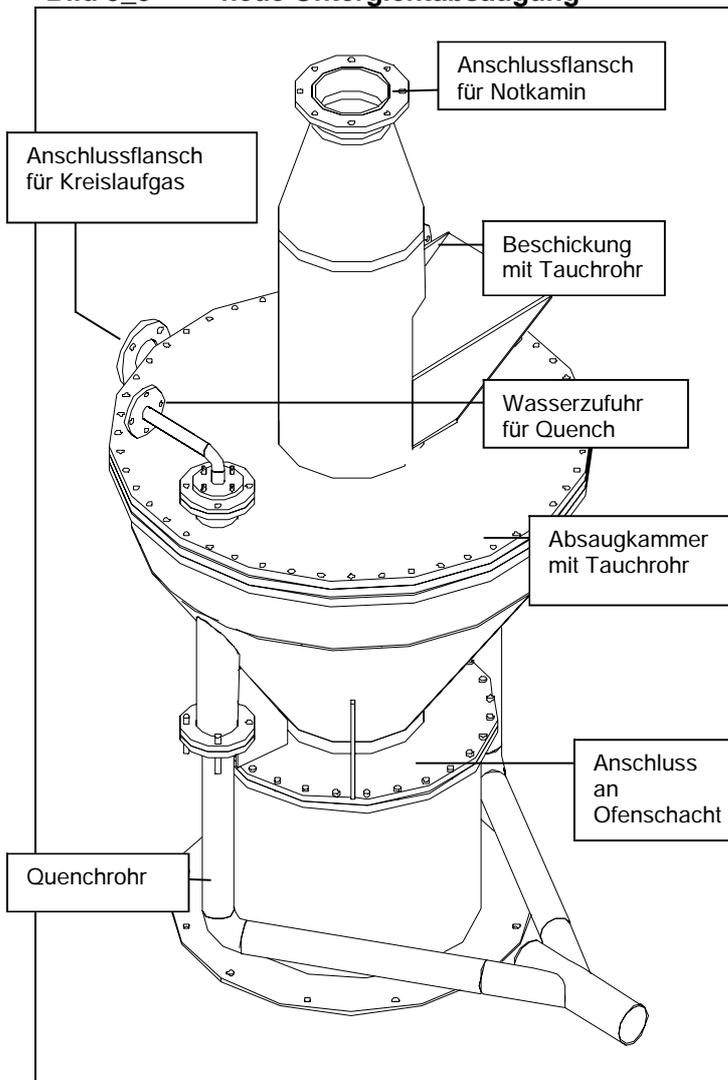
Bei Normbetrieb (Schmelzen von Gusseisen) wird das entstehende Ofengas oberhalb der Beschickungsebene im Rekuperator nachverbrannt, mit einem Wasserstrahlquench gekühlt und abgesaugt, dann einem Rotationswäscher zugeführt und ausgetragen.

Die Versuche ergaben, dass diese Art von Gasbehandlung und Entstaubung für einen längerfristigen Versuchsbetrieb zur Schacht-Schmelz-Vergasung von den teilweise stark staubenden Formlingen aus P-haltigen Abfällen nicht ausreicht.

Für einen ungehindert längerfristigen Versuchsbetrieb sind Ergänzungen bzw. Umrüstungen der derzeitigen Anlagentechnik für die

Absaugung der im Ofenschacht entstehenden Prozessgase und der Entstaubung des Gichtgases notwendig. Das Prozessgas wird dann mittels der in die Untergichtabsaugung integrierten wassergekühlten Wasserstrahlquenze auf Temperaturen kleiner der Kondensationstemperaturen der gasförmigen Schadstoffe gekühlt. Danach erfolgt eine Staubgrobabscheidung im vorhandenen Rotationswäscher mit Tropfenabscheider. Das Gas wird in einer Nacherwärmung auf Temperaturen größer dem Taupunkt (max. auf Filtereingangstemperatur) erwärmt und in einem nachfolgenden Patronenfilter entstaubt. Nachfolgend wird es zur Nachverbrennung und Heißwinderzeugung in den Rekuperator geführt und dann vollständig ausgebrannt an die Atmosphäre abgegeben. Der Einsatz eines Aktivkoksfilters ist alternativ vorgesehen.

Bild 5_3 neue Untergichtabsaugung



Der Wasserstrahlquench ist in die sich konisch nach unten verjüngenden Absaugkammer integriert, die mit dem von der Beschickung ausgehenden, sich konisch nach unten öffnenden und bis in die Absaugkammer ragenden Tauchrohr einen Absaugring bildet. Das Wasser-Ofengas-Gemisch wird über das Quenchrohr in den Rotationswäscher (nicht dargestellt) geführt. An der Absaugkammer ist ein Anschlussflansch für die bis zum Sauerstoff-Injektor führende Kreislaufgasleitung mit Klappe, Kompensator und Volumenstrommessung angebracht. In diese Leitung binden eine Heißwindleitung und ein Stutzen für die Zuführung von Stäuben ein, so dass wahlweise mit Kreislaufgas oder Luft (kalt oder heiß) und/oder Staub gearbeitet werden kann. Oberhalb der Beschickung ist ein Flansch für den Notkamin angeordnet. Die KKA-Gesamtanlage soll mit Untergichtabsaugung, Nacherwärmung und Patronenfilter komplettiert werden.

Dazu wird der Unterofen der jetzigen KKA abgeflanscht, seitlich verschoben neu positioniert und für die Aufnahme der neuen Untergichtabsaugung genutzt. Eine Rohrleitung zur Abführung des Wasser-Ofengas-Gemisches wird mit der vorhandenen Rohrleitung für die bisherige Gichtgasabführung in den Rotationswäscher verbunden. Im Zuge der Rekonstruktionsmaßnahmen erfolgt zusätzlich eine Erweiterung der vorhandenen Ofenbühne. Außerhalb der Gießereihalle wird der hinter dem vorhandenen Rotationswäscher liegende Platz für das Gerüst für die Aufnahme der Nacherwärmung, der beiden geplanten Patronenfilter und als Standort für weitere Anlagentechnik, beispielsweise für den alternativ zu berücksichtigenden Aktivkoksfilter, genutzt.

5.2 Untersuchungsmethodik

Die Einsatzmaterialien wurden abhängig vom erwarteten Aufkommen und der Verfügbarkeit, der Analyse, relevanter genehmigungsrechtlicher Randbedingungen sowie von der Interessenlage potentieller Anwender ausgewählt. Es wurden Rezepturen erstellt, Formlinge hergestellt, in der KKA der Schacht-Schmelz-Vergasung unterzogen, die geschmolzenen Schlacken nass granuliert und repräsentative Proben für Untersuchungen gezogen.

Dem Stand der Technik entsprechend, derzeit sind elf Analysemethoden für die Bestimmung der P_2O_5 -Löslichkeit zugelassen, wurden im Vorfeld auf Basis von Vergleichen

Festlegungen zu Analysemethoden und -labors für eine objektive Bewertung der Schlacken getroffen. Diese Festlegungen wurden ständig überprüft.

Tafel 5_1 stellt die in die Untersuchungen eingebundenen Institute und Unternehmen dar.

Tafel 5_1 Nomenklatur Laboratorien / Partner

Kürzel	Labor / Partner
Labor A	Gewerbliches Institut für Fragen des Umweltschutzes, Saalfeld
Labor B	Wiss. - tech. Institut Dr. Löffler, Unterwellenborn
Labor C	Institut für Baustoffforschung FEhS, Duisburg
Labor D	Zentrallabor Leipzig, Leipzig
Labor E	Lehmann Maschinenbau GmbH, Pöhl
Labor F	Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Braunschweig
Labor G	TU Bergakademie Freiberg / Gießereitechnik, Freiberg

Mit der Analytik von Zement, Filteraschen und Klärschlamm wurde Labor A beauftragt.

Die Analysenmethodik (Tafel 5_2 bis 5_5) wurde durch das Kuratorium f. Technik u. Bauwesen i.d. Landwirtschaft (KTBL) als • den Anforderungen an eine Düngemittelbewertung entsprechen(d)

• •bewertet [25].

Tafel 5_2 Schlackekomponenten

	Norm	Detektion	Norm	Detektion	rel. Streuung
	Labor A		Labor C		
SiO₂ %	DIN 51729-10 DIN 51418-2	RFA	DIN EN ISO 12677	RFA	< 3%
Al₂O₃ %	DIN 51729-10 DIN 51418-2	RFA	DIN EN ISO 12677	RFA	< 3%
CaO %	DIN 51729-10 DIN 51418-2	RFA	DIN EN ISO 12677	RFA	< 3%
MgO %	DIN 51729-10 DIN 51418-2	RFA	DIN EN ISO 12677	RFA	< 3%
FeO %			Handbuch Eisenhüttelabor Bd. 1A		< 5%
Fe₂O₃ %	51729-10 51418-2	RFA	Handbuch Eisenhüttelabor Bd. 1A		< 5%
Fe met.			Handbuch Eisenhüttelabor Bd. 1A		< 5%
P₂O₅ %	ISO 11047 EN ISO 11885	ICP	VDLUFA MB II. 1, 4.1.6.2		< 1 %
ZnO %	DIN 51729-10 DIN 51418-2	RFA			
PbO %	51729-10 51418-2	RFA			

Tafel 5_3 Glühverlust

	Norm	Detektion	Norm	Detektion	Rel. Streuung
	Labor A		Labor C		
Glühverlust bei 1.000 °C %	Hausverfahren	gravimetrisch	Berechnung Hausmethode		< 3%

Tafel 5_4a Schwermetalle

	Norm	Detektion	Norm	Detektion	rel. Streuung
	Labor A		Labor C		
Pb mg/kg TS		RFA	EN ISO 11885 (1998-04)	ICP-OES	< 3%
Cd mg/kg TS	ISO 11466	AAS Flamme	EN ISO 11885 (1998-04)	ICP-OES	< 3%
Cr mg/kg TS	ISO 11466	AAS Flamme	EN ISO 11885 (1998-04)	ICP-OES	< 3%

Tafel 5_4b Schwermetalle

Cu mg/kg TS	ISO 11466	AAS Flamme	EN ISO 11885 (1998-04)	ICP-OES	< 3%
Ni mg/kg TS	ISO 11466	AAS Flamme	EN ISO 11885 (1998-04)	ICP-OES	< 3%
Hg mg/kg TS	ISO 11466	AAS Hydrid	EN 12338		< 5%
Zn mg/kg TS			EN ISO 11885 (1998-04)	ICP-OES	< 3%
As mg/kg TS	ISO 11969	AAS Hvdrid	EN ISO 11885 (1998-04)	ICP-OES	< 3%
U mg/kg TS	ISO 11466	ICP	EN ISO 11885 (1998-04)	ICP-OES	< 3%
Tl mg/kg TS			AAS-Fumace DIN 38406 (1998-07)		

Tafel 5_5 Phosphor – P₂O₅

		Norm	Detektion	Norm	rel. Streuung
		Labor A		Labor C	
Zitronensäurelösliches P ₂ O ₅	mg/kgTS	VDLUFA 4.3.1	ICP	VDLUFA MB II. 1,4.1.6.2	< 1%
P (im CAL-Extrakt) als P ₂ O ₅	mg/kgTS	VDLUFA 1991 Bd. I A 8.2.1	ICP	VDLUFA MB II. 1,4.1.6.2	< 1%
P (im CAL-Extrakt)	mg/kgTS	VDLUFA 1991	ICP		

Labor C ist nach DIN EN ISO EN/IEC 17025:2005 akkreditiert und wurde mit der Analytik der erzeugten Schlacken beauftragt [26].

Für die Bewertung der Messergebnisse und einen qualitativen Vergleich wurden neben der AbfklärV 1992 auch entsprechende Werte des als Maßstab fungierenden P-Düngers

•Thomasmehl•herangezogen. In Abstimmung mit der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Institut für Pflanzennahrung und Bodenkunde, Braunschweig wurde festgelegt, die P-Löslichkeit mit 2%-iger Zitronensäure (P₂O₅-ctrsl.) zu bestimmen.

5.3 Vergleichsuntersuchungen

5.3.1 P₂O₅-ctrsl.

Zunächst wurden die Laboratorien A, B und C mit Vergleichsanalysen an der Schlacke des zuerst realisierten Versuchs II, Serie 1, beauftragt. Die Analyseergebnisse zeigten große Unterschiede (Tafel 5_6, 5_7).

Tafel 5_6 P₂O₅-Gehalte der granulierten Schlacke

	P ₂ O ₅ -ges. [Masse-%]	Methode	P ₂ O ₅ -zitrsl. [Masse-%]	Methode	P ₂ O ₅ -zitrsl. [% von P ₂ O ₅ -ges.]
Labor A	4,63	DIN 51729-10 51418-2/RFA	0,19	VDLUFA 4.1.3 (1995) ICP	4,1
Labor B	8,6	VDLUFA II.1 A. 4.1.3+4.2.3	6,1	VDLUFA II.1 A. 4.1.1.1+4.2.3	70,9
Labor B	8,4	Haus-Methode Thomasmehl	5,5	Haus-Methode Thomasmehl	65,5
Labor C	10,49	VDLUFA Methode 4.1.6.2	9,49	VDLUFA Methode 4.1.6.2	90,5

Die ebenfalls erheblichen Unterschiede bei P₂O₅-zitrsl. [% von P₂O₅-ges.] zwischen dem im Wasserbad abgeschreckten, also schnell abgekühlten Schlackegranulat (Tafel 5_6) und den demgegenüber großvolumigen und an Luft kompakt, also vergleichsweise langsam erstarrten Löffelproben (Tafel 5_7) weisen auf den Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeiten auf die Ausbildung der P₂O₅-Verbindungen und ihre Zitronensäurelöslichkeit (Pflanzenverfügbarkeit) hin.

Das Gefüge der granulierten Schlacke zeigt einen hohen amorphen Anteil, was auf die rasche Abkühlung im Wasserbad zurückzuführen ist. Folge der sehr kurzen Verweilzeit im Herd der KKA und langsamer Abkühlung ist der sehr inhomogene Aufbau der Löffelprobe (bspw. Bildung von Dicalciumsilicat [27]).

Für die Bewertung werden deshalb nur Analysen der granulierten Schlacken verwendet.

Tafel 5_7 P₂O₅-Gehalte der Löffelprobe

	P ₂ O ₅ -ges. Masse-%	Methode	P ₂ O ₅ -zitrsl. Masse-%	Methode	P ₂ O ₅ -zitrsl. % von P ₂ O ₅ -ges.
Labor A	4,3	DIN 51729-10 51418-2/RFA	0,472	VDLUFA 4.1.3 (1995) ICP	11,0
Labor B	9,1	VDLUFA II.1 Abschn.4.1.1.1	6,1	VDLUFA II.1 A. 4.1.1.1+4.2.3	67,0
Labor B	10,0	Haus-Methode Thomasmehl	5,4	Haus-Methode Thomasmehl	54,0
Labor C	11,04	VDLUFA Methode 4.1.6.2	9,89	VDLUFA Methode 4.1.6.2	89,6

Der Unterschied zwischen nass granulierter Schlacke und Löffelprobe ist bei Labor C am geringsten. Auf Basis der vorgelegten Referenzen und Zertifikate wurden die Schlackenanalysen nachfolgend grundsätzlich an Labor C vergeben. Labor C besitzt langjährige Erfahrungen bei der Analyse von Eisenhüttenschlacken (Analysemethode nach VDLUFA 4.1.6.2).

5.3.2 Feuchte

Für die Kompaktierungsfähigkeit (Herstellung von Formlingen) ist die Feuchte in den Ausgangsmaterialien entscheidend. Sie beeinflusst darüber hinaus durch den Energieverbrauch zur Trocknung bzw. zum Verdampfen des Wassers der Formlinge beim Einsatz im Schacht-Schmelz-Vergaser das Schmelzergesamt.

An einer Referenzprobe (KS (N)) wurden die verwendeten Methoden zur Feuchtebestimmung miteinander verglichen (Tafel 5_8).

Tafel 5_8 Feuchte KS (N)

	KS (N) ¹⁾	KS (N) ²⁾	KS (N) ³⁾	Mittelwert KS (N)	Standardabweichung KS (N)
Feuchte	71,6 %	73,4 %	72,6 %	72,5 %	0,9 %

¹⁾ Labor A Trockensubstanz (TS) bei 105 °C

²⁾ Labor D Trockensubstanz (TS) durch Gefriertrocknung

³⁾ Labor D Trockensubstanz (TS) bei 130 °C, 1,5 h

Die Werte stimmen gut mit den durchschnittlichen Angaben der Aufkommensquelle überein, wonach von einem TS von 25 • 30 % ausgegangen werden kann.

Da die Konsistenz und Feuchte der entweder unverpackt, in Fässern oder in Big-Bag verpackt angelieferten und gelagerten Einsatzstoffe von den Lagerbedingungen und •zeiten abhängig ist, erfolgte unmittelbar vor der Mischungszusammenstellung vor Ort eine zeitnahe Bestimmung der Feuchte (Labor E) mit dem Feuchtebestimmer RH 120-3 der Fa. Kern & Sohn GmbH. Alternativ erfolgten die Untersuchungen durch Tempern bei 130 °C; 1,5 h.

6. Kompaktierung

Zwingende Voraussetzung für den Schachtofenprozess sind stückige Materialien.

Die Kompaktierung der gewählten Einsatzstoffmischungen sollte mit dem Ziel, aussagekräftige Schlussfolgerungen für den praktischen Betrieb zu gewinnen unter möglichst betriebsnahen Bedingungen durchgeführt werden.

Zur Vorbereitung der Herstellung der Versuchsmengen wurden im Vorfeld für ausgewählte Mischungsverhältnisse Hand- bzw. Vorversuche zum Kompaktierungs- und Aushärtungsverhalten vorgenommen.

Es wurden grundsätzlich die Bindervarianten mit Zement und mit Tiermehl (gleichzeitige stoffliche und energetische Verwertung) untersucht.

6.1 Serie 1 - (Mischungen I, II, III)

Als Bindemittel dient Zement, der unter Nutzung der im Klärschlamm vorhandenen Feuchte als Anmachwasser für eine hydraulische Bindung genutzt wird. Derartige Formlinge haben nach einer gewissen Auslagerungszeit eine ausreichende Thermofestigkeit, um in einem Schachtofen sicher eingesetzt / geschmolzen werden zu können. Der Einsatz von Zement führt einerseits zu einer relativen Verdünnung der P-haltigen und der heizwertreichen Bestandteile im Formling und ist durch die erforderlichen Aushärtzeiten technologisch nicht nur vorteilhaft. Das technisch-technologische Risiko bestand in der nicht sicher abschätzbaren Wirksamkeit der hydraulischen Bindung für die gewählten Abfallstoffe.

6.2 Serie 2 - (Mischung IV)

Zur technologischen und wirtschaftlichen Prozessoptimierung (gleichzeitige stoffliche und energetische Verwertung) wurde das Bindemittel Zement durch Tiermehl und durch die Feuchte kompensierende Zuschläge ersetzt. Das technisch-technologische Risiko bestand in der nicht sicher abschätzbaren Wirksamkeit des Tiermehls als Bindemittel und für die erforderliche Thermofestigkeit.

6.3 Kompaktierungsverfahren

Zementgebundene Formlinge sind sicher über die Prozessschritte •Mischungsherstellung• und •Ausformung / Verdichtung• durch Strang- oder Formpressverfahren analog zur Ziegelstein- oder Betonsteinherstellung herstellbar. Ihre Thermofestigkeit ist ausreichend hoch.

Klärschlamm-Formlinge ohne Zusatz von Bindemitteln werden durch Hochdruckpressverfahren produziert. Aussagen zur Thermofestigkeit sind dafür nicht verfügbar [28].

Qualitätskriterium für die Formlinge ist ihr Verhalten beim prozessspezifischen Absinken im Schacht-Schmelz-Vergaser (KKA) über ein Temperaturgefälle von Umgebungstemperatur bis ca. 2000 °C. Ein vorzeitiger Zerfall < 1500 °C ist dann wahrscheinlich, wenn der zugesetzte Binder eine zu geringe Thermofestigkeit hat. Verfahrensspezifisch führt das zu einer verringerten Gasdurchlässigkeit der Schüttung und verursacht eine Verminderung der Energieübertragung. Im Extremfall kann das zum Erliegen der angestrebten Schacht-Schmelz-Vergasung führen.

Der Einsatz eines Extruders erlaubt im Vergleich zu den bekannten herkömmlichen Verfahren der Kompaktierung / Brikettierung grundsätzlich eine Vermischung und Verdichtung von Stoffen in einem Prozessschritt mit einem Aggregat.

Mit dem Ziel, die Kompaktierung anlagentechnisch und technologisch einfach und wirtschaftlich zu gestalten, wurden deshalb die Formlinge für die Versuche I bis IV mittels Extruder (Labor E) hergestellt. Der im Versuch noch vorgeschaltete Prozessschritt •Vormischung• kann in der Praxis bereits durch den Extruder übernommen werden.

Diese Vormischung des Klärschlammes mit Aschen und dem Bindemittel Zement erfolgte in einem Wendelschneckenmischer. Im unteren Bereich eines Dosierbunkers (1 m³) befindet sich eine angetriebene Wendelschnecke zum Mischen des Aufgabegutes. Eine Austragsschnecke unterhalb des Bunkergefäßes dient zum Nachmischen und für den Austrag. Das Aufgabegut kann aus mehreren Teilstoffen bestehen und wird entsprechend der Rezeptur in den Dosierbunker mittels Band oder händig aufgegeben.

Die eingesetzten Filterstäube wurden mit Zement in einem Betonmischer vorgemischt.

Die Fertigmischung und Kompaktierung der Versuchsmischungen erfolgte dann in einem Doppelwellen • Extruder (Bild 6_1; Bild 6_2).

Über einen Einfülltrichter wird das Material in zwei ineinander laufende Schnecken aufgegeben und in ein nachfolgendes Prozessteil eingezogen. Mechanische Energie wird dabei zur intensiven Mischung (ggf. Zerkleinerung - Zerreißen, Quetschen, Walzen, Reiben) eingebracht und das Gut in den Funktionsraum gefördert. Die gewählten Schneckengeometrien erzeugen durch Änderung der Gangzahl unter Temperaturerhöhung einen Druck im Förderstrom. Das Gut wird in eine Austragsmatrize gefördert und verdichtet.

Bild 6_1

Doppelwellen • Extruder mit Austragsmatrize



Bild 6_2

Doppelwellen • Extruder Schnecke



Es kommt zur Plastifizierung(abhängig vom Material) oder bei der Entspannung an der Ausgangsöffnung der Matrize zur Auffaserung durch •Nassdampfexplosionseffekte•. Der Druck kann über Schieber oder die Gestaltung der Matrize verändert werden. Es wird ein runder oder quadratischer Formling hergestellt. Materialart, Feuchtigkeit, Materialaufbereitung, Materialzusammensetzung und Störstoffanteil sind Kriterien für die Leistung des Verfahrens und die Qualität der Formlinge.

7. Phosphorträger und Bindemittel

7.1 Aufkommensquellen

Tafel 7_1 / 7_2 gibt einen Überblick zu den verwendeten Einsatzstoffen.

Der ursprünglich geplante Einsatz einer Filterasche mit leicht erhöhten Schwermetallgehalten war im Rahmen des Vorhabens nicht realisierbar, da der Aufwand für das genehmigungsrechtliche Procedere für die Überlassung einer Versuchsmenge von ca. 400 kg exorbitant hoch war.

Tafel 7_1 Einsatzstoffe

Aufkommensquelle	Material	Kürzel
Münchener Stadtentwässerung Klärwerk Gut Großlappen FB. Bau und Verfahrenstechnik Freisinger Landstraße 187 D-80939 München	Filterasche aus <u>Klärschlamm</u> -Monoverbrennung	FA (M)
REMONDIS Production GmbH Brunnenstr. 38 D-44536 Lünen	Filterasche aus <u>Tiermehl</u> -Monoverbrennung	FA (L)
SUN Nürnberg Adolph-Braun-Str. 33 D-90429 Nürnberg	<u>Klärschlamm</u>	KS (N)
EMSCHER Genossenschaft In der Welheimer Mark 158, D-46238 Bottrop	<u>Klärschlamm</u> mischung	KS (B)
SECANIM GmbH Rauhes Gehege 1 D-39307 Mützel	<u>Tiermehl</u> Klasse 1	TM (E)

Tafel 7_2 Einsatzstoffe

Aufkommensquelle	Material	Kürzel
Fa. Schwenk Zement KG D-89077 Ulm	Zement Portland Komposit CEM II / B • M 32/42	Z (S)
Lehmann Maschinenbau GmbH, D-08543 Pöhl	Sägespäne	SP

7.2 Feuchte

Die aus Tafel 7_3 ersichtlichen Unterschiede bei der Feuchtebestimmung hängen mit der Probenahme vor Ort in Kombination mit den Lagerbedingungen und -zeiten sowie den hygroskopischen Eigenschaften der Materialien zusammen.

Die im Big-Bag gelagerte Filterasche FA (L) zeigte vergleichsweise hohe K- und Na-Gehalte (Tafel 7_7).

Die Sägespäne wurden nicht abgedeckt, also offen über einen Zeitraum von 15 Tagen unter Umgebungsatmosphäre gelagert.

Tafel 7_3 Feuchte der Einsatzstoffe

	Serie I			Serie II		
	Filterasche FA (M) %	Filterasche FA (L) %	Klärschlamm KS (N) %	Klärschlamm KS (B) %	Tiermehl TM %	Sägespäne SP %
Feuchte ¹⁾	32,1	0,2	72,6			
Feuchte ²⁾	31,3	9,0	57,8	53,4	4,4	4,1
Feuchte ³⁾				56,2	4,7	14,5

¹⁾ Labor D Trockensubstanz (TS) bei 130 °C, 1,5 h

²⁾ Labor E Feuchtebestimmer RH 120-3 der Fa. Kern & Sohn GmbH; 16.09.2008

³⁾ Labor D Trockensubstanz (TS) bei 130 °C, 1,5 h

Aus den Ergebnissen ergibt sich zwingend die Notwendigkeit der Feuchteüberwachung, ggf. einer •Just in time • Lieferung • der Materialien und/oder genau definierter Bedingungen bei der Zwischenlagerung.

7.3 Zusammensetzung

Basis der Bewertung von erzeugten Schlacken ist der Vergleich zur AbfklärV.

Für eine Abschätzung des Einflusses des metallurgischen Prozessablaufes sind Standard-, Elementar-, Schwermetall- und Oxidanalysen der Einsatzmaterialien, d.h. auch des generell zu Beginn des Schmelzens zugesetzten Eisens, von Interesse.

Für die Tafeln 7_4 bis 7_7 gelten folgende Bezugszeichen:

⁶⁾ Labor G	^{D)} Labor D	^{A)} Labor A
⁴⁾ Quellenangabe	⁵⁾ Literaturangabe	

Tafel 7_4 Standardanalyse - (TS) Einsatzstoffe

	Klärschlamm KS (N) ^{A, D)} %	Klärschlamm KS (B) ⁴⁾ %	Tiermehl TM ⁴⁾ %	Sägespäne SP ⁵⁾ %	Gusseisen GG ⁶⁾ %
C	24,3	36,2	43,5	47,1	4,1
Si					1,2
Mn					0,4
P			1,8		0,01
S	1,3	0,1	0,5	0,03	0,04

Tafel 7_5 Elementaranalyse - (TS) Einsatzstoffe

	Klärschlamm KS (N) ^{A, D)} %	Klärschlamm KS (B) ⁴⁾ %	Tiermehl TM ⁴⁾ %	Sägespäne SP ⁵⁾ %	Zement Z ^{A)} %	Gusseisen GG ¹⁾ %
O	5,9	3,9	6,1	5,8		
H	25,6	25,0	20,8	45,78		
N	3,6	2,6	9,0	0,3		0,02
Cl	0,02	0,2	0,8	0,01	0,07	

Tafel 7_6 Schwermetalle - (TS) Einsatzstoffe

	Filterasche FA (M) ^{A)} mg/kg	Filterasche FA (L) ^{A)} mg/kg	Klärschlamm KS (N) ^{A, D)} mg/kg	Klärschlamm KS (B) ⁴⁾ mg/kg	Zement Z ^{A)} mg/kg	Gusseisen GG ⁶⁾ mg/kg
Cu	631	645	463	56	95	2340
Cd	2	3	1	3	0,3	n.b.
Ni	31	20	31	59	15	450
Hg	0,02	0,04	0,01	2	0,05	n.b.
Pb	93	186	16	130	12	20
Cr	47	62	15	83	29	620
As	14	13	67	14	3	130
Zn	2490	643	338	990	161	10
U	121	45	150	n.a.	31	n.b.

Tafel 7_7 Oxide - (TS) Einsatzstoffe

	Filterasche FA (M) ^{A)} %	Filterasche FA (L) ^{A)} %	Klärschlamm KS (N) ^{A, D)} %	Klärschlamm KS (B) ⁴⁾ %	Tiermehl TM ⁴⁾ %	Sägespäne SP ⁵⁾ %	Zement Z ²⁾ %
SiO ₂	18,3	16,2	10,4	15,0	2,80	0,38%	20,5
Al ₂ O ₃	20,4	7,1	4,9	2,6	0,5		5,5
CaO	22,2	34,2	6,3	2,4	4,5	0,11%	57,6
MgO	3,4	1,8	1,2	0,4	2,0		3,9
Fe ₂ O ₃	6,0	2,6	8,8	3,5	0,4	0,02%	2,36
FeO				1,58			
ZnO	0,33	0,09	0,04				0,02
MnO	0,07	0,06	0,06				0,04
P ₂ O ₅	24,97	17,25	3,95	1,90	5,36		0,08
K ₂ O	0,62	1,83	0,62		0,90		0,96
TiO ₂	0,57	0,57	0,39				0,33
Na ₂ O	0,54	4,64	0,20		0,90		0,22
PbO	0,01	0,02	0,0002				0,0013

8. Kompaktierung

Tafel 8_1 Anteil der Einsatzmaterialien im Formling

Nr.	Serie I			Serie II			Zement Z (S) %	Wasser W %
	Filterasche FA (M) %	Filterasche FA (L) %	Klärschlamm KS (N) %	Klärschlamm KS (B) %	Tiermehl TM %	Sägespäne SP %		
I			100				15	
II	40		60				15	
III		60	40				20	
III-a	100						15	
III-b		100					19	16
IV				49,4	46,6	4		

8.1 Handversuche

Vor der Herstellung der in der KKA eingesetzten Formlinge erfolgten zunächst Handversuche zur Ermittlung der Rezepturen und Abschätzung der Kompaktierungsfähigkeit. Die Probemengen wurden per Hand vermischt, in einer Form verpresst und hinsichtlich Verdichtbarkeit und Grünstandfestigkeit visuell bewertet.

8.1.1 Serie 1

Durch die Kombination von Bindemittel Zement und Anmachwasser sind Formlinge aus den Aschen mit ausreichend hoher Festigkeit herstellbar (Tafel 8_2, 8_3).

Tafel 8_2 Filterasche FA (M)

Vers.-Nr.	FA (M) Einwaage	Z % von Einwaage	Wasser % von Einwaage	Konsistenz Grünbrikett Kompaktierfähigkeit	Grünstand Festigkeit
1	200 g	15	21	sehr plastisch (Wasseraustritt)	hoch
2	200 g	15	10	nicht plastisch	mittel (Wasser fehlt)
3	200 g	15	0	nicht plastisch	mittel (Wasser fehlt)

Tafel 8_3 Filterasche FA (L)

Vers.-Nr.	FA (M) Einwaage	Z % von Einwaage	Wasser % von Einwaage	Konsistenz Grünbrikett Kompaktierfähigkeit	Grünstand Festigkeit
1	100 g	15	52	sehr plastisch	hoch
2	110 g	0	41,9	plastisch	mittel

Die Ergebnisse der Kompaktierung von Mischungen aus Zement und Klärschlamm (25 • 30 % TS) sind bekannt und wurden deshalb im Handversuch nicht überprüft.

8.1.2 Serie 2

Der Ersatz des Bindemittels Zement durch Tiermehl in Klärschlammformlingen ist möglich; es sind Formlinge mit ausreichend hoher Grünstandfestigkeit herstellbar [Tafel 8_4].

Im Gegensatz zu den mit Zement hydraulisch gebundenen Formlingen (hohe Thermofestigkeit) ist das Verhalten von Tiermehl als Bindemittel im Schacht-Schmelz-Vergaser unbestimmt. Versuche im Labormaßstab zur Abschätzung der Thermofestigkeit (ca. 1000 °C; oxydierende Atmosphäre) deuten auf eine von außen nach innen fortschreitende Verkokung hin. Zerfallserscheinungen am Formling wurden nicht beobachtet. Ein unproblematischer Einsatz in der KKA ist zu erwarten.

Tafel 8_4 Klärschlamm-Tiermehl-Formlinge

Vers.-Nr.	KS (B) %	TM %	SP %	Konsistenz der Grünbrikett Kompaktierfähigkeit	Grünstand Festigkeit	Feuchte grün %	Feuchte pro Tag					
							1 %	2 %	3 %	4 %	14 %	62 %
1	75	25	0	plastisch gut	hoch	48,1	43,1	41,8	40,5	39,0	18,4	
2	50	50	0	plastisch gut	hoch	34,4	30,9	30,1	29,7	29,4	15,4	
3	62,5	37,5	0	plastisch gut	hoch	41,3	37,4	35,3	34,9	34,6	14,1	
4	62	35	3	plastisch gut	hoch	41,2	37,1	37,1	35,7	34,2	14,9	6,6

8.2 Vorversuche

Die Kompaktierung von Asche-Zement- und Klärschlamm-Tiermehl-Formlingen im Extruder wurde auf Grund von Erfahrungen vom Labor E kritisch eingeschätzt. Deshalb wurden Vorversuche mit dem vor Ort lagernden Einsatzmaterial zur Bewertung der •Extruder • Fähigkeit•vorgenommen.

8.2.1 Asche-Zement-Formlinge

Die Feuchten der Filterstäube (Tafel 8_5) stimmen gut überein und entsprechen für KS (N) den Angaben der Aufkommensquelle (25 • 30 % TS; Mittel 27,5 %).

Tafel 8_5 Feuchte

	KS (N) %	FA (M) %	FA (L) %
Feuchte [%] ^{A)}	72,5	32,4	0,4
Feuchte [%] ^{B)}	72,6	32,1	0,2

^{A)} RH 120-3 der Fa. Kern & Sohn GmbH

^{B)} Tempern bei 130 °C; 1,5 h

Bei der Mischungsherstellung von Klärschlamm / Zement als auch von Klärschlamm / Filterasche / Zement entwickelte sich ein stechender Ammoniakgeruch.

Diese Erscheinung wurden bei den Filterasche / Zement - Mischungen und Klärschlamm / Tiermehl - Mischungen nicht festgestellt.

Die per Hand verdichteten und bei ca. 18 °C gelagerten Proben (Durchmesser 95 mm; Höhe 40 mm) wurden nach einer Lagerzeit von 2 Wochen zur Überprüfung der erforderlichen Sturzfestigkeit im Fallversuch (2 m Fallhöhe auf Betonboden) getestet.

Tafel 8_6 Filteraschen-Zement-Formlinge

	FA (M) %	FA (L) %	Z %	W %	Feuchte nach 4 Tagen
III-a	100		15	18,26	
Feuchte ^{A)}	32,4		27,3	31,50	13,5
III-b		100	15	45,22	
Feuchte ^{A)}		0,40	0,00	38,10	0,00

^{A)} RH 120-3 der Fa. Kern & Sohn GmbH

Probe III-a erwies sich im Fallversuch als sturzfest.

Probe III-b zeigte an der Probenoberfläche •salpeterähnliche• Ausblühungen, die offenbar mit den vgl. hohen Anteilen von Na und K (Tabelle 7_7) zusammenhängen. Die Proben hatten eine für den Chargierungsprozess noch als ausreichend gut einzuordnende Festigkeit. Der Zementanteil wurde sicherheitshalber für alle Formlinge mit Filterasche FA(L) auf 20 % angehoben.

8.2.2 Klärschlamm-Tiermehl-Formlinge

Tafel 8_7 Zusammensetzung und Feuchte

	Anteil %	Ausgangs Feuchte ^{A)} %
KS (B)	49,02	53,4
TM	49,02	4,4
SP	1,96	4,1

^{A)} RH 120-3 der Fa. Kern & Sohn GmbH

Die Mischungen wurden per Hand vermischt, über den Extruder verdichtet und ausgetragen. Zunächst wurde die augenscheinlich erdfeuchte Mischung über ein DN 65•Austragsrohr gefördert. Die Grünstandfestigkeit und Formstabilität war für eine Lagerung nicht ausreichend (Bild A).

Ursache ist offenbar der Restfeuchtegehalt (Tabelle 8_8), der sich nach den beiden Durchläufen (Temperaturanstieg) von ca. 28,4 % auf nur 27,8 % verringerte.

Tafel 8_8

	Ausgangs Feuchte	Extruder Durchläufe 2	Extruder Durchläufe 3	Extruder Durchläufe 4
	%	%	%	%
Feuchte ^{A)}	28,4 ^{B)}	27,8	19,3	4,2

^{A)} RH 120-3 der Fa. Kern & Sohn GmbH

^{B)} berechnet

Nach Änderung des Austrages (Schnabelmatrize Querschnitt 40 x 40 [mm]) und den Durchläufen 3 und 4 wurden Restfeuchten von 19,3 % bzw. 4,2 % gemessen.

Während sich nach dem 3. Durchlauf wegen des Wasserdampfdruckes noch eine aufgerissene Oberfläche (Bild B) zeigte, war die Oberfläche der Formlinge nach dem 4. Durchlauf glatt, die Dichte wurde zu 1,40 t/m³ ermittelt (Bild C).

Bild A



Bild B



Bild C



8.3 Versuchsmengen

8.3.1 Serie 1

Tafel 8_9a Serie 1

	Mischung I	Mischung II	Mischung III	Mischung III - a	Mischung III - b
Vormischung durch	Wendel-	Schnecken-	Mischer	Beton-	Mischer
Vormischung Konsistenz Mischung (Handprobe)	gut	gut	gut	klumpig	Staubend
	sehr feucht klebrig	mittel feucht klebrig	erdfeucht krümelig	wenig erdfeucht krümelig	wenig erdfeucht krümelig
	0 %	0 %	0 %	5,7 %	19 %
Anmachwasser Fallhöhe der Formlinge	1 m	1 m	1 m	1 m	1 m
Verpressung mit Matrize	Ballenbildung Austrag nicht formstabil	Ballenbildung Austrag nicht formstabil	Austrag wenig formstabil	Schnecke und Matrize verstopft	Schnecke und Matrize verstopft
Fallhöhe der Formlinge Mischung Fallhöhe	1 m feucht zu hoch	1 m feucht zu hoch	1 m krümelig zu hoch		

Wegen der geringen Grünstandfestigkeit wurden die Formlinge manuell vom Austrag des Extruders abgenommen und für die Mischungen I und II nachgeformt.

Tafel 8_9b Serie 1

	Mischung I	Mischung II	Mischung III	Mischung III - a	Mischung III - b
Verpressung mit Austragrohr DN65 x 1000	Austrag nicht formstabil	Austrag nicht formstabil	Austrag nicht formstabil	Schnecke und Austragrohr verstopft	Schnecke und Austragrohr Verstopft
Verpressung mit Austragrohr DN65 x 500				Austrag nicht formstabil	Austrag nicht formstabil
Mischung Fallhöhe Grünstandfestigkeit	feucht zu hoch gering	feucht zu hoch gering	krümelig zu hoch gering	krümelig zu hoch gering	krümelig zu hoch gering

Der durch den manuellen Umschlagprozess verursachte Feinanteil war bei den Formlingen der Mischungen III, III • a und III • b hoch, bei den Mischungen I und II durch die hohe Restfeuchte gering. Die Abmessungen der Formlinge zeigt Tabelle 8_9c, wobei die Formlinge der Mischungen I und II nach ca. 5 h Auslagerungszeit geteilt (halbiert) wurden.

Tafel 8_9c Serie 1 - Formlingsgrößen

	Mischung I	Mischung II	Mischung III	Mischung III - a	Mischung III - b
Formlingsgröße	Durchmesser bis 250 mm	Durchmesser bis 250 mm	40 x 40 [mm]	Durchmesser bis 76 mm	Durchmesser bis 76 mm

Für die Schmelz-Vergasung in der KKA ausreichende Mengen wurden für die Mischungen I, II und III hergestellt. Auf Grund von Kompaktierungsproblemen im Extruder wurde die Herstellung der Mischungen III • a und III • b nicht fortgeführt.

8.3.2 Serie 2

Die Mischung wurde aus 49,4 % Klärschlamm KS (B); 46,6 % Tiermehl TM und 4 % Sägespänen SP mit den in Tafel 8_10a aufgeführten Feuchten zusammengestellt. Sie wurde ohne Vormischung nur im Extruder vermischt, verdichtet und ausgetragen, wobei die augenscheinlich zu feuchten Materialien zunächst ohne Austrageinrichtung gefördert wurden. Danach wurde die Schnabelmatrize (40 x 40 [mm]) installiert.

Tafel 8_10a

	Anteil %	Ausgangs Feuchte ^{A)} %
KS (B)	49,42	56,22
TM	46,63	4,74
SP	3,95	14,52

A) RH 120-3 der Fa. Kern & Sohn GmbH

Nach dem 4. Durchlauf wurden akzeptable Formlinge (Bild D) mit leicht aufgerauter Oberfläche hergestellt (Restfeuchte von 13,2 %; Dichte von 1,32 t/m³ - vgl. Bild B).

Das im Vergleich zu den Hand- und Vorversuchen geänderte Verhalten dieser Mischung beim Extrudieren resultiert offensichtlich aus der höheren Zugabemenge Sägespäne. Diese wiesen mit 14,5 % zusätzlich eine deutlich höhere Feuchte als beim Vorversuch (4,1 %) auf.

Tafel 8_10b

		Ausgangs	Extruder	Extruder	Extruder	Extruder	Extruder
		Feuchte	Durchläufe	Durchläufe	Durchläufe	Durchläufe	Durchläufe
			1	2	3	3	4
Extruder Austrag			ohne Matrize	mit Matrize	mit Matrize	mit Matrize	mit Matrize
Abkühlung Mischung					groß	klein	
Dampf am Austrag				stark	mäßig	mäßig	leicht
Extruder Temperatur	°C		n.b.	49 - 102	75 - 100	97 - 109	106 • 107
Extruder Durchlaufzeit	min		n.b.	40	36	44	75
Feuchte ^{A)} Formling	%	30,6 ^{B)}	23,3	21,3	17,1	16,9	13,2
Dichte Oberfläche Formling	t/m ³						1,32 leicht aufgeraut

^{A)} RH 120-3 der Fa. Kern & Sohn GmbH

^{B)} berechnet

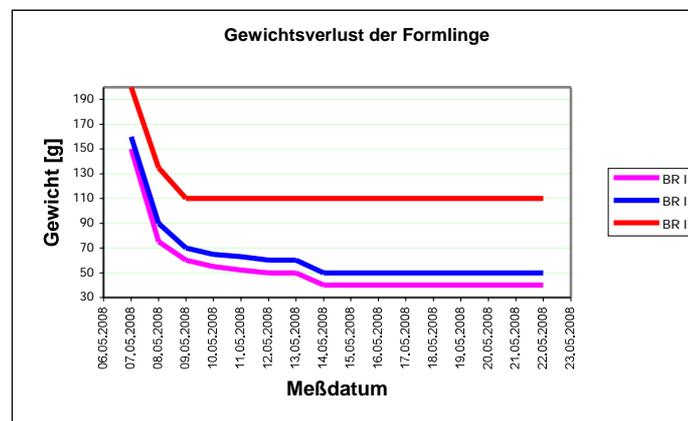
Bild D



9. Lagerung der Formlinge

9.1 Gewichtsverlustmessung

Diagramm 9_1



Das Auslagerungs- und Trocknungsverhalten der Mischungen I bis III (Testproben: Volumen ca. 5 • 12 % der Einsatz Formlinge) wird durch die Gewichtsverlustkurven gem. Diagramm 9_1 charakterisiert.

Nach etwa 7 Tagen wird ein gleichbleibendes Gewicht erreicht. Der Gewichtsverlust der Proben BR I (Mischung I) und BR II (Mischung II) zwischen 7. zum 8. Tag resultiert aus der Umlagerung von Umgebungsatmosphäre (Lagerhalle) zum Raumklima (Büro).

Offenbar auf Grund des vgl. hohen Ascheanteils und der Aschezusammensetzung der Probe BR III (geringe Klärschlammmenge; vgl. geringe Menge Anmachwasser) wurde kein derartiger Einfluss festgestellt.

Die Entwicklung der Feuchte (Auslagerungszeit 24 h) zeigt Tabelle 9_1.

Tafel 9_1 Feuchte

	Formlings Volumen cm ³	Ausgangs Feuchte ²⁾ %	Auslagerung h	Feuchte ²⁾ %	Feuchte ³⁾ %
Mischung I	30	63,1	24	46,1	45,4
Mischung II	45	49,0	24	38,1	n.b.
Mischung III	70	24,3	24	19,6	15,5 ¹⁾

¹⁾ Probenahme nach > 24 h

²⁾ berechnet

³⁾ RH 120-3 der Fa. Kern & Sohn GmbH

Nach 7 Tagen können abhängig von der Höhe der Ausgangsfeuchten Restfeuchten zwischen 15 % und 26 % angenommen werden.

9.2 Serie 1

Die Formlinge der Mischung II (Ø Volumen rd. 600 cm³ (11 x 11 x 5 [cm])) wurden nach 5-tägiger offener Lagerung in einer unbeheizten Halle in BIG-BAG verpackt und gelagert. Nach 26 Tagen zeigte sich eine etwa 3 cm starke, gehärtete Randschale. Der Kern war abgetrocknet, aber nicht ausgehärtet. Die Restfeuchte betrug 28 % (1h, 130 °C).

Eine Referenzprobe gleichen Volumens (Lagerung bei ca. 23 °C, unverpackt) war ausgehärtet und durchgetrocknet (Bild E; Bild F, Bild G).

Bild E

Mischung II - Probeformling
 Austrag: Rohr DN 65
 Probeform: zylindrisch
 Lagerung: BIG-BAG



Bild F

Mischung II • Einsatzformling
 Austrag: Rohr DN 65
 Probeform: linsenförmig
 Lagerung: BIG-BAG



Bild G

Mischung II • Referenzprobe
 Austrag: Rohr DN 65
 Probeform: linsenförmig
 Lagerung: BIG-BAG



Entscheidend für die Formlingsqualität / Kompaktierung im Extruder sind die Ausgangsfeuchten der Mischungen, die abhängig von den Abmessungen des Austrages und den hierdurch bestimmten Druckverhältnissen im Extruder sind.

Für Abmessungen des Austrages von (4,5 x 4,5 [cm]) können mit Feuchten < 20 % zementgebundene Formlinge hergestellt werden. Der optimale Wert ist immer abhängig von der

Aufkommensquelle der Einsatzmaterialien • allgemeingültige Aussagen sind mit den gefundenen Ergebnissen nicht ableitbar.

Alle Formlinge erfüllten die Bedingungen der Sturzfestigkeitsprüfung nach 7 Tagen, obwohl die Formlinge der Mischung III nur eine sehr geringe Grünstandsfestigkeit mit einer hohen Zerfallsneigung (hoher Feinanteil beim Umschlagprozess) aufwiesen. Der Extruder vermischt offenbar die Einsatzstoffe unter Aktivierung der hydraulischen Bindung so intensiv, dass eine ausreichende Endfestigkeit erreicht wird.

9.3 Serie 2

Mit Restfeuchten zwischen 4 % und etwa 15 % wurde kein Einfluss der Lagerbedingungen festgestellt.

Eine erfolgreiche Kompaktierung ist an Ausgangsfeuchten der Mischung zwischen ca. 15 % bis ca. 20 % gebunden.

Die Formlinge der Mischung IV wiesen im Gegensatz zur Serie 1 nach dem Erkalten, d.h. bereits ca. 30 min. nach Austrag aus dem Extruder eine ausreichende Sturzfestigkeit auf. Durch den im Extruder aufgebauten Pressdruck und die damit verbundene Erwärmung auf Temperaturen auf ca. 100 °C wird das Tiermehlfett offenbar verflüssigt und kann gut als flexible Binderbrücke zwischen den einzelnen Mischungsbestandteilen wirken. Nach dem Erkalten wird zusätzlich zur Grundfestigkeit aus der Verdichtung die Zähigkeit des Tiermehlfettes wirksam. Die erreichte Sturzfestigkeit korrespondiert mit dem vgl. geringen Abrieb beim Umschlagprozess.

9.4 Zusammenfassung

Sowohl die Kompaktierung mit hydraulisch wirkenden Bindemittel als auch mit Tiermehl ist mittels Extruder möglich. Eine Vormischung ist nicht zwingend erforderlich. Grundsätzlich ist der Kompaktierungsprozess von den Ausgangsfeuchten der Mischungen, dem aufgebauten Pressdruck im Extruder und dem zugesetzten Bindemittel abhängig. Die Ausgangsfeuchte der Mischungen sollte 15 % nicht überschreiten. Ein Austragtisch mit Schneideeinrichtung (Technologie der Ziegelsteinherstellung) ist zu empfehlen.

10. Versuche zum Mephrec-Verfahren

10.1 Analyse Einsatzstoffe

Die mineralischen und Schwermetallzusammensetzungen wurden für die Einsatzstoffe und die Formlinge entweder durch Analyse oder rechnerisch ermittelt.

10.1.1 Serie 1

Tafel 10_1a Serie 1 - Schwermetalle

	Z (S) ^{A)}	KS (N) ^{A)}	FA (M) ^{A)}	FA (L) ^{A)}	I ²⁾	II ²⁾	III ^{C)}	III ²⁾
Cd mg/kg TS		0,1	2,3	2,7	0,2	0,9	<1	1,4
Cd ^{F)}		1,7	3,9	8,3				
Cr mg/kg TS	28,8	14,7	46,7	62,4	16,5	28	89	40,9
Cr ^{F)}		34,4	60,0	114,0				
Cu mg/kg TS	94,9	463,1	631,0	645,0	415,1	474	580	492,7
Ni mg/kg TS	15,0	30,6	31,4	20,3	28,5	29	39	22,8
Ni ^{F)}		27,1	41,5	66,0				
Hg mg/kg TS	0,1	0,01	0,02	0,04	0,01	0,02	0,4	0,03
As mg/kg TS	2,6	6,7	13,5	13,2	6,2	9	<5	9,3
As ^{F)}		12,9	13,3	5,6				
U mg/kg TS	30,9	150,7	121,0	45,3	135,1	125	<5	78,0
U ^{F)}		8,2	9,6	1,8				
Tl ^{F)} mg/kg TS		0,5	0,3	0,2			<0,5	

^{A)} Labor A

^{C)} Labor C

^{F)} Labor F

²⁾ berechnet

Die Analysen der Einsatzstoffe (Labor A und Labor F) zeigten größere Abweichungen.

Für Formling II ergaben sich zwischen der berechneten Zusammensetzung ²⁾ und der Analyse ³⁾ neben As deutliche Unterschiede speziell bei Cr und Hg. Bestätigt wurden dagegen die von Labor C angegebenen U- und TI-Werte durch die Analytik der Einsatzstoffe (Labor F). Die U- und TI-Analysen von Labor A sind dagegen deutlich zu hoch (Tafel 10_1a).

Tafel 10_1b gibt einen Überblick zu den oxidischen Komponenten.

Tafel 10_1b Serie 1 - Oxide

	Z (S) ^{A)}	KS (N) ^{A)}	FA (M) ^{A)}	FA (L) ^{A)}	I ²⁾	II ²⁾	II ³⁾	III ²⁾
SiO ₂ % TS	20,2	9,8	17,3	15,0	11,2	13,8	13,5	14,2
Al ₂ O ₃ % TS	5,4	4,7	19,3	6,6	4,8	9,9	9,2	5,8
CaO % TS	56,6	6,0	21,0	31,7	12,6	17,8	26,0	27,3
MgO % TS	3,8	1,1	3,2	1,7	1,5	2,2	2,9	1,9
Fe ₂ O ₃ % TS	2,3	8,3	5,7	2,4	7,6	6,6	7,1	4,4
ZnO % TS	0,02	0,04	0,31	0,08	0,04	0,13	0,22	0,06
MnO % TS	0,04	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06		0,06
P ₂ O ₅ % TS	0,08	3,76	23,60	16,00	3,28	10,18	11,6	8,01
SO ₃ % TS	5,77	0,01	2,17	12,50	0,76	1,51		7,21
K ₂ O % TS	0,94	0,59	0,59	1,70	0,64	0,64	1,17	1,20
Na ₂ O % TS	0,22	0,19	0,51	4,30	0,19	0,30		2,25
PbO % TS	0,0013	0,0002	0,01	0,02	0,0003	0,0037	0,0073	0,0103

A) Labor A C) Labor C F) Labor F 2) berechnet

10.1.2 Serie 2

Tafel 10_2a und 10_2b zeigen die Werte für den Formling der Mischung IV.

Tafel 10_2a Serie 2 - Schwermetalle

	TM (E) _{1,2)}	KS (B) ₃₎	FA (M) ^{A)}	FA (L) ^{A)}	SP ₃₎	IV ^{C)}
Pb mg/kg	<5	130				103
Cd mg/kg	<1	3,2	2,3	2,7		<1
Cr mg/kg	2,6	83	46,7	62,4		136
Cu mg/kg	12	560	631,0	645,0		312
Ni mg/kg	<4	59	31,4	20,3		61
Hg mg/kg	<0,2	2,4	0,02	0,04		0,7
As mg/kg	0,3	13,9	13,5	13,2		<5,0
Zn mg/kg	110	990				643
U mg/kg			121,0	45,3		<5,0
TI mg/kg						<0,5

Tafel 10_2b Serie 2 - Oxide

	TM (E) ³⁾	KS (B) ³⁾	FA (M) ^{A)}	FA (L) ^{A)}	SP ³⁾	IV ^{C)}
SiO ₂ %	2,8	15,0	17,3	15,0	0,38	4,8
Al ₂ O ₃ %	0,50	2,64	19,3	6,6		0,52
CaO %	4,50	2,38	21,0	31,7	0,11	7,50
MgO %	2,00	0,35	3,2	1,7		0,52
Fe ₂ O ₃ %	0,36	3,52	5,7	2,4	0,017	0,06
FeO %		1,58				0,58
Fe metallisch %						1,62
ZnO %			0,31	0,08		
P ₂ O ₅ %	5,36	1,9	23,60	16,00		5,97
SO ₃ %	1,20	0,25	2,17	12,50		
K ₂ O %	0,90	4,4	0,59	1,70		1,21

¹⁾ Informationen des bayerischen Amtes für Umweltschutz vom 24.01.2001

²⁾ Informationen des Verbandes Fleischmehlindustrie e.V.

³⁾ Analyse von Aufkommensquelle

A) Labor A

C) Labor C

Berücksichtigt wurden die durch die Aufkommensquellen und Literatur angegebenen Zusammensetzungen der Einsatzstoffe.

Die Formlinge sind durch das Herstellungsverfahren gut durchgemischt, während die Proben der Einsatzstoffe lieferbedingten Schwankungen unterliegen. Für Serie 2 wurde deshalb die Formlingsanalyse IV^{c)} für weitere Betrachtungen herangezogen.

10.2 Feuchte, Flüchtige, Heizwert der Einsatzstoffe

Tafel 10_3 zeigt den hohen Anteil Flüchtige bei Klärschlammen KS (N) und KS (B) (rd. 60 %), Tiermehl TM (78 %) und Sägespänen SP (98,9 %).

Tafel 10_3 Einsatzstoffe

		Z (S) ^{A)}	KS (N) ^{A)}	FA (M) ^{A)}	FA (L) ^{A)}	TM (E) ^{1,2)}	KS (B) ³⁾	SP ³⁾
OS	%	100	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Wasser / Feuchte	%		73,4	32,1	0,2	4,6	53,4	15,0
TS	%	100	26,6	67,9	99,8	95,4	46,6	85,0
Flüchtige	% v. TS	5	57,9	3,4	3,5	78,0	65,8	98,9
GR	% v. TS	95	42,1	96,6	96,5	22,0	34,2	1,1
Hu	MJ/kg TS		11,4 ^{D)}			18,0	18,7	17,9

¹⁾ Informationen des bayerischen Amtes für Umweltschutz vom 24.01.2001

²⁾ Informationen des Verbandes Fleischmehlindustrie e.V.

³⁾ Analyse von Aufkommensquelle

⁴⁾ Labor A

⁵⁾ Labor D

10.3 Versuchsprogramm

10.3.1 Einsatzmaterial und Chargierung

Das durchschnittliche Satzgewicht betrug 19,5 kg. Die Einsatzmengen zu jedem Versuch sind in Tafel 10_4 dargestellt.

Tafel 10_4 Einsatzmaterial und Chargierung

Mischung Versuchsdatum	Kürzel		Serie 1			Serie 2
			II 06.06.2008	I 27.06.2008	III 11.07.2008	IV 14.10.2008
Bestandteile im Formling						
Klärschlamm	KS (N)	%	60	100	40	
Klärschlamm	KS (B)	%				49
Asche aus Klärschlammmonoverbrennung	FA (M)	%	40			
Asche aus Tiermehlmonoverbrennung	FA (L)	%			60	
Zement	Z (S)	%	15	15	20	
Tiermehl	TM (E)	%				47
Sägespäne	SP	%				4
Einsatzmenge pro Versuch						
Formling		kg	335	435	255	315
Eisen		kg	9,3	14,5	15,5	15,3
Satzkoks		kg	89,5	116,0	68,0	31,5
Kalkstein		kg				6,3
Satzkoksanteil vom Einsatz		%	26,7	26,7	26,7	10,0
Kalksteinanteil vom Satzkoks		%				20,0

10.3.2 Vorbereitung und Betrieb der KKA, Probenahme

Die als Schlackeschmelzofen (geringe Herdhöhe) zugestellte KKA wurde vor Versuchsbeginn mit Füllkoks bis oberhalb der wassergekühlten Kupferdüse (Teil des mit Sauerstoff als Treibgas betriebenen Injektors, welcher in die Schmelz- und Überhitzungszone ragt) gefüllt.

Diese Füllkokssäule wurde mittels Erdgasbrenner über das Mann- bzw. Stichloch angebrannt, etwa zwei Stunden mit Luft vorgeheizt und nachfolgend mit Sauerstoff bis zur Weißglut durchgeblasen (überhitzt).

Alle Versuche begannen mit der Chargierung einer geringen Menge Gusseisen. Danach erfolgte unter ständiger visueller Kontrolle des Absinkens der Schüttung im Ofen die sukzessive Zugabe der ca. 19,5 kg schweren Sätze bis zur Einwurfebene / vollständige Füllung. Über den Verlauf der Schmelzreise wurde abhängig vom Füllungsgrad, des Schmelz- und Vergasungsverhaltens und dem Ofendruck die Schüttsäule über Zugabe weiterer Sätze ergänzt.

Erster Abstich war entsprechend der Satzfolge immer eine Mischung aus eingesetztem Gusseisen und erzeugter Schlacke. Die in Zeitabständen nachfolgenden Abstiche waren reine Schlackeabstiche, die im Wasserbad granuliert wurden.

Durch statistische Probenahme wurden aus diesem Probematerial, d.h. von Material aus mindestens 2 Abstichen jeweils nach einem störungsfreien Ofengang etwa in der Hälfte der Gesamtschmelzzeit, die Probemengen für die Analytik gezogen. Der Einfluss des Anfahr- und Abfahrzyklus wurde so weitestgehend ausgeschlossen.

10.3.3 Ofenparameter

Die geringe Rekuperator (**Reku**) - Eingangstemperatur bei Versuch III, entsprechend einem schwachen Oberfeuer, resultiert aus der Zusammensetzung der eingesetzten Formlinge mit einem vergleichsweise hohem Anteil (60 %) Filterasche aus der Tiermehlmonoverbrennung FA (L).

Tafel 10_5 Ofenparameter

		Serie 1			Serie 2	
Mischung		II	I	III	IV	
Satzzeit	Gesamt [Satz 1 bis Satzende]	min	81	113	58	85
Schmelzleistung	[Satz 1 bis Satzende]	kg/h	248	231	264	315
Sauerstoff	Menge Ø	Nm ³ /h	25	23	24	22
Wind	Menge Ø	Nm ³ /h	251	255	254	143
Wind	Temperatur Ø	°C	236	204	45	217
Reku	Eingangstemperatur Ø	°C	887	801	69	873
Oberfeuer	[visuell eingeschätzt]		normal	normal	schwach	stark
Heizwert	Ofengas Hu	kJ/Nm ³	2299	3597	3630	4652

Korrespondierend mit der heizwertreichen Zusammensetzung aus 47 % TM (E), 49 % KS (B) und 4 % SP entwickelte sich bei Versuch IV ein starkes Oberfeuer (Hu des Ofengases).

Aus der erfassten Satzfolge war erkennbar, dass sowohl zement- als auch tiermehlgebundene Formlinge ohne erkennbare Schwierigkeiten im Schachtofen einsetzbar sind.

Abhängig davon, ob hohe P₂O₅-Gehalte oder ein hoher Heizwert Priorität haben, ist durch die Kombination der Einsatzstoffe eine Optimierung des Mephrec-Verfahrens für die stoffliche oder energetische Verwertung möglich. Steht also beispielsweise eine energetische Verwertung im Vordergrund, sind tiermehlgebundene Formlinge zementgebundenen Formlingen wegen des höheren Heizwerteintrages vorzuziehen.

10.3.4 Schlacke - Vergleich mit Thomasmehl - Oxide

Die als Oxide ermittelten Schlackebestandteile der Mephrec-Schlackeproben werden in Tafel 10_6 und 10_7 entsprechenden Durchschnittswerten des Düngemittels •Thomasmehl• gegenüber gestellt. Probe II wurde darüber hinaus zur Ermittlung der Streuung der P₂O₅ citrsl. genutzt.

Serie 1 (Schlackengranulate I bis III)

Gegenüber den hohen Werten für die Eisenoxide (FeO + Fe₂O₃) im Thomasmehl (dies entspricht dem oxydierenden Charakter des Verfahrens), liegen die Gehalte in den Mephrec-Schlacken (entsprechend dem reduzierenden Charakter des Mephrec-Verfahrens) etwa eine Größenordnung niedriger.

Die CaO- und MgO-Gehalte entsprechen denen des Thomasmehls, während die SiO₂- und Al₂O₃-Gehalte deutlich höher ausfallen.

Die Werte für P₂O₅ citrsl. der Schlacken entsprechen denen des Thomasmehls.

Tafel 10_6 Oxide

	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	FeO + Fe ₂ O ₃ %	Fe _{met.} %	P ₂ O ₅ %	P ₂ O ₅ citrsl. %	P ₂ O ₅ citrsl. relativ
Thomasmehl [29]	6 bis 8	1 bis 3	45 bis 50	1 bis 4	12 bis 16		15 bis 19		85 % bis 92 %
Serie 1									
I ^{c)}	21,0	17,5	49,0	3,5	3,2	0,4	4,6	4,3	93,5 %
II ^{c)}	27,6	19,9	32,5	3,8	3,3	0,2	10,6	9,9	93,4 %
III ^{c)}	16,0	14,5	50,5	2,5	2,7	0,3	12,0	11,3	94,2 %
Serie 2									
IV ^{c)}	28,7	20,5	33,8	3,3	1,3	1,3	3,8	2,9	76,3 %

^{c)} Labor C

Tafel 10_7 zeigt die Werte •Gesamtgehalt an P₂O₅• sowie die P₂O₅ citrsl. (Phosphorpentoxid Citronensäureextraktion) nach VDLUFA MB II.1 1,4.1.6.2.

Tafel 10_7 Analyseschwankungen - P₂O₅ citrsl.

Versuch	Probe	Analytik	Gesamtgehalt P ₂ O ₅ %	P ₂ O ₅ citrsl. %	P ₂ O ₅ citrsl. relativ
II_1 ^{c)}	Erstprobe	Erstbestimmung	10,5	9,5	90,5 %
II_2 ^{c)}	Erstprobe	Zweitbestimmung	10,5	7,0	66,7 %
II_3 ^{c)}	Rückstellprobe	Erstbestimmung	11,0	9,1	82,7 %
II_4 ^{c)}	Erstprobe	Drittbestimmung	10,6	9,9	93,4 %

C) Labor C, Systematischer Fehler für P₂O₅ = 2 %;
 Fehler Mehrfachbestimmung P₂O₅ = ca. 0,05 %;

Das Probematerial wurde durch das analysierende Labor aufbereitet.

Deutlich wird die an sich nicht unbekannt Problematisierung von P₂O₅ citrsl. - Analysen, deren Ursachen offenbar auch in nicht auszuschließenden Inhomogenitäten des Schlackegranulats / Schlackekornes in Verbindung mit den Analyse- und Aufbereitungsmengen bei der Probepung im Analyselabor zu vermuten sind.

Für das Schlackegranulat II ergibt sich im Mittel ein P₂O₅ citrsl.-Wert = 83,3 % mit einer Standardabweichung von rd. ± 12 %.

Vernachlässigt man die offensichtliche **Fehlanalyse II_2**, ergibt sich ein Mittelwert P₂O₅ citrsl. von 88,9 ± 5,5 %. Dieses Ergebnis entspricht der in der Literatur angegebenen Größenordnung und Streuung für Thomasmehl (85 % • 92 %) [29], so dass die Ergebnisse als vertrauenswürdig eingeordnet werden können.

Vernachlässigt man auch das Ergebnis der Rückstellprobe **II_3** wegen möglicher Inhomogenitäten im Probematerial, ergibt sich ein Mittelwert für P₂O₅ citrsl. von 92,0 ± 1,5 %.

Serie 2 (Schlackegranulat IV)

Die Summe (FeO + Fe₂O₃) liegt mit nur 1,3 % durch den stark reduzierenden Charakter des Ofengases (Tafel 10_14) bedingt niedriger als die Werte für Serie 1.

Die CaO- und MgO-Gehalte entsprechen in etwa denen des Thomasmehls, während die SiO₂- und Al₂O₃-Gehalte deutlich höher ausfallen.

Dagegen weichen die Werte für P₂O₅ citrsl. mit nur 75 % von denen des Thomasmehls und von den erreichten Werten für Serie 1 ab.

Für die am Formling ermittelte Zitronensäurelöslichkeit von 99 % (Tafel 10_8) müssten der Klärschlamm und das Tiermehl P₂O₅ - Zitronensäurelöslichkeiten der gleichen Größenordnung aufweisen. Da aber die Art der P₂O₅-Fällung im Klärschlamm ursächlichen Einfluss auf P₂O₅ citrsl. hat (Hauptanteil der Klärwerke arbeitet mit Fe-Fällung) und dadurch der Anteil von zitronensäurelöslichem P₂O₅ im Regelfall deutlich kleiner 90 % ausfällt, ist die P₂O₅ citrsl. = 6,25 % ± 0,06 % (entsprechend 99,2 %) im Formling nicht schlüssig.

Tafel 10_8 Vergleich Formling IV / Schlacke IV

Versuch	P ₂ O ₅ %	±	P ₂ O ₅ citrl. %	±	P ₂ O ₅ %
IV - Formling ^{c)}	6,3 %	0,05 %	6,25 %	0,06 %	99,2 %
IV - Schlacke ^{c)}	3,8 %	0,05 %	2,85 %	0,02 %	75,0 %

^{c)} Labor C,

Darüber hinaus ist das Verhältnis für P₂O₅ zwischen Eintrag (5,9 %; Tafel 10_2b; Zusammensetzung Formling IV: ca. 49 % Klärschlamm, ca. 47 % Tiermehl) und Austrag über die Schlacke (3,8 %; Tafel 10_6) aus den erfassten Randbedingungen und nach dem allgemeinen Kenntnisstand nicht erklärbar.

Weiterführende Untersuchungen zum Klärschlamm • Tiermehl - Formling, der vor allem aus wirtschaftlichen und verfahrenstechnischen Gründen zur gleichzeitigen stofflichen und energetischen Verwertung in einem Prozessschritt in einem Aggregat über die eigentliche Aufgabenstellung hinaus als Alternative entwickelt wurde, bleiben entsprechenden Folgearbeiten vorbehalten.

10.3.5 Schlacke - Vergleich mit AbfKlärV 1992 / 2007 - Spurenelemente

Düngemittelrelevante Schwermetalle der erzeugten Schlacken werden nachfolgend den Forderungen der AbfKlärV 1992 und der Novelle AbfKlärV 2007 gegenübergestellt.

Serie 1 (Schlackengranulate I bis III)

Die Forderungen der gültigen AbfKlärV 1992 für Spurenelemente und Schwermetalle werden eingehalten.

Für das Element Cr ergeben sich Werte, die gegenüber der Novelle der AbfKlärV. 2007 geringfügig höher liegen.

Tafel 10_9

	Pb mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Ni mg/kg	Hg mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg	U mg/kg	TI mg/kg
AbfKlärV 1992	900	10	900	800	200	8	2500	2500		
Novelle AbfKlärV 2007	120	2,5	100	700	60	1,6	1500	1500		
Serie 1										
I ^{c)}	<5,0	<0,4	68	123	13	<0,1	11	<5,0	<5,0	<1
II ^{c)}	<5,0	<0,5	116	133	6	<0,2	101	<5,0	<5,0	<0,5
III ^{c)}	<5,0	<0,4	109	161	5	<0,1	37	<5,0	<5,0	<1
Serie 2										
IV ^{c)}	<5,0	<1,0	215	690	51	<0,2	110	<5,0	<5	<0,5

^{c)} Labor C

Serie 2 (Schlackengranulat IV)

Die Werte der gültigen AbfKlärV 1992 werden erreicht bzw. unterschritten.

Bis auf das Element Cr (215 mg/kg) werden die Anforderungen für die Novelle der AbfKlärV 2007 ebenfalls eingehalten.

Die niedrigen Werte für U und TI bei den Schlacken I bis III (zementgebundene Formlinge) sowie bei Schlacke IV (tiermehlgebundener Formling) zeigen, dass die aus Klärschlamm, Monoverbrennungaschen der Klärschlamm- bzw. Tiermehlverbrennung und Tiermehl erzeugten Mephrec-Schlacken eine gute Alternative für die derzeit auf Basis von höher mit U- und TI-belasteten Phosphorträgern hergestellten P₂O₅-haltigen Düngemittel darstellen.

10.3.6 Vergleich Formling und Schlacke - Oxide

Serie 1 (Schlackengranulate I bis III)

Aus dem Vergleich zwischen berechneter Analyse ³⁾ und chemisch bestimmter Analyse ²⁾ für Formling II ergeben sich nach Tafel 10_10 bis auf CaO und Fe₂O₃ ausreichend genaue Übereinstimmungen.

Damit sind die berechneten Zusammensetzungen für die Formlinge I und III als hinreichend genau einzuschätzen und können für die weiteren Betrachtungen verwendet werden.

Tafel 10_10 Oxide

	SiO ₂ % TS	Al ₂ O ₃ %TS	CaO % TS	MgO % TS	Fe _{met.} % TS	FeO % TS	Fe ₂ O ₃ %TS	P ₂ O ₅ % TS	Flüchtige ³⁾ % TS	Feuchte %
Serie 1										
I ^{1) 6)}	21,0	17,5	49,0	3,5	0,4	1,5	1,7	4,6		51,4 ⁴⁾
I ³⁾	11,2	4,8	12,6	1,5	-	-	7,6	6,3	50,3 ³⁾	
II ¹⁾	27,6	19,9	32,5	3,8	0,2	3,1	0,2	10,6		28,0 ⁴⁾
II ²⁾	13,5	9,2	26,0	2,9	1,3	0,9	4,1	11,6	28,0 ²⁾	
II ³⁾	13,8	9,9	17,8	2,2	-	-	6,6	12,0	30,2 ³⁾	
III ^{1) 6)}	16,0	14,5	50,5	2,5	0,3	2,2	0,5	12,0		15,6 ⁴⁾
III ³⁾	14,2	5,8	27,3	1,9	-	-	4,4	10,4	19,3 ³⁾	
Serie 2										
IV ¹⁾	27,5	20,0	33,8	3,3	1,3	1,2	0,1	3,8		13,8 ⁵⁾
IV ²⁾	4,8	1,7	7,8	0,6	1,6	0,6	0,1	6,3	75,6 ²⁾	
IV ³⁾	8,7	1,5	3,3	1,1	1,9	0,8	0,1	3,4	74,9 ³⁾	

¹⁾ Schlackegranulat Labor C

²⁾ Formlingsanalyse Labor C

³⁾ Formlingsanalyse berechnet auf Basis Analyse Einsatzstoffe; Aufkommensquelle + durchschnittliche Literaturangaben

⁴⁾ Formlingsanalyse Labor D

⁵⁾ Formlingsanalyse Labor E

⁶⁾ Kalziumsilicate liegen als Ca₂SiO₄ vor ¹⁾

Serie 2 (Schlackengranulat IV)

Die rechnerischen Werte der mineralischen Komponenten SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO und MgO sowie Fe_{met.} fallen sowohl kleiner als auch größer als die analytisch bestimmten Werte aus. Ursache dafür sind offenbar die Angaben der Aufkommensquellen (Klärschlamm) kombiniert mit Literaturangaben (Tiermehl).

Der berechnete Wert für •Flüchtige• stimmt gut mit der Analyse überein.

Für alle weiteren Betrachtungen wird die analytisch bestimmte Zusammensetzung ²⁾ verwendet.

10.3.7 Vergleich Formling und Schlacke - Schwermetalle

Tafel 10_11 Schwermetalle

	Pb mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Cu Mg/kg	Ni mg/kg	Hg mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg	U mg/kg	TI mg/kg
Serie 1										
I ¹⁾	<5,0	<0,4	68	123	13	<0,1	11	<5,0	<5,0	<1
I ³⁾	16	1,1	16,5	415,1	29	0,01	315	6,2	135	
II ¹⁾	<5,0	<0,5	116	133	6	<0,2	101	<5,0	<5,0	<0,5
II ²⁾	68	<1	89	580	39	0,4	1812	<5	<5	<0,5
II ³⁾	42	1,5	28	473	29	0,02	1064	9	125	
III ¹⁾	<5,0	<0,4	109	161	5	<0,1	37	<5,0	<5,0	<1
III ³⁾	100	1,8	40,9	493	23	0,03	461	9,3	78	
Serie 2										
IV ¹⁾	<5,0	<1	215	690	51	<0,2	110	<5,0	<5,0	<0,5
IV ²⁾	101	<1	125	329	38	0,5	601	<5,0	<5,0	<0,5
IV ³⁾	64	1,6	41	277	29	1,2	489	6,9		

¹⁾ Schlackegranulat Labor C

²⁾ Formlingsanalyse Labor C

³⁾ Formlingsanalyse berechnet (Basis Analyse Einsatzstoffe Labor A, umgerechnet auf Labor C)

Serie 1 (Schlackengranulate I bis III)

Die Größenordnungen der Analysenwerte ²⁾ für die Formlinge des Versuches II stimmen mit den Größenordnungen der auf Basis der Analysen der Einsatzstoffe für die Formlinge ³⁾ errechneten Zusammensetzungen überein. Ausnahmen sind die Werte für die Elemente Hg und U.

Die Abweichungen für die einzelnen Elemente sind unterschiedlich hoch und werden als Faktor in Tafel 10_12 dargestellt.

Serie 2 (Schlackengranulat IV)

Zwischen den berechneten ³⁾ und den analytisch ²⁾ bestimmten Werten bestehen zum Teil erhebliche Unterschiede.

Erwartungswerte Serie 1 und Serie 2

Für vergleichbare Verhältnisse werden die berechneten Werte ³⁾ für die Formlinge der Versuche I und II mit den ermittelten Faktoren in Tafel 13_12 auf die Erwartungswerte gem. Analyse ²⁾ normiert.

Tafel 10_12 Faktor II ¹⁾ = [II ²⁾ / II ³⁾]

	Pb mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Cu Mg/kg	Ni mg/kg	Hg mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg	U mg/kg	TI mg/kg
Serie 1										
II ¹⁾	1,619	0,667	3,178	1,226	1,345	20	1,703	0,555	0,04	
II ²⁾	68	<1	89	580	39	0,4	1812	<5	<5	<0,5
II ³⁾	42	1,5	28	473	29	0,02	1064	9	125	

¹⁾ Faktor

²⁾ Formlingsanalyse Labor C

³⁾ Formlingsanalyse berechnet auf Basis Analyse Einsatzstoffe Labor A

Für die Formlinge der Versuche II und IV werden die analysierten Werte ²⁾ für die weiteren Betrachtungen herangezogen. Damit ergeben sich für Serie 1 die in Tafel 10_13 dargestellten Werte.

Tafel 10_13 Schwermetalle

	Pb mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Ni mg/kg	Hg mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg	U mg/kg	TI mg/kg
Sp [°C] ²⁾	327	321	1850	1083	1453	-39	419	- ⁵⁾	1130	303
Vp [°C] ³⁾	1740	765	2500	2570	2910	357	907	622	3500	1460
Serie 1										
I ¹⁾	<5,0	<0,4	68	123	13	<0,1	11	<5,0	<5,0	<1
I ⁴⁾	25	0,7	52	509	38	0,2	537	3,4	5,4	
II ¹⁾	<5,0	<0,5	116	133	6	<0,2	101	<5,0	<5,0	<0,5
II ⁴⁾	68	<1	89	580	39	0,4	1812	<5	<5	<0,5
III ¹⁾	<5,0	<0,4	109	161	5	<0,1	37	<5,0	<5,0	<1
III ⁴⁾	162	1,2	130	604	31	0,6	785	5,2	3,1	
Serie 2										
IV ¹⁾	<5,0	<1	215	690	51	<0,2	110	<5,0	<5,0	<0,5
IV ⁴⁾	101	<1	125	329	38	0,5	601	<5,0	<5,0	<0,5

¹⁾ Schlackegranulat Labor C

²⁾ Schmelzpunkt Kubaschewski, Eavens Verlag Technik Berlin 1959

³⁾ Verdampfungspunkt Kubaschewski, Eavens Verlag Technik Berlin 1959

⁴⁾ Korrekturanalyse für Formlinge

⁵⁾ kein Schmelzpunkt bei Normaldruck

10.3.8 Ofengas

Das Ofengas wurde bei stabilem Ofengang / Schmelzen und vollständig gefülltem Schacht über Gasmäuse direkt aus der Schüttung, d.h. aus der Mitte der Schüttungshöhe zwischen der Schmelz- und Überhitzungszone und der Einwurföffnung der KKA gezogen. Daher ist von vollständig umgesetztem Sauerstoff, d.h. einem sauerstofffreien Ofengas auszugehen.

Die Analyseergebnisse wurden bis auf Versuch IV aus jeweils zwei Proben gemittelt. Deutlich wird der Einfluss des Tiermehls auf die Erhöhung des Heizwertes des Reaktionsgases (Ofengases).

Für den Versuch IV ergeben sich bei etwas geringerer Restfeuchte als bei Versuch III etwas höhere H₂-Gehalte, die offenbar mit dem Einsatz von Tiermehl als Bindemittel und dem stark reduzierenden Charakter (Verbrennungsverhältnis h_v= 36,2%) zusammenhängen.

Tafel 10_14 Ofengas

Mischung			Serie 1			Serie 2
			II	I	III	IV
Tiermehl	im Formling	[%]	-	-	-	47
Feuchte	im Formling	[%]	28	51	16	13
Gasanalyse	berechnet		Mittelwert	Mittelwert	Mittelwert	Einzelwert
Probenanzahl			n=2	n=2	n=2	n=1
H ₂	Vol.-%		5,17	9,65	3,26	4,46
N ₂	Vol.-%		59,58	52,83	55,69	51,59
CO	Vol.-%		12,86	18,05	24,47	27,05
CO ₂	Vol.-%		22,19	18,87	16,26	15,34
CH ₄	Vol.-%		0,11	0,41	0,23	0,92
C ₂ H ₆	Vol.-%		0,03	0,05	<0,01	0,11
C ₂ H ₄	Vol.-%		0,04	0,11	0,06	0,41
C ₃ H ₈	Vol.-%		<0,01	-	-	0,10
C ₃ H ₆	Vol.-%		<0,01	0,02	0,02	0,01
H ₂ S	mg/m ³		583	676 ¹⁾	2510	33
COS	mg/m ³		180	262 ¹⁾	937	211
CS ₂	mg/m ³		155	178	257	237
Mercaptanschwefel	mg/m ³		169	120 ¹⁾	553	55
h _v = CO ₂ /(CO ₂ +CO)	%		63,3	51,1	39,9	36,2
Hu	kJ/Nm ³		2299	3597	3630	4652

1) Einzelwert • Zweitprobe mit Verlusten bei Überführung von Maus zu Absorptionslösung; verworfen

Der unterschiedliche Wasserstoffgehalt von Serie 1 ist augenscheinlich Resultat der mit den Formlingen eingebrachten Restfeuchte.

11. Ökologische Bilanzierung

11.1 Vorbemerkungen

Für die KKA sind nur der Versuchsbetrieb und kurze, effektive Schmelzzeiten, d.h. die Erzeugung von nur vergleichsweise geringen Schlackemengen genehmigt.

Schon kleine Erfassungsfehler der Mengen an Gesamtschlacke, Gesamtstaub und Gesamteisen müssen demzufolge zu vergleichsweise großen prozentualen Bilanzfehlern führen.

Darüber hinaus erwies es sich als schwierig, homogenes Probematerial für die metallische Schmelze zu finden. Die Elemente Cd, Hg, U und Tl waren mit dem eingesetzten Spektrometer der TU Bergakademie Freiberg nicht bestimmbar.

11.2 Metalllegierung

Mehrfachanalysen an ein und denselben Proben der erzeugten Eisenlegierungen ergaben große Streuungen. Die deshalb zur Vergleichmäßigung hergestellten Umschmelzproben erstarrten ebenfalls mehr oder weniger porös.

Grund ist wahrscheinlich der hohe P-Gehalt im Eisen (überwiegend > 2,88 %) und der erhöhte Gasgehalt (Stickstoff überwiegend > 0,036 %). Beide Elemente sind aus der Metallurgie als Indikatoren für Porosität in erstarrten Gusseisenlegierungen bekannt.

11.2.1 Serie I - Versuch II

Von den weiß erstarrten Proben (II_1; II_2) war II_1 ferromagnetisch und II_2 nichtmagnetisch.

Probe II_3 war grau erstarrt und für eine Analyse im Spektrometer nicht geeignet.

Korrespondierend zur Porosität wurden bis auf die grau erstarrte Probe II_3 in den Proben P-Gehalte > 2,88 % und N₂-Gehalte > 0,036 % festgestellt. Am Probematerial wurden je zwei Abfunktungen an zwei Probereichen vorgenommen. Für die nachfolgenden Bilanzen werden die Ergebnisse Probe II_4 (Umschmelzprobe) genutzt.

Tafel 11_1 Eisenlegierung – Basiseisen und Serie 1 / Versuch II

	I bis IV Basis- eisen	Serie 1							
		II_1 06.06. 2008		II_2 06.06. 2008		II_3 06.06. 2008		II_4 06.06. 2008	
porös		X		X		X		X	
n ¹⁾	2	1 ⁵⁾		1 ⁵⁾		1 ⁶⁾		1 ³⁾⁵⁾	
N ⁴⁾	1	2		2		2		2	
	∅ ± s	∅ ± s		∅ ± s		∅ ± s		∅ ± s	
Fe [%]	93,95	95,52		94,38		91,02		91,1	
C [%]	3,96 0,212	<1,40 -		<1,40 -		>5,60 -		2,08 0,092	
Si [%]	1,24 0,000	<0,01 -		<0,01 -		1,15 0,798		2,56 0,014	
Mn [%]	0,32 0,045	0,004 0,005		0,04 0,001		0,13 0,087		0,18 0,002	
P [%]	0,02 0,008	>2,88 -		>2,88 -		1,79 1,111		>2,88 -	
S [%]	0,08 0,057	0,04 0,009		0,05 0,006		0,23 0,101		0,08 0,002	
N [%]	0,02 0,0003	>0,036 -		>0,036 -		0,028 0,016		>0,036 -	
Pb [mg/kg]	20 0	40 21		140 42		66 27		83 5	
Cr [mg/kg]	620 0	81 84		950 14		325 237		1040 14	
Cu [mg/kg]	2340 410	565 573		8540 692		1197 917		3815 35	
Ni [mg/kg]	450 14	170 57		960 296		737 806		835 49	
Zn [mg/kg]	10 0	38 18		83 38		38 14		10 0	
As [mg/kg]	130 ²⁾ -	45 11		<10 -		1130 1036		110 14	

- 1) Probeanzahl 4) Analysen je Probe
2) Einzelanalyse 5) weiß erstarrt
3) Umschmelzprobe 6) grau erstarrt

11.2.2 Serie I - Versuch I

Die Proben I_1 und I_2 stellen Umschmelzproben aus dem Probematerial der drei relevanten Schlackeabstichen 2, 3 und 4 dar.

Tafel 11_2 Eisenlegierung – Basiseisen und Serie 1 / Versuch I

	I bis IV Basis- eisen	Serie 1							
		I_1 27.06. 2008		I_2 27.06. 2008		I_3 27.06. 2008			
porös		X		X		X			
n ¹⁾	2	1 ³⁾⁵⁾		1 ³⁾⁵⁾		1 ⁷⁾			
N ⁴⁾	1	2		2		4			
	∅ ± s	∅ ± s		∅ ± s		∅ ± s			
Fe		93,95		94,4		98,2		89,9	
C [%]	3,96 0,212	<1,40 -		0,39 0,031		3,45 0,556			
Si [%]	1,24 0,000	0,04 0,002		0,08 0,007		2,13 0,074			
Mn [%]	0,32 0,045	0,05 0,001		0,05 0,001		0,11 0,001			
P [%]	0,02 0,008	>2,88 -		>0,16 -		>2,88 -			
S [%]	0,08 0,057	>0,28 -		>0,12 -		>0,28 -			
N [%]	0,02 0,0003	>0,036 -		>0,036 -		>0,036 -			
Pb [mg/kg]	20 0	70 6		39 1		205 26			
Cr [mg/kg]	620 0	685 21		585 7		738 17			
Cu [mg/kg]	2340 410	6090 183		5850 42		3413 77			
Ni [mg/kg]	450 14	950 14		1210 57		718 107			
Zn [mg/kg]	10 0	<10 -		<10 -		117 36			
As [mg/kg]	130 ²⁾ -	39 13		30 8		34 11			

- 1) Probeanzahl 4) Analyse pro Probe
2) Einzelanalyse 5) weiß erstarrt
3) Umschmelzprobe 7) Probe in direkten Kontakt mit Schlacke

Probe I_3 wurde aus an Schlacke des Schlackeabstiches 4 anhaftendem Eisen gewonnen und ist deshalb relevant für den Nachweis der beim Mephrec-Verfahren vermuteten Reduktion von Oxiden und der Wirkung des Schmelzbades als Schwermetallsenke. Deshalb werden diese Werte in den nachfolgenden Bilanzen verwendet.

Wesentlich sind der hohe P-Gehalt > 2,88 % und der hohe N₂-Wert > 0,036.

Die Abweichungen bei Pb und Zn zwischen den Proben I_1 und I_2 einerseits und I_3 andererseits deuten auf den großen Einfluss der metallurgischen Schlacke-Metallbad-Reaktionen hin, die auf Grund der vergleichsweise geringen Schmelzmengen sowie Schmelz- und Kontaktzeiten bei den Proben I_1 und I_2 weniger wirksam als bei Probe I_3 waren.

11.2.3 Serie I - Versuch III

Es wurden Einzelproben aus drei relevanten Schlackeabstichen gewonnen und eine Umschmelzprobe für die Analyse am Spektrometer hergestellt.

Tafel 11_3 Eisenlegierung – Basiseisen und Serie 1 / Versuch III

		I bis IV		Serie 1	
		Basis-	eisen	III	11.07. 2008
porös				x	
n ¹⁾		2		1 ³⁾⁵⁾	
N ⁴⁾		1		5	
		Ø	± s	Ø	± s
Fe		93,95		98,9	
C	[%]	3,96	0,212	0,004	0,002
Si	[%]	1,24	0,000	0,018	0,015
Mn	[%]	0,32	0,045	0,003	0,0005
P	[%]	0,02	0,008	0,354	0,021
S	[%]	0,08	0,057	0,393	0,061
N	[%]	0,02	0,0003	0,017	0,002
Pb	[mg/kg]	20	0	83	11
Cr	[mg/kg]	620	0	15	3
Cu	[mg/kg]	2340	410	1940	102
Ni	[mg/kg]	450	14	626	233
Zn	[mg/kg]	10	0	28	28
As	[mg/kg]	130 ²⁾	-	63	44

- 1) Probeanzahl
2) Einzelanalyse
3) Umschmelzprobe
4) Analyse pro Probe
5) weiß erstarrt

Mit einem Fe-Gehalt = 99,1 % weicht diese Legierung deutlich von den Versuchen I (89,9 %) und II (91,1 %) ab. Dies deutet ebenso wie der P-Gehalt mit 0,354 % (Probe I_2 = >0,16 %) daraufhin, dass hier Probematerial gewonnen wurde, welches ähnlich dem von Probe I_2 (Fe = 98,2 %) eine nur schwachen Schlacke-Metallbad-Reaktionen unterworfenen Legierung repräsentiert und primär aus reduzierten Eisenoxiden der eingesetzten Formlinge besteht.

Diese Probe ist somit nicht repräsentativ für den Gesamtprozess und wird in der nachfolgenden Bilanz eine Sonderstellung einnehmen.

11.2.4 Serie 2 - Versuch IV

Aus zwei relevanten Schlackeabstichen wurden zwei Einzelproben gewonnen, die direkt abgefunkt wurden. Die Ergebnisse zeigen einen großen Unterschied bei der klassischen Fünferanalyse für die Elemente C, Si und S sowie für die erfassten Spurenelemente.

Probe IV_1 repräsentiert offenbar eine nur geringen Schlacke-Metallbad-Reaktionen unterworfenen Legierung.

Probe IV_2 wird nachfolgend für die Bilanzen berücksichtigt.

Tafel 11_4 Eisenlegierung – Basiseisen und Serie 2/ Versuch IV

		I bis IV Basis- eisen		Serie 2			
				IV_1 14.10. 2008		IV_2 14.10. 2008	
porös				X		x	
n ¹⁾		2		1 ⁵⁾		1 ⁵⁾	
N ⁴⁾		1		4		3	
		Ø	± s	Ø	± s	Ø	± s
Fe		93,95		92,55		86,8	
C	[%]	3,96	0,212	0,31	0,13	3,44	2,44
Si	[%]	1,24	0,000	0,51	0,14	5,51	0,986
Mn	[%]	0,32	0,045	0,35	0,10	0,22	0,051
P	[%]	0,02	0,008	>2,88	-	2,10	1,348
S	[%]	0,08	0,057	0,054	0,007	>0,42	-
N	[%]	0,02	0,0003	0,408	0,101	>0,492	-
Pb	[mg/kg]	20	0	<20	-	245	92
Cr	[mg/kg]	620	0	3647	1039	593	231
Cu	[mg/kg]	2340	410	22350	7941	4376	523
Ni	[mg/kg]	450	14	19689	402	1210	331
Zn	[mg/kg]	10	0	99	8	>360	-
As	[mg/kg]	130 ²⁾	-	49	9	460	235

- 1) Probeanzahl
2) Einzelanalyse
4) Analyse pro Probe
5) weiß erstarrt

11.3 Mengenerfassung

Zur Mengenerfassung wurden das mit dem ersten Schlackeabstich abgezogene Flüssigisen, die aus den Schlackeabstichen resultierenden Granulatmengen mit Anteilen von eisenmetallischer Legierung und der nach Schmelzende und dem Ofenziehen aus dem Schacht ausgetragene Ofenschutt (Konglomerat aus Schlacke, Eisenlegierung und Koks) berücksichtigt.

Schlacke und Eisenlegierung wurden manuell aus dem Ofenschutt separiert.

Die Gesamtstaubmenge wurde als Summe der im Wäscher abgesetzten Grobstaubmengen und der im Wäscherwasser enthaltenen, sich später abgesetzten Feinstaubmengen (kleinste ermittelte Partikelgröße 10 mm) bestimmt.

Tafel 11_5 Mengenerfassung

		II	Serie 1 I	III	Serie 2 IV
Anteil Filterasche	im Formling	40,0 %	0,0 %	60,0 %	0,0 %
Anteil Flüchtige	im Eintrag	44,7%	61,3%	33,9%	72,8%
Gesamt-Eintrag		336,0 kg	336,7 kg	295,7 kg	325,0 kg
Formlinge	TS	241,2 kg	211,4 kg	215,2 kg	273,3 kg
Koks	TS	85,5 kg	110,8 kg	64,9 kg	30,1 kg
Kalkstein	TS	0,0 kg	0,0 kg	0,0 kg	6,3 kg
Basiseisen		9,3 kg	14,5 kg	15,5 kg	15,3 kg
Gesamt-Austrag		188,7 kg	157,6 kg	174,6 kg	86,9 kg
Schlackegranulat	TS	169,5 kg	107,7 kg	155,3 kg	58,8 kg
Eisenlegierung		11,3 kg	18,0 kg	16,0 kg	17,5 kg
Staub aus Wäscher grob ¹⁾	TS	7,5 kg	15,8 kg	2,7 kg	1,6 kg
Staub aus Wäscher fein ¹⁾	TS	0,5 kg	16,2 kg	0,7 kg	8,9 kg
Vom Gesamt Eintrag als Schlackegranulat		50,5%	32,0%	52,5%	18,1%
Vom Gesamt Eintrag als Wäscherstaub		2,4%	9,5%	1,1%	3,2%
Vom Gesamt Eintrag als Eisenlegierung		3,3%	5,3%	5,4%	5,4%
Vom Gesamt Eintrag als Gas		43,8%	53,2%	40,9%	73,3%

¹⁾ Korngröße >= 10 mm

Mit sinkenden Anteilen an Flüchtigen, d.h. steigenden Anteilen Mineralisches nimmt in der Reihenfolge IV; I; II; III nimmt der Austrag an Schlackegranulat zu und der Austrag von Gas (zuzüglich im Rotationswäscher nicht abgeschiedenen Feinststaubes < 10 mm) ab.

Aus dem Vergleich zwischen zement- und tiermehlgebundenen Klärschlamm-Formlingen (Versuch I und IV) einerseits sowie zementgebundenen Klärschlamm-Filterasche-Formlingen (Versuch II; III) andererseits zeigen sich Unterschiede beim Staubanfall, die auf eine effektivere hydraulische Bindung bei Zusatz von Filteraschen hinweist. Filteraschen haben oft latent hydraulische Eigenschaften und bilden gemeinsam mit Zement die Binderbrücken zwischen den Klärschlammteilchen. Durch die innige Vermischung und hohe Verdichtung von Klärschlamm, Filterasche und Zement im Extruder wird die Wirksamkeit dieser Binderbrücken optimiert, der Staubanteil liegt mit ca. 3 % vgl. niedrig.

Auch die Kompaktierung von Klärschlamm und Tiermehl im Extruder (Aktivierung der enthaltenen Tiermehlfette) ist entsprechend Versuch IV eine Alternative zur Zementbindung.

Der Staubanteil für einen reinen Klärschlamm-Zement-Formling (Versuch I, Klärschlamm aus gleicher Aufkommensquelle wie für Versuch II und III, gleicher Entnahmezeitpunkt) liegt dagegen mit 9,5 % deutlich höher.

Der reduzierende Charakter des Mephrec-Verfahrens zeigt sich in den höheren Absolutmengen an ausgetragener eisenmetallischer Legierung gegenüber den Mengen des zugesetzten Basiseisens.

11.4 Stoffbilanzen

11.4.1 Gesamt-Eisenbilanz

Die Mengen wurden durch Auswiegen der schmelzflüssig abgestochenen Metallfraktionen sowie durch manuelles Auslesen und Verwiegen der festen Metallfraktionen aus den granulierten Schlacken und dem Ofenschutt nach dem •Ziehen• des Ofens bestimmt.

Wie von einem reduzierend arbeitenden metallurgischen Verfahren erwartet, finden sich mit ca. 50 % bis ca. 75 % der Hauptanteil des als Fe berechneten Eintrages ($Fe_{\text{metall.}} + FeO + Fe_2O_3$) als Eisenlegierung wieder. Dieses Ergebnis korrespondiert mit den sinkenden Verbrennungsverhältnissen, respektive dem Ansteigen des CO-Gehaltes des Ofengases und dem reduzierenden Verhalten des Gesamtprozesses (Versuche I bis IV; Tafel 10_14).

Tafel 11_6 Gesamt-Eisenbilanz (Fe_{Gesamt})

	II	Serie 1 I	III	Serie 2 IV
Eintrag				
Formlinge	11,9kg	11,2kg	6,6kg	5,8kg
Koks	0,6kg	0,7kg	0,4kg	0,2kg
Kalkstein	0,0kg	0,0kg	0,0kg	0,0kg
Basiseisen	8,7kg	13,6kg	14,6kg	14,4kg
Austrag				
Schlackegranulat	4,7kg	3,0kg	3,7kg	2,4kg
Eisenlegierung	10,3kg	16,1kg	15,8kg	15,2kg
Staub¹⁾	6,3kg	6,4kg	2,1kg	2,8kg
Fe Gesamt Eintrag im Schlackegranulat	22,3%	11,6%	17,0%	11,6%
Fe Gesamt Eintrag als Eisenlegierung	48,2%	63,2%	73,3%	74,7%
Fe Gesamt Eintrag im Staub¹⁾	29,4%	25,2%	9,7%	13,7%

¹⁾ Schätzung als Differenz zwischen Eintrag und Austrag

In das Schlackegranulat werden Gesamteisenanteile von rd. 12 % bis ca. 22 % eingebracht, so dass in der Stauffraktion mit Anteilen von ca. 10 % bis 30 % des zugeführten Gesamteisens gerechnet werden muss.

11.4.2. Fe₂O₃ – FeO – Fe - Bilanz

Analytisch wurde in den Ausgangsmaterialien für die Versuche I und III das Eisen als Fe₂O₃ ausgewiesen. Eine Fe₂O₃•FeO•Fe-Bilanz ist somit nur für die Versuche II und IV möglich.

Tafel 11_7 Fe₂O₃ – FeO – Fe - Bilanz

	II	Serie 1 II	II	IV	Serie 2 IV	IV
Eintrag	Fe met.	FeO	Fe₂O₃	Fe met.	FeO	Fe₂O₃
Formlinge	3,2 kg	2,3 kg	9,9 kg	4,4 kg	1,6 kg	0,2 kg
Koks			0,8 kg			0,3 kg
Kalkstein						
Basiseisen	8,7 kg			14,4 kg		
Austrag	Fe met.	FeO	Fe₂O₃	Fe met.	FeO	Fe₂O₃
Schlackegranulat	0,4 kg	5,3 kg	0,4 kg	1,7 kg	0,7 kg	0,2 kg
Eisenlegierung	10,3 kg			15,2 kg		
Eintrag im Schlackegranulat	3,4 %	230,4 %	3,7 %	9,0 %	43,8 %	40,0 %
Eintrag in Eisenlegierung	86,6 %			80,9 %		

Der um das 2,3-fache höhere Austrag von FeO gegenüber dem Eintrag bei Versuch II zeigt, dass bei einem entsprechend hohen Eisenoxidangebot ein erheblicher Anteil des eingebrachten Fe₂O₃ zu FeO reduziert und mit dem Schlackeanteil ausgebracht wird.

Das Reduktionspotential von Versuch II (CO = 12,9 Vol.-%) war offenbar nicht ausreichend stark, um unter den gegebenen Verhältnissen FeO weiter zu Fe_{met.} zu reduzieren.

Dagegen wird bei Versuch IV deutlich, dass die Einträge FeO und Fe₂O₃ über die Formlinge und den eingesetzten Koks nur zu rd. 42 % im Schlackegranulat wieder zu finden sind. Hier erfolgte offenbar eine Weiterreduktion von FeO zu Fe_{met.}

Die Anteile Fe_{met.} im Schlackegranulat sind bei Versuch II und IV unterschiedlich hoch. Neben den bei allen Versuchen zu berücksichtigenden Schwierigkeiten einer exakten Schlacke-Eisentrennung (metallisches Eisen haftet teilweise an der Schlacke, Körnung teilweise < 1 mm), korrespondiert der höhere Anteil bei Versuch IV (9,0 %) mit dem stärker reduzierenden Verhalten des Prozessgases (Versuch IV CO = 27,1 Vol.-%; Versuch II CO = 12,9 Vol.-%). Die dadurch reduzierbaren Eisenoxide und das eingebrachte metallische Eisen (Fe_{met.}) werden im Wesentlichen (rd. 84 %) als Eisenlegierung ausgetragen.

11.4.3 Phosphor - Bilanz

Tafel 11_8 Gesamt-Phosphor (P_{Gesamt})

	II	Serie 1 I	III	Serie 2 IV
Anteil Filterasche im Formling	40,0 %		60,0 %	
Anteil Phosphor im Formling	11,6 %	6,3 %	12,0 %	6,3 %
Eintrag				
Formlinge	12,210 kg	5,821 kg	9,794 kg	7,515 kg
Koks	0,049 kg	0,064 kg	0,038 kg	0,017 kg
Kalkstein				
Basiseisen	0,002 kg	0,003 kg	0,003 kg	0,003 kg
Anteil Phosphor aus Formling	99,6 %	98,9 %	99,6 %	99,7 %
Austrag				
Schlackegranulat	7,826 kg	2,181 kg	8,130 kg	1,155 kg
Eisenlegierung	0,324 kg	0,517 kg	0,057 kg ²⁾	0,368 kg
Staub¹⁾	4,111 kg	3,190 kg	1,648 kg	6,012 kg
P Gesamt Eintrag im Schlackegranulat	63,8 %	37,0 %	82,7 %	15,3 %
P Gesamt Eintrag in Eisenlegierung	>2,6 %	> 8,8 %	0,6 % ²⁾	4,9 %
P Gesamt Eintrag im Staub¹⁾	< 33,5 %	< 54,2 %	16,8 %	79,8 %

¹⁾ Schätzung als Differenz zwischen Eintrag und Austrag

²⁾ Probe nicht repräsentativ für Mephrec-Gesamtprozess

Der Gesamt-Phosphor-Eintrag wird nach Tafel 11_8 hauptsächlich (rd. 99,5 %) aus den eingesetzten P-Trägern Tiermehl, Filteraschen und Klärschlamm rekrutiert.

Bei den zementgebundenen Klärschlamm-Filterasche-Formlingen (II, III) beträgt der realisierte Gesamteintrag von Phosphor ca. 12 %, während der Gesamteintrag für zement- bzw. tiermehlgebundene Formlinge bei 6,3 % liegt.

Das P-Ausbringen im Schlackegranulat ergibt sich für die Versuche II und III (zementgebundene Klärschlamm- Filterasche-Formlinge) zu 63,8 % bzw. 82,7 % und ist deutlich höher als beim zementgebundenen Klärschlammformling (Versuch I: 37 %) und beim tiermehlgebundenen Formling (Versuch IV: 15,3 %).

Da sich einerseits für Versuch III (60 % Anteil Filterasche) ein höherer Wert als für Versuch II (40 % Filterasche) und andererseits für den tiermehlgebundenen Klärschlammformling (Versuch IV) mit nur 15,3 % ein deutlich niedrigerer Wert als für den zementgebundenen Klärschlammformling (Versuch I: 37 %) ergibt, ist eine Abhängigkeit vom Schmelz-Vergasungs-Verhalten in der KKA wahrscheinlich.

Je höher der Eintrag an mineralischen Anteilen (Filterasche) ist, umso stärker wird der Anteil der Schlacke-Metallbad-Reaktionen ausgeprägt und umso mehr Phosphor wird im Schlackegranulat gebunden.

Entgegengesetzt wirkt ein erhöhter Anteil an vergasungsfähigen Substanzen, so dass in tiermehlgebundenen Klärschlammformlingen der Anteil der Schlacke-Metallbad-Reaktionen gegenüber dem Vergasungsprozess zurückgedrängt wird. Hohe Anteile Flüchtige (vergasungsfähigen Substanzen) erhöhen zudem die Ofengasmenge und somit die Strömungsgeschwindigkeit im Ofenschacht, wodurch der als Staub ausgetragene Anteil steigt (vgl. Tafel 11_5) und die verfügbare Zeit für den Übergang des Phosphors aus den eingesetzten Formlingen in die Schlacke sinkt (Reihenfolge der Versuche III -> II -> I -> IV).

Das P-Ausbringen in den gebildeten Eisenlegierungen kann mit den festgestellten durchschnittlichen P-Gehalten von > 2,88 % (Versuch II, I) bzw. 2,1 % (Versuch IV) in den Legierungen als sehr hoch angenommen werden. Hohe Temperaturen, wie durch den thermischen Umsatz und den Energieeintrag von filteraschefreien Formlingen (hier ist das Energie verbrauchende Schmelzen von mineralischen Komponenten minimiert) erhöhen die Wahrscheinlichkeit der Lösung von P als Legierungselement im Eisen, wobei die bereits erläuterte Wirkung erhöhter Anteile Flüchtige (vergleiche Versuch I und Versuch IV) auf die Wirkung der Schlacke-Metallbad-Reaktionen im Gesamtprozess zu berücksichtigen sind.

Die Eisenlegierung für Versuch III war offensichtlich nicht repräsentativ. Generell ist zu vermuten, dass der P-Gehalt im Eisen größer als die durchschnittlich analysierte obere Nachweisgrenze von 2,88 %, also entsprechend der maximalen Löslichkeit in α -Eisen ist.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass eine Abhängigkeit von der Energiezufuhr (erzeugte Temperaturen beim Schmelz-Vergasungsprozess), der Strömungsgeschwindigkeit des Ofengases im Schacht, dem Verstaubungsverhalten sowie der Bindung der Einsatzstoffe besteht.

11.4.4 Schwermetalle

11.4.4.1 Leichtflüchtige

Eingeteilt nach dem Verdampfungspunkt < 1000 °C (Tafel 10_13) sind von den Schwermetallen Cd, Hg, Zn und As als leichtflüchtig einzuordnen. Diese Elemente sollten bevorzugt mit dem Ofengas ausgetragen werden und im Regelfall als oxidischer Staubbestandteil (Ausnahme: Hg) kondensieren.

11.4.4.1.1 Kadmium

Kadmium war nicht Bestandteil des Analyseprogrammes des eingesetzten Spektrometers. Sowohl für das eingesetzte Basiseisen als auch für die erzeugte eisenmetallische Legierung konnten keine Gehalte ermittelt werden. Kadmium ist im Gusseisen unerwünscht und geht im Kupolofen-Schmelzprozess verloren [30].

Tafel 11_9 Kadmium

	II	Serie 1 I	III	Serie 2 IV
Anteil Filterasche im Formling	40,0 %		60,0 %	
Eintrag Formlinge	241 mg	161 mg	261 mg	273 mg
Austrag Schlackegranulat Staub ¹⁾	85 mg 156 mg	43 mg 117 mg	62 mg 199 mg	29 mg 244 mg
Gesamt Eintrag im Schlackegranulat	35,1%	26,8%	23,8%	10,8%
Gesamt Eintrag im Staub ¹⁾	64,9%	73,2%	76,2%	89,2%

¹⁾ Schätzung als Differenz zwischen Eintrag und Austrag

Für die Bilanz sind keine, von der Aufkommensquelle abhängige Beimengungen von Kadmiumverbindungen im Kalkstein oder dolomitierten Kalkstein zu berücksichtigen [31]. Entsprechende Verbindungen in der Koksasche sind ebenfalls vernachlässigbar.

Bei Einsatz der zementgebundenen Formlinge wird ein Anteil bis 35 % und beim tiermehlgebundenen Formling ein Anteil bis 11 % in die Schlackephase eingebunden.

Der Hauptteil des leichtflüchtigen Elementes (Verdampfungspunkt: 765 °C) muss sich wie erwartet im Staub finden.

Der Eintrag in das Schlackegranulat IV liegt, entsprechend der höheren Strömungsgeschwindigkeiten im Ofenschacht mit rd. 11 % deutlich niedriger als bei Serie I.

11.4.4.1.2 Quecksilber

Quecksilber spielt in der Gusseisenmetallurgie keine Rolle und war demzufolge ebenfalls nicht Bestandteil der Gusseisenanalytik, so dass sowohl für das eingesetzte Basiseisen als auch für die erzeugte eisenmetallische Legierung keine Gehalte ermittelt werden konnten.

Als leichtflüchtiges (Verdampfungspunkt 357 °C) und edles Element ist seine Kondensation am Staub zu erwarten.

Der Eintrag in das Schlackegranulat liegt bei max. 35 %, wobei wiederum für Versuch IV ein Minimum < 10 % ermittelt werden konnte.

Tafel 11_10 Quecksilber

	II	Serie 1 I	III	Serie 2 IV
Anteil Filterasche im Formling	40,0 %		60,0 %	
Eintrag Formlinge	96 mg	66 mg	144 mg	137 mg
Austrag Schlackegranulat Staub ¹⁾	34 mg 63 mg	11 mg 55 mg	16 mg 129 mg	12 mg 125 mg
Gesamt Eintrag im Schlackegranulat	35,1%	16,3%	10,8%	8,6%
Gesamt Eintrag im Staub ¹⁾	64,9%	83,7%	89,2%	91,4%

¹⁾ Schätzung als Differenz zwischen Eintrag und Austrag

11.4.4.1.3 Zink

Der Verdampfungspunkt von metallischem Zink wird mit 907 °C angegeben.

Mineralogisch sind in Calcit (CaCO₃) oder Dolomit (MgCO₃) wenn überhaupt, dann nur sehr selten Zn-Gehalte bis 2 % zu berücksichtigen [31]. Für den bei Versuch IV verwendeten Kalkstein wurde deshalb kein Zn berücksichtigt. Für Koksaschen waren ebenfalls keine Angaben zum Zn-Gehalt verfügbar.

Entsprechend der Eigenschaft des Zn beim Erhitzen an Luft unter Bildung von ZnO (Rauch) zu verbrennen, ist der Anteil vom eingetragenen Gesamtzink in der Schlacke mit maximal 4 % sehr klein.

Der in der Eisenlegierung ausgebrachte Anteil beträgt ebenfalls max. etwa 3,9 % und bestätigt die Neigung des Elementes, nur in geringem Maße im Eisen aufgenommen zu werden.

Als Staub werden demzufolge ca. 96 % ausgetragen.

Tafel 11_11 Zink

	II	Serie 1 I	III	Serie 2 IV
Anteil Filterasche im Formling	40,0 %		60,0 %	
Eintrag Formlinge Basiseisen	437054 mg 93 mg	113468 mg 145 mg	168971 mg 155 mg	164269 mg 153 mg
Austrag Schlackegranulat Eisenlegierung Staub ¹⁾	17120 mg 113 mg 419822 mg	1185 mg 2101 mg 110183 mg	5744 mg 445 mg 162782 mg	1353 mg 6308 mg 156608 mg
Gesamt Eintrag im Schlackegranulat	3,92 %	1,04 %	3,40 %	0,82 %
Gesamt Eintrag in Eisenlegierung	0,03 %	1,85 %	0,26 %	3,84 %
Gesamt Eintrag im Staub ¹⁾	96,04 %	96,98 %	96,25 %	95,25 %

¹⁾ Schätzung als Differenz zwischen Eintrag und Austrag

11.4.4.1.4 Arsen

Arsen hat einen Verdampfungspunkt von rd. 622 °C.

Im Eisen können bis zu 7 % As in fester Lösung, vor allem als FeAs₂ (Eisenarsenid), enthalten sein. Bei Gegenwart von Zementit entstehen ternäre Arsenid-Carbid-Eutektika. In Roheisen und Gusseisen sind gewöhnlich bis 0,1 % As enthalten.

Ein die Bilanz entscheidend beeinflussender As-Gehalt sowohl im eingesetzten Koks als auch im Kalkstein ist nicht zu vermuten und wird deshalb vernachlässigt.

Bei Versuch IV wurde in der ausgetragenen Eisenlegierung ein As-Gehalt analysiert, die mit ca. 460 mg/kg deutlich anders als der Durchschnittsgehalt für die Versuche I bis III (ca. 69 mg/kg) ist. Da nach der Bilanz mehr Arsen ausgetragen wird als eingetragen wurde, ist die Analyse somit als offensichtliche Fehlanalyse einzuordnen.

Tafel 11_12 Arsen

	II	Serie 1 I	III	Serie 2 IV
Anteil Filterasche im Formling	40,0 %		60,0 %	
Eintrag Formlinge Basiseisen	1206 mg 1209 mg	766 mg 1885 mg	1168 mg 2015 mg	1367 mg 1989 mg
Austrag Schlackegranulat Eisenlegierung Staub ¹⁾	848 mg 1238 mg 330 mg	538 mg 615 mg 1498 mg	776 mg 1014 mg 1392 mg	294 mg 8061 mg ²⁾ -4999 mg
Gesamt Eintrag im Schlackegranulat	35,1 %	20,3 %	24,4 %	8,8 %
Gesamt Eintrag in Eisenlegierung	51,2 %	23,2 %	31,9 %	240,2 % ²⁾
Gesamt Eintrag im Staub ¹⁾	13,7 %	56,5 %	43,7 %	

¹⁾ Schätzung als Differenz zwischen Eintrag und Austrag

²⁾ Analytik nicht repräsentativ

Berücksichtigt man den ebenfalls analysierten Wert 49 mg/kg (vergleiche Probe IV_1; Tafel 11_4), ergeben sich Ergebnisse entsprechend den Versuchen I bis III, d.h. vom eingetragenen As gehen etwa 8,8 % in die Schlacke, 25,6 % in die Eisenlegierung und etwa 65,6 % in den Staub.

Der Eintrag in die Eisenlegierung entspricht damit grundsätzlich dem aus der Eisenmetallurgie bekannten Verhalten des Elementes, das bei hohen Temperaturen zu erheblichen Anteilen im g- und a - Eisen gelöst werden kann.

Für die Versuche I bis III ergibt sich, dass etwa 20 • 35 % im Schlackegranulat verbleiben, etwa 25 bis 50 % in die Eisenlegierung übergehen und ein Anteil von ca. 14 bis 57 % mit dem Staub ausgetragen werden.

11.4.4.2 Schwerflüchtige Spurenelemente

Eingeteilt nach dem Verdampfungspunkt > 1000 °C (Tafel 10_13) sind die Elemente Pb, Cr, Cu, Ni, U und Tl als schwerflüchtig einzuordnen.

11.4.4.2.1 Blei

Die Bilanz entscheidend beeinflussende Gehalte im eingesetzten Koks und Kalkstein sind nicht zu vermuten. Blei hat einen Schmelzpunkt von 327 °C und seine Löslichkeit im Gusseisen ist sehr niedrig. Der Bleigehalt kann aber durch Zugabe bleihaltiger Einsatzstoffe bis auf 0,02 % ansteigen.

Tafel 11_13 Blei

	Serie 1			Serie 2
	II	I	III	IV
Anteil Filterasche im Formling	40,0 %			60,0 %
Eintrag Formlinge Basiseisen	16402 mg 186 mg	5280 mg 290 mg	34725 mg 310 mg	27606 mg 306 mg
Austrag Schlackegranulat Eisenlegierung Staub¹⁾	848 mg 928 mg 14812 mg	538 mg 3681 mg 1351 mg	776 mg 1331 mg 32927 mg	294 mg 4293 mg 23325 mg
Gesamt Eintrag im Schlackegranulat	5,1%	9,7%	2,2%	1,1%
Gesamt Eintrag in Eisenlegierung	5,6%	66,1%	3,8%	15,4%

Der Bleieintrag in die Schlacke liegt kleiner 10 %.

In der Eisenlegierung werden sehr unterschiedliche Anteile eingebunden, die auf die bereits erwähnten Analyseschwankungen der porös erstarrten Proben hinweisen. Im praktischen Betrieb ist aufgrund der Erfahrungen aus der Mineral- und Steinwolle-Industrie zu erwarten, dass sich bei kontinuierlichem Schachtofen-Betrieb eine bleihaltige Metalllegierung im Herd bildet, die von Zeit zu Zeit gesondert abzustechen ist.

11.4.4.2.2 Chrom

Chrom ist hoch schmelzend (1850 °C) und wird als Legierungselement in der Eisenmetallurgie genutzt.

Tafel 11_14 Chrom

	Serie 1			Serie 2
	II	I	III	IV
Anteil Filterasche im Formling	40,0 %			60,0 %
Eintrag Formlinge Basiseisen	21467 mg 5766 mg	11228 mg 8990 mg	28328 mg 9610 mg	34166 mg 9486 mg
Austrag Schlackegranulat Eisenlegierung	19663 mg 11700 mg	7323 mg 13241 mg	16922 mg 244 mg	12648 mg 10397 mg
Gesamt Eintrag im Schlackegranulat	72,2 %	36,2 %	44,6 %	44,3 %
Gesamt Eintrag in Eisenlegierung	43,0 %	65,5 %	0,6 %	23,8 %

Die ermittelten Gehalte im Schlackegranulat (68 bis 215 mg/kg) und den Eisenlegierungen (15 bis 1040 mg/kg) schwanken stark. Der durchschnittliche Austrag im Schlackegranulat beträgt $45,5 \pm 18,9$ %, der in der Eisenlegierung $33,2 \pm 27,6$ %. Der Hauptanteil wird also in der Schlacke und der eisenmetallischen Legierung gebunden.

11.4.4.2.3 Kupfer

Kupfer schmilzt bei 1083 °C und wird ebenfalls als Legierungselement in der Eisenmetallurgie genutzt.

Tafel 11_14 Kupfer

	Serie 1			Serie 2 IV
	II	I	III	
Anteil Filterasche im Formling	40,0 %			60,0 %
Eintrag Formlinge Basiseisen	139896 mg 21762 mg	107494 mg 33930 mg	129892 mg 36270 mg	89924 mg 35802 mg
Austrag Schlackegranulat Eisenlegierung Staub ¹⁾	22544 mg 42919 mg 96195 mg	13247 mg 61268 mg 66909 mg	24995 mg 31008 mg 110159 mg	40591 mg 76693 mg 8442 mg
Gesamt Eintrag im Schlackegranulat	13,9%	9,4%	15,0%	32,3%
Gesamt Eintrag in Eisenlegierung	26,5%	43,3%	18,7%	61,0%

Bis zu 32 % des Cu-Eintrages werden in das Schlackegranulat eingetragen, ein weitaus größerer Anteil bis 60 % wird erwartungsgemäß als Legierungselement mit der Eisenlegierung ausgetragen.

11.4.4.2.3 Nickel

Nickel schmilzt bei 1453 °C und wird ebenfalls als Legierungselement in der Eisenmetallurgie genutzt.

Für die Versuche I • III ergeben sich geringe Eintragsraten < 10 % in das Schlackegranulat bei hohen Eintragsraten zwischen 70 % und 88 % in die gebildete Eisenlegierung. Dies entspricht seiner Eigenschaft, sich im Eisen in beliebigem Mengenverhältnis lösen zu können.

Bei Versuch IV wurden in der ausgetragenen Eisenlegierung Ni-Gehalte analysiert, die mit 0,121 % deutlich höher als der Durchschnitt für die Versuche I bis III (0,073 %) liegen. Da die Bilanz ergibt, dass mehr Nickel ausgetragen wird, als eingetragen wurde, ist dies als offensichtliche Fehlanalyse einzuordnen.

Tafel 11_15 Nickel

	Serie 1			Serie 2 IV
	II	I	III	
Anteil Filterasche im Formling	40,0 %			60,0 %
Eintrag Formlinge Basiseisen	9407 mg 4185 mg	8162 mg 6525 mg	6650 mg 6975 mg	10386 mg 6885 mg
Austrag Schlackegranulat Eisenlegierung Staub ¹⁾	1017 mg 9394 mg 3181 mg	1400 mg 12882 mg 405 mg	776 mg 10016 mg 2833 mg	3000 mg 21203 ¹⁾ mg
Gesamt Eintrag im Schlackegranulat	7,5 %	9,5 %	5,7 %	17,4 %
Gesamt Eintrag in Eisenlegierung	69,1 %	87,7 %	73,5 %	122,8 ¹⁾ %

¹⁾ Analytik nicht repräsentativ

11.4.4.2.4 Uran und Thallium

Die im Schlackegranulat ermittelten Anteile (< 5 mg/kg U und < 0,5 mg/kg TI) stellen Nachweisgrenzen dar. Dieses für die Düngemittel-Erzeugung wichtige Ergebnis wird unterstützt durch die Ergebnisse spezieller Untersuchungen der Einsatzstoffe durch das JKI Braunschweig. Dabei wurden folgende Werte für Uran ermittelt: FA (H): 3,97 mg/kg; FA (L): 1,85 mg/kg; FA (M): 9,62 mg/kg; KS (N): 8,18 mg/kg (vgl. Tafel 10_1a).

11.5 Zusammenfassung

Die Bilanzerstellung wurde durch zwei grundsätzliche Probleme beeinflusst.

Einmal war die genaue Mengenerfassung der erzeugten Schlackegranulate, des Staubes und des Eisens schwierig. Größter Unsicherheitsfaktor war die Erfassung der Eisenfraktion.

Zweites Problem waren die Analyseschwankungen bei den in der Regel porös erstarrten Eisenproben sowie bei den Schlackegranulaten.

Unabhängig von diesen Einschränkungen ergaben die Bilanzen die erwarteten Verhältnisse für das Ausbringen von leicht- und schwerflüchtigen Schwermetallen im Schlackegranulat und in der eisenmetallischen Legierung. Die Eigenschaft des Eisens als Schwermetallsenke konnte nachgewiesen werden.

Das P-Ausbringen im Schlackegranulat steigt erwartungsgemäß mit steigenden mineralischen Anteilen und kann bis 80 % betragen. Eine Abhängigkeit vom Schmelz- und Vergasungsprozess, den verfahrensspezifisch erzeugten Temperaturen, den Verweilzeiten der metallischen und Schlackeschmelzen unter den reduzierenden Bedingungen im Herd des Schacht-Schmelz-Vergasers, vom Verstaubungsverhalten sowie der Bindung der Einsatzstoffe im Formling ist ebenfalls wahrscheinlich.

Mit dem Mephrec-Verfahren steht damit erstmals eine universell einsetzbare Technik für das P-Recycling aus den unterschiedlichsten festen, staubförmigen oder pastösen P-haltigen Abfallstoffen bei gleichzeitiger energetischer Nutzung dieser Abfallstoffe zur Verfügung.

12. Ökonomische Bilanzierung

12.1 Bewertungsmethode

12.1.1 Verfahrenstechnische Basis

Basis für die folgende ökonomische Bilanzierung (Wirtschaftlichkeitsbetrachtung) ist das im Rahmen des Projektes erstellte prozesstechnische Kalkulationsprogramm für das Mephrec-Verfahren.

Ausgehend von den eingesetzten Mengen, den Elementar- und Oxidanalysen der verwendeten Einsatzmaterialien, den prozesstypischen Zusatz- und Brennstoffen und dem Verbrennungsmittel Luft und/oder Sauerstoff, werden unter Berücksichtigung der erwarteten energetischen und stofflichen Umsatzreaktionen im Schacht-Schmelz-Vergaser die erzeugbaren Mengen und Qualitäten an Flüssigmetall, Schlacke und Rohgas (Ofengas) kalkuliert.

12.1.2 Wirtschaftlichkeit

Die Wirtschaftlichkeit wird, bezogen auf die Anlagenleistung des Schacht-Schmelz-Vergasers, als GuV-Rechnung unter Berücksichtigung der Anfang 2009 gültigen spezifischen Kosten für Betriebsmittel, Wartung, Versicherungen und Abgaben, Investitionskosten und Kapitalkosten betrachtet.

Die spezifischen Kosten sind wie die Erlöse aus der Abfallannahme und dem Produktverkauf sowohl von den aktuell gültigen Marktbedingungen als auch von den konkreten Projektbedingungen abhängig. Das dargestellte Ergebnis ist somit als Beispiel zu betrachten, welches für spezifische Anwendungsfälle zu konkretisieren ist.

12.2 Gewinn und Verlust

Die nachfolgende Betrachtung bezieht sich auf eine Ende 2008 / Anfang 2009 akquirierte Anwendung (REMONDIS AG & Co.KG) für einen Durchsatz von 30.000 t Formlingen (10 % Restfeuchte) pro Jahr.

12.2.1 Kompaktierung

12.2.1.1 Formlingszusammensetzung

Aus zwei Klärschlämmen (Anteil feucht jeweils ca. 31,8 %), einer Tiermehlasche (Anteil feucht ca. 13,6 %), einer Klärschlammasche (Anteil feucht ca. 13,6 %) und ca. 9,2 % Portlandzement werden Formlinge auf einer Brikettieranlage [28] hergestellt. Die Formlinge weisen eine Restfeuchte von ca. 50,2 % auf, werden zur Aushärtung ausgelagert und mit einer Restfeuchte von ca. 10 % im Schacht-Schmelz-Vergaser (Mephrec-Verfahren) verarbeitet. Der Heizwert der Formlinge wird mit $H_u = 3986 \text{ kJ/kg TS}$ bestimmt, wobei ein mineralischer Anteil von etwa 82 % mit ca. 16,6 % P_2O_5 enthalten ist.

12.2.1.2 Kompaktierungsanlage

Für den Einsatz von 30.000 t/a Formlinge mit 10 % Restfeuchte, entsprechend 27.000 t/a Formlinge TS im Schacht-Schmelz-Vergaser, müssen ca. 54.217 t/a Formlinge mit 50,2 % Restfeuchte in der Brikettieranlage hergestellt werden.

Bei einem automatischen 3-schichtigen Betrieb (250 d/a à 24 h =6000 h/a) ergibt sich eine Anlagenleistung von ca. 9 t Formlinge/h.

12.2.1.2.1 Investkosten Kompaktierung

Für die Brikettieranlage kann eine Investition von rd. 160 •/(kg*h) Formlinge angenommen werden [28]. Unter Berücksichtigung eines weiteren Betrages von rd. 200.000 • für notwendige Nebenanlagen, ergeben sich Investitionskosten von ca. 1,646 Mio. • (30,36 •/t Formlinge _{feucht}).

Die Investitionssumme für die Realisierung der Extrudertechnologie wird mit ca. 2,5 Mio. •, d.h. mit ca. 46,11 •/t Formlinge _{feucht} angegeben [32].

Unter Berücksichtigung der Versuchsergebnisse wird nachfolgend die Kalkulation für eine Formlingsherstellung mit Brikettieranlage (Stand der Technik) vorgenommen.

12.2.1.3 Gesamtkosten

Tafel 12_1 gibt einen Überblick zu den kalkulierbaren Kosten für die Formlingsherstellung.

Die Investitionssumme schließt neben der Anlagentechnik für die Formlingsherstellung (rd. 1,446 Mio. •) Investitionen für Nebenanlagen (200 T•) und Lagerhaltung (500 T•) ein.

Tafel 12_1 Kostenermittlung Formlingsherstellung

Kostenart	Aufwand [€/a]	Aufwand [€/t Formling feucht]	Verbrauch [/ t Formling feucht]	% von Invest	Spez. Kosten
Investitionen	2.145.783	39,58			
Kapitalkosten ¹⁾	273.112	5,04			
Elektroenergiebedarf	346.988	6,40	50 kWh/t		0,128 •/kWh
Wartung	150.205	2,77		7,00 %	
Personalkosten ²⁾					
Vers. / Abgaben	21.458	0,40		1,00 %	
Zement f. Brikettierung	246.416	4,55	9,09 %		50,00 •/t Zement
Betriebskosten	765.067	14,11			
Gesamt					

¹⁾ ermittelt als Annuität; Laufzeit 120 Monate; Zinssatz 5 %

²⁾ automatisch arbeitende Anlage, Mitbetreuung durch Ofenpersonal

Als Summe aus Kapital- und Gesamtkosten ergeben sich rd. 1,038 Mio. •, respektive 19,15 •/t Formling _{feucht} als jährliche Gesamtkosten, die in der folgenden Kalkulation für das Mephrec-Verfahrens zu berücksichtigen sind.

12.2.2 Mephrec-Verfahren

Die hergestellten Formlinge werden nach der Aushärtung der Zementbindung (dann Restfeuchte von rd. 10 %) dem Schacht-Schmelz-Vergaser (30.000 t/a entsprechend 4 t/h bei 7500 h/a) gemeinsam mit 14,8 % Satzkoks zugegeben.

Die Zugabemenge des Satzkoks ergibt sich aus den langjährigen Erfahrungswerten beim Schlacke-Schmelzen, d.h. ist auf den zu schmelzenden mineralischen Anteil im Formling bezogen.

Als Vergasungsmittel kommen rd. 2600 Nm³/h (650 Nm³/t Einsatzmaterial) Heißwind und 338 Nm³/h (84,5 Nm³/t Einsatzmaterial) Sauerstoff zur Anwendung.

Das P₂O₅-Ausbringen in der Schlacke wurde in Anlehnung an die Versuchsergebnisse mit 75 % angenommen. Es werden rd. 2,798 t/h Schlackegranulat mit 15,5 % P₂O₅,

0,112 t/h Metalllegierung und 3880 Nm³ /h Ofengas_{trocken} (200 °C, Heizwert Hu = 1,1 kWh) mit einer Heizleistung 4,74 MW erzeugt.

Die Analyse des errechneten Ofengases stimmt nach Tafel 12_2 gut mit denen der Versuche I bis IV (Tafel 10_14) überein, d.h. die in der verfahrenstechnischen Kalkulation berücksichtigten Prozessabläufe entsprechen denen, die im Versuchsbetrieb mit der KKA wirksam wurden. Das entstehende Ofengas wird direkt nachverbrannt.

Tafel 12_2 Ofengasanalyse

		Kalkulation Ofengas _{trocken}	Versuch I bis IV Analytik ¹⁾ Ofengas _{trocken}
H2	Vol.-%	7,0	3,3 • 9,7
CO	Vol.	23,8	12,9 • 27,1
CO2	Vol.	14,8	15,3 • 22,2
CH4	Vol.	0,6	0,1 • 0,9
N2	Vol.	53,5	51,6 • 59,6

1) siehe Tafel 10_14

12.2.2.1 Kosten

Die Tafeln 12_3 bis 12_8 zeigen detaillierte Kostenaufschlüsselungen, wobei spezifische Preise und Aufwendungen, gültig Anfang 2009, berücksichtigt wurden.

12.2.2.2 Investitionskosten

Tafel 12_3 Investitionen

Kostenart	Kosten	Invest [€/Jato]	Laufzeit [mon]	Prozentsatz
Investkosten ¹⁾	7.903.533 • ¹⁾	263,45 •/t		
Projektentwicklung/Genehmigung	200.000 •	6,67 •/t		
Bau/Infrastruktur	250.000 •	8,33 •/t		
Bauzinsen	125.303 •	4,18 •/t	3	6,00%
Investitionszuschuß	0 •	0,00 •/t		0,00%
Investitionen Gesamt	8.478.836 €	282,63 €/t		

1) incl. Gattierung, Ofen mit Notkamin, Sauerstoffversorgung, Schlackegranulierung, Schlackebunker mit Trocknung, Gasreinigung, Gasnutzung, Elektrik, Steuerung & Visualisierung, Engineering, Montage, Inbetriebnahme, Dokumentation

12.2.2.3 Wartungskosten

Tafel 12_4 Wartung

Kostenart	jährliche Kosten	Kosten je t Brikett	Bezugsgröße	Prozentsatz
Schacht-Schmelz-Vergaseranlage	237.106 •/a	7,90 •/t	7.903.533 •	3,00%
Bau / Nebenanlagen	2.500 •/a	0,08 •/t	250.000 •	1,00%
Wartung Gesamt	239.606 •/a	7,99 •/t		

12.2.2.4 Personalkosten

Da die Anlagentechnik auf dem Gelände eines Klärwerkes installiert werden soll, wird die Geschäftsleitung durch eine Verwaltung realisiert.

Tafel 12_5 Personal

Kostenart	jährliche Kosten	Kosten je t Brikett	Lohn je Mitarb./ a	Mitarbeiter
Personal	540.000 •/a	18,00 •/t	45.000 •/a	12
Verwaltung	40.000 •/a	1,33 •/t	40.000 •/a	1
Geschäftsleitung	0 •/a	0,00 •/t	80.000 •/a	
Personal Gesamt	580.000 €/a	19,33 €/a		

12.2.2.5 Sonstige Kosten

Tafel 12_6 Sonstige

Kostenart	jährliche Kosten	Kosten je t Brikett	Bezugsgröße	Prozentsatz
Versicherungen / Abgaben	81.535 •/a	2,72 •/t	8.153.533 •	1,0%
Betriebskosten Brikettierung	1.038.203 •/a	34,61 •/t		
Sonstiges Gesamt	1.119.739 €/a	37,32 €/t		

12.2.2.6 Betriebsmittel

Tafel 12_7 Betriebsmittelkosten

Kostenart	jährliche Kosten	Kosten je t Brikett	Verbrauch je t Brikett	Preis
Koks	1.107.598 •/a	36,92 •/t	147 ,68 kg/t	250 •/t
Sauerstoff	285.032 •/a	9,50 •/t	113 ,11 kg/t	84 •/t
Feuerfest-Material	45.000 •/a	1,50 •/t	1 ,00 kg/t	1500 •/t
Betriebskosten Schacht-Schmelz-Vergaser	1.437.629 €/a	47,92 €/a		
Adsorbens	135.000 •/a	4,50 •/t	3 ,00 kg/t	1500 •/t
Kalkhydrat	81.000 •/a	2,70 •/t	30 ,00 kg/t	90 •/t
Brauchwasser	1.500 •/a	0,05 •/t	100 ,00 kg/t	0,50 •/t
Reststoffe aus Gasreinigung	187.500 •/a	6,25 •/t	50 ,00 kg/t	125 •/t
Betriebskosten Gasreinigung	405.000 €/a	13,50 €/a		
Elektroenergiebedarf	192.000 €/a	6,40 €/t	50,00 kWh/t	0,128 €/kWh

12.2.2.7 Kosten Gesamt

Tafel 12_8 Gesamtkosten

Kostenart	jährliche Kosten	Kosten je t Brikett	Laufzeit [mon]	Prozentsatz
Betriebskosten gesamt	3.973.974 •/a	132,47 •/t		
Kapitalkosten	804.601 •/a	26,82 •/t	180	5,00%
Gesamt Kosten	4.778.575 €/a	159,29 €/t		

12.2.3 Erlöse

Die spezifischen Erlöse für die Abfallannahme und den Produktverkauf sind Durchschnittswerte, die bei Stabilisierung der aktuellen Marktverhältnisse in Deutschland als durchsetzbar erscheinen. Für die Schweiz gelten aktuell 90 •/t Klärschlamm (25 % TS) bzw. 330 •/t Klärschlamm (90 % TS) [33], so dass der Ansatz von 250 bzw. 280 •/t Klärschlamm (TS) in Deutschland nachvollziehbar ist.

12.2.3.1 Abfallannahme

Tafel 12_9 Erlöse aus Abfallannahme

Kostenart	jährliche Erlöse	Erlöse je t Brikett	spez. Erlös	Bezug
Klärschlamm 1	1.061.410 •/a	35,38 •/t	250,00 •/t	TS
Klärschlamm 2	903.665 •/a	30,12 •/t	280,00 •/t	TS
Tiermehlasche	329.518 •/a	10,98 •/t	45,00 •/t	OS
Tiermehl	0 •/a	0,00 •/t	25,00 •/t	OS
Klärschlammasche	329.518 •/a	10,98 •/t	45,00 •/t	OS
Gesamt Erlöse	2.624.111 €/a	87,47 €/t		

TS - Trockensubstanz

OS - Originalsubstanz

15.2.3.2 Produktverkauf

Tafel 12_10 Erlöse aus Abfallannahme

Kostenart	jährliche Erlöse	Erlöse je t Brikett	spez. Erlös	Wert je t Brikett
Schlackegranulat mit 15,5 % P ₂ O ₅				699 kg/t
für P ₂ O ₅ Rohgas	2.440.655 •/a	81,36 •/t	750 •/t P ₂ O ₅	108 kg/t
für Elektroenergie ¹⁾	0 •/a	0,00 •/t	0,00 •/MWh	1,185 MWh
Roheisen (Schrottqualität)	910.337 •/a	30,34 •/t	128,00 •/MWh	0,237 MWh
	0 •/a	0,00 •/t	0,00 •/t	28 kg/t
Gesamt Erlöse	3.350.992 €/a	111,70 €/t		

¹⁾ berücksichtigter Wirkungsgrad bei Stromerzeugung 20 %

12.2.4 Gewinn und Verlust

Es ist ein jährlicher Gewinn von rd. 1,2 Mio. • und eine Rendite von rd. 14 % zu erwarten.

Tafel 12_11 GuV und Rendite

Kostenart	jährliche Erlöse	Erlöse je t Brikett	Rendite ²⁾
Gesamt Kosten	4.778.575 •/a	159,29 •/t	
Gesamt Erlöse	5.975.103 •/a	199,17 •/t	
GuV	1.196.528 €/a	39,88 €/t	14,1%

²⁾ Gewinn / eingesetztem Kapital (Investitionen)

Die Erzeugungskosten pro Tonne P₂O₅ ergeben sich zu 1.468 •.

Die Eigennutzung der erzeugten Elektroenergie verringert diesen Betrag auf 1.189 •/ t P₂O₅.

Werden die angenommenen Erlöse für die Klärschlammannahme gegengerechnet, ergibt sich ein Betrag von 585 •/ t P₂O₅.

13. Anwendungen und Öffentlichkeitsarbeit

13.1 Anwendungen

Das Mephrec-Verfahren erlaubt die gleichzeitige stoffliche und energetische Verwertung mehr oder weniger heizwertreicher phosphorhaltiger Abfälle in einem Aggregat mit einem Prozessschritt, wobei die Priorität des Verfahrens abhängig vom Einsatzmaterial flexibel auf die stoffliche oder auf die energetische Verwertung der Abfälle eingestellt werden kann. Dies stellt das grundsätzliche Alleinstellungsmerkmal gegenüber dem ermittelten Stand der Technik dar und führte zu zum Teil bereits beim DPMA erteilten Schutzrechtsanmeldungen.

Mit den ermittelten Versuchsergebnissen und den Ergebnissen der ökologischen sowie ökonomischen Bilanzierung ergeben sich nicht nur für Deutschland sondern auch international gute Ansatzpunkte, das Verfahren speziell zur kombinierten stofflichen und energetischen Verwertung von heizwert- und phosphorreichen Abfällen zu platzieren.

Der Einsatz des heizwertreichen Brenngases (Ofengases) erscheint dabei insbesondere als Ersatzbrennstoff in solchen Anlagen interessant, die bereits das energetische Potential von Klärschlämmen und Tiermehlen nutzen, aber keine Beeinflussung ihres Endproduktes durch die erzeugten Aschen tolerieren können (Zementwerke).

Bereits während der Bearbeitung des Vorhabens wurde eine aktive Öffentlichkeits- und Marktarbeit betrieben. Auf dieser Basis erfolgten intensive Gespräche mit potentiellen Interessenten und Anwendern, die noch bis Mitte/Ende Januar 2009 die Erarbeitung von Angeboten für die **EMSCHER Genossenschaft Bottrop** sowie **REMONDIS Lünen** erwarten ließ. Offenbar als Folge der internationale Finanzkrise, entschieden EMSCHER und REMONDIS Februar 2009 die geplanten Untersuchungen und Arbeiten zum Mephrec-Verfahren bis zur Stabilisierung des internationalen Finanzmarktes auszusetzen.

Gespräche mit **SUN Nürnberg** wurden bereits mit Beginn der Themenbearbeitung aufgenommen. Bei SUN Nürnberg fand dann in der 18.KW eine Präsentation des Mephrec-Verfahrens für die anwesenden Mitglieder der ARGE (Nürnberg, Fürth, Erlangen, Schwabach) und

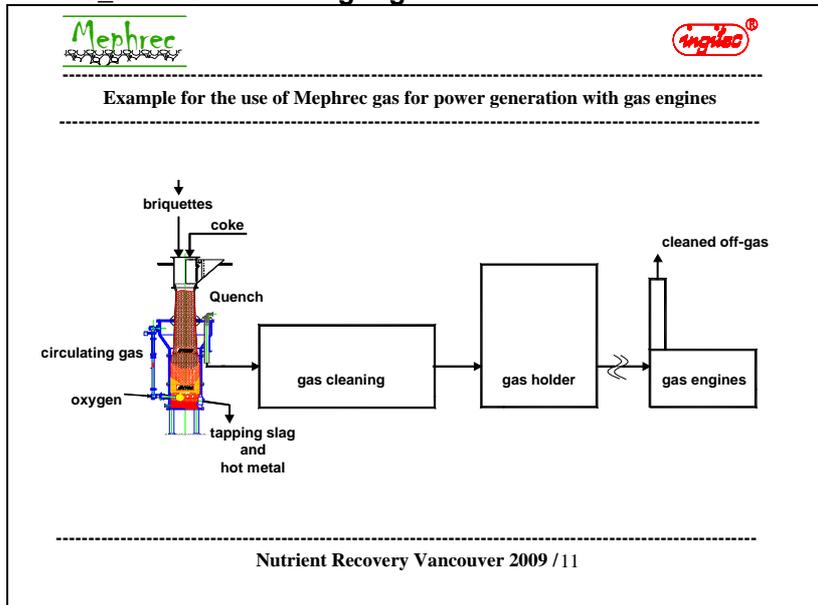
Vertretern der Stadt Nürnberg und der Regierung Mittelfranken statt. Ergebnis der internen Diskussion war, ein Angebot für eine Machbarkeitsstudie zur Errichtung einer Mephrec-Anlage am Standort Klärwerk Nürnberg oder Abfallverbrennung Nürnberg einzuholen. Das zwischenzeitlich gelegte Angebot ist bis Ende Juni 2009 befristet.

Ebenfalls in der 18.KW fand eine Präsentation zum Mephrec-Verfahren in Spanien / Madrid statt. Von den Vertretern der **Fa. SAI Fene** wurde ebenfalls großes Interesse signalisiert, aus dem mittelfristig weitere Aktivitäten erwartet werden.

13.2 Prinziplösungen

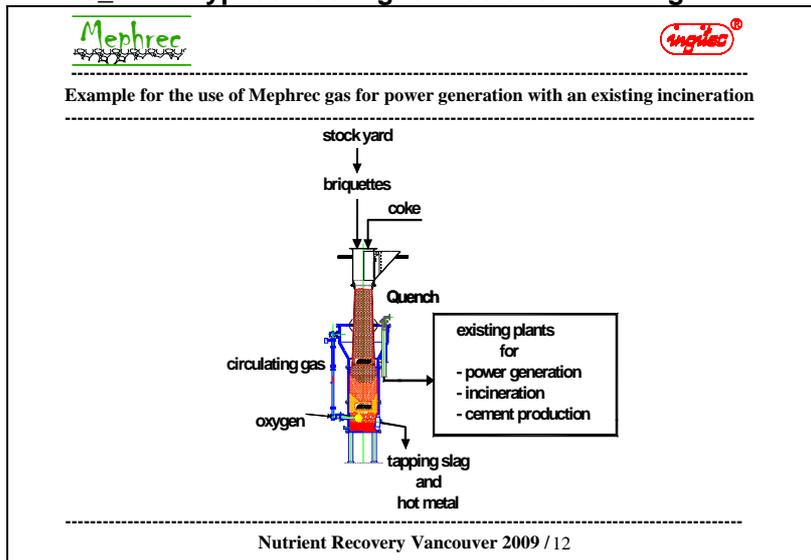
Das Mephrec-Verfahren ist für ein breites Anwendungsspektrum geeignet (Bild 13_1, 13_2).

Bild 13_1 Stromerzeugung mit BHKW



Die Formlinge werden gemeinsam mit Koks (Funktion als Füllkokssäule, Energielieferant zum Aufschmelzen des mineralischen und metallischen Anteils, Reduktions-mittel), heizwertreichem (prozesseigenen) Kreislaufgas und Sauerstoff umgesetzt. Die entstehende Schlacke und die Metalllegierung werden abgestochen, granuliert und vermässelt. Das heizwertreiche Überschussgas wird über einen wassergekühlten Quench abgezogen und über eine Synthesegasreinigung in einen Gasspeicher geleitet. Von hier wird das BHKW versorgt.

Bild 13_2 Bypass-Lösung für bestehende Anlagen



Die Formlinge werden gemäß Pkt. 13.2.1 im Mephrec-Schacht-Schmelz-Vergaser umgesetzt. Die entstehende Schlacke und die Metalllegierung werden abgestochen, granuliert und vermässelt. Das heizwertreiche Überschussgas wird über einen wassergekühlten Quench abgezogen und direkt in eine bereits existierende Anlagentechnik (Müllverbrennungsanlage, Gasverbraucher, Zementwerk, Stromerzeugung) eingebunden.

13.3 Öffentlichkeitsarbeit

Neben den zahlreichen Kontakten zu Firmen und Instituten wurde eine aktive Öffentlichkeitsarbeit realisiert.

- JKI Braunschweiger Nährstofftage; **Postervortrag Nov. 2008**
- Wirtschaftliche und energetische Aspekte des Phosphor-Recyclings aus Klärschlamm; zur **Veröffentlichung** in der Fachzeitschrift KA Abwasser, Abfall eingereicht; **April 2009**
- Profitable recovery of phosphorus from sewage sludge and meat&bone meal by the Mephrec process. Proc. Intern. Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams. IWA Publishing London, **Veröff. Mai 2009**. S. 563-566
- Internationale Konferenz über Nährstoff-Rückgewinnung aus Abwasser, Vancouver/Kanada; **Vortrag Mai 2009**

14. Literaturverzeichnis

- [1] Elsner, H.: Stand der Phosphat-Reserven weltweit.
JKI Braunschweiger Nährstofftage. Vortrag 2; 10./11. Nov. 2008.
www. Braunschweiger Nährstofftage.de
- [2] Reuvers, J.: Möglichkeiten der Aufbereitung von P aus natürlichen Lagerstätten.
JKI Braunschweiger Nährstofftage. Vortrag 3; 10./11. Nov. 2008.
www. Braunschweiger Nährstofftage.de
- [3] B. Baumgartner, „Umgang mit Klärschlamm i.d. Schweiz“, Fachtagung Schlamm,
Radolfzell 2008,
- [4] Entwurf zur Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln,
Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung •
DüMV) vom 26. Nov. 2003, BGBl. I S. 2373, zuletzt geändert am 22. Oktober 2007, BGBl. I
S. 2494
- [5] Kley, G., et al.: Das EU-Projekt SUSAN. Proc. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik.
WAR und UBA. Darmstadt, 2005, S. 265-285
- [6] Geiseler, J.: 125 Jahre Thomasverfahren • Die Bedeutung der Thomasschlacke.
stahl und eisen 125 (2005) Nr. 3, S.116-118
- [7] Gericke, S.: Thomasphosphat in der deutschen Landwirtschaft.
3. Auflage. Tellus-Verlag Essen 1967
- [8] VTI, „Kalkphosphat-Dünger aus Klärschlamm und Tiermehlasche durch reduzierendes
Schmelzen im Kupolofen“, unveröff. Versuchsbericht 2004
- [9] LKP Jahrestagung 2007, H. Kurpjuweit, fertiva GmbH
- [10] Schmelz, K.-G.: Klärschlamm Entsorgung in Deutschland und Europa.
Proc. 5. Klärschlamm Tage der DWA. Hildesheim, 21.-23. Mai 2007
- [11] EUWID: Klärschlammnovelle weiterhin kontrovers diskutiert. Europäischer
Wirtschaftsdienst GmbH. Gernsbach, 2007, Re Nr. 20 (15.05.07), S. 29
- [12] EUWID: BMU will Anforderungen an Klärschlamm Düngung verschärfen.
Europäischer Wirtschaftsdienst GmbH. Gernsbach, 2007, Re Nr. 22 (30.05.07), S. 25
- [13] Melsa, A.K.: Alter Weg hat Zukunft. UmweltMagazin Düsseldorf. Jan.-Febr. 2007, S. 3
- [14] VGVA: Eckpunkte stellen stoffliche Klärschlammverwertung in Frage. Europäischer
Wirtschaftsdienst GmbH. Gernsbach, 2007, Re Nr. 15 (11.04.07), S. 11
- [15] Bergs, C.-G.: Novelle der Klärschlammverordnung. KA-Abwasser, Abfall 2007 (54) Nr. 10,
S. 995-999
- [16] Kull, R., et al.: Systematische Untersuchungen zur Rückgewinnung von Phosphor aus
Klärschlammaschen. Zwischenbericht Statusseminar BWPLUS. FZ Karlsruhe 22./23. Febr.
2005 sowie 21./22. Febr. 2006

-
- [17] Römer, W.: Vergleichende Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit von Phosphat aus verschiedenen P-Recycling-Produkten im Keimpflanzenversuch. J. Plant Nutr. Soil Sci. 2006 (169) S. 826-832; KA Wasser Abwasser 2006 (53) Nr. 5, S. 483-489
- [18] Schmelz, K.-G.: Spezifischer Klärschlammanfall. DWA-Tagung •Schlammbehandlung• Kassel, 17.-19. Okt. 2007
- [19] Müller, J.: Resultate des modifizierten Seaborne-Verfahrens in Gifhorn. Vortrag. 41. Essener Tagung. Essen, 02.-04. April 2008;
- [20] Hermann, L.: Landwirtschaftliche Rahmenbedingungen und der Düngemittelmarkt. Vortrag. P-Day und Eröffnung der AshDec-Pilotanlage. Leoben/Österreich, 25. Juni 2008 sowie Proc. Internat. Klärschlamm-Symposium. Fürstenfeld, 30. Juni - 02. Juli 2008, S. 177-184
- [21] Adam, Ch.: Konzept und Ergebnisse aus dem SUSAN-Projekt. Vortrag. P-Day und Eröffnung der AshDec-Pilotanlage. Leoben/Österreich, 25. Juni 2008 sowie Proc. Internat. Klärschlamm-Symposium. Fürstenfeld, 30. Juni - 02. Juli 2008, S. 131-139
- [22] Lefferts, M.: CO₂-freie Klärschlamm-Monoverbrennung und Phosphat-Rückführung. Proc. 5. Klärschlammstage der DWA. Hildesheim, 21.-23. Mai 2007
- [23] BMU: Phosphorrecycling aus Tiermehl. BMU-Pressemit. 324/07, 29. Nov. 2007; Ostthüringer Zeitung: Weltneuheit aus Unterloquitz/Mit Phosphor wachsen. OTZ Gera, 05./06. Dez. 2007
- [24] H. Elsner Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover JKI-Symposium •Braunschweiger Nährstofftage 2008•
- [25] Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL) E-Mail von KTBL an ingitec, 05.12.2007, 13:35 Uhr
- [26] Gesellschaft für Akkreditierung und Zertifizierung mbH (GAZ), Düsseldorf 06.07.2007 Akkreditierung für FEhS, Gültig vom 01.06.2007 bis 31.05.2009
- [27] Institut für Baustoffforschung FEhS, Duisburg, Information zur Phasenbestimmung, 01.10.2008
- [28] Intec Leipzig, 24.-27.02.2009, Fa. RUF
- [29] Hütte Taschenbuch für Eisenhüttenleute 5.Auflage Verlag Ernst & Sohn 1961, S.577, S.606
- [30] E.Piwowarsky , Gusseisen, Springer Verlag 1951, S.805
- [31] Betehtin, Spezielle Mineralogie; Verlag für Grundstoffindustrie; S. 364; 369; 371; 372
- [32] Fa. Lehmann GmbH 2008
- [33] Preisliste Kerrichtverbrennungsanlage Schweiz
- [42] K. Scheidig, Wirtschaftliche und energetische Aspekte des Phosphor-Recyclings aus Klärschlamm, März 2009, unveröff. Bericht

-
- [43] Profitable recovery of phosphorus from sewage sludge and meat&bone meal by the Mephrec process. Proc. Intern. Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams. IWA Publishing London, Mai 2009. S. 563-566
- [44] Mineur, M.: Umgang mit Klärschlamm und den bei der Verbrennung entstehenden Reststoffen. VERA Klärschlammverbrennung GmbH, Hamburg 2006

Wirtschaftliche und energetische Aspekte des Phosphor-Recyclings aus Klärschlamm)¹

Klaus Scheidig (Kaulsdorf)

Abstract

Der abrupte allgemeine Preisverfall als Folge der weltweiten Wirtschaftskrise hat auch die Düngemittel-Industrie erfasst. Dabei ist eine Marktsituation entstanden, unter der es schwierig erscheint, auf der Grundlage des P-Recyclings aus Klärschlamm einen P-Dünger zu wettbewerbsfähigen Kosten herzustellen. Notwendige Kostensenkungen sind hier erst dann zu erreichen, wenn es gelingt, gleichzeitig das energetische Potenzial des Klärschlammes zu nutzen. In der Praxis schließen sich aber beim gegenwärtigen Stand der Technik die stoffliche und die energetische Nutzung des Klärschlammes, d.h. Düngung vs. Verbrennung, gegenseitig aus. Dadurch geht in Deutschland ein großer Teil des theoretisch im Klärschlamm-Aufkommen enthaltenen Potenzials von ca. 27.000 t/a Phosphor und 20 Mio GJ/a verloren.

Eine Überwindung dieses Mangels kann erst durch die Einführung geeigneter P-Recycling-Verfahren erwartet werden. Hierzu sind unterstützende Maßnahmen durch den Gesetzgeber erforderlich. Dazu gehören die Anerkennung der Stromerzeugung aus Klärschlamm als erneuerbare Energie, die Einrichtung rückbaufähiger Asche-Deponien sowie ein langfristiger Zeitrahmen für den Ersatz der bisherigen Klärschlamm-Mitverbrennung durch eine modifizierte Variante, die das gleichzeitige oder vorangegangene Phosphor-Recycling voraussetzt.

1. Problemstellung

Das in kommunalen und industriellen Abwässern enthaltene P-Potenzial hat aus ökologischen wie auch aus marktwirtschaftlichen Gründen einen besonderen Stellenwert erhalten. Durch die sprunghaft gestiegene Nachfrage nach P-Düngern und den damit verbundenen Preisanstieg erhielt das P-Recycling in den vergangenen Jahren erhöhte Bedeutung. Der Preisanstieg lag innerhalb des Jahres 2007 bei ca. 70 % [1]. In 2008 setzte er sich geradezu explosionsartig fort. Es wurde über Preise berichtet, die bis auf 500 % im Vergleich zum Vorjahr gestiegen waren [2], [3]. Inwieweit diese ungewöhnliche Entwicklung durch Spekulationen beeinflusst war, oder ob die vielfach diskutierte Endlichkeit der Phosphat-Lagerstätten, z.B. [4], dabei eine Rolle gespielt hat, bleibt wohl unbeantwortet. Die Erkenntnis, dass das P-Recycling aus P-haltigen Abfällen dringend notwendig ist und gefördert werden sollte, wurde dadurch aber wirkungsvoll unterstützt.

Neuere Untersuchungen zeigten, dass vor allem die Cd-armen Vorkommen aus magmatischen Lagerstätten begrenzt sind und in absehbarer Zeit erschöpft sein werden [5]. 85 % der Welt-Phosphat-Produktion stammen jedoch aus sedimentären Lagerstätten, die auch noch weiter erschlossen werden. Dadurch soll mittelfristig „keine Verknappung der Rohphosphat-Vorräte zu erwarten“ sein [5]. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, dass höhere Cd-Gehalte von bis zu 336 mg Cd / kg P₂O₅ vorkommen und die Phosphat-Erze häufig auch mit Uran vergesellschaftet sind. Dadurch ist ihre Aufbereitung kostenintensiv, sodass mittelfristig mit weiteren Preissteigerungen für P-Dünger gerechnet wurde [6].

¹ Gefördert durch Deutsche Bundesstiftung Umwelt 2007-2009

Die weltweite wirtschaftliche Rezession hat diese Prognose auf den Kopf gestellt. Der abrupte allgemeine Preisverfall hat auch die Düngemittel-Industrie erfasst. Die in Bild 1 wiedergegebene Preisentwicklung für Di-Ammonium-Phosphat (DAP – grüne Linie) ist ein deutliches Beispiel dafür. Zwar kann bei einer Wiederbelebung der Wirtschaft auch mit einem Wiederanstieg der Phosphat-Preise gerechnet werden, Zeitpunkt und Umfang des Preis-Anstiegs sind jedoch nur unsicher zu bestimmen. Jüngste Untersuchungen gehen von moderat steigenden Preisen bis 2030 aus, die – von einem niedrigen Niveau beginnend - in Abhängigkeit von einem mit der Zeit größer werdenden Kostenkorridor abgeschätzt wurden [7]. Hier sind nicht nur die Dauer der Rezession, sondern auch die hohen Lagerbestände und das inzwischen

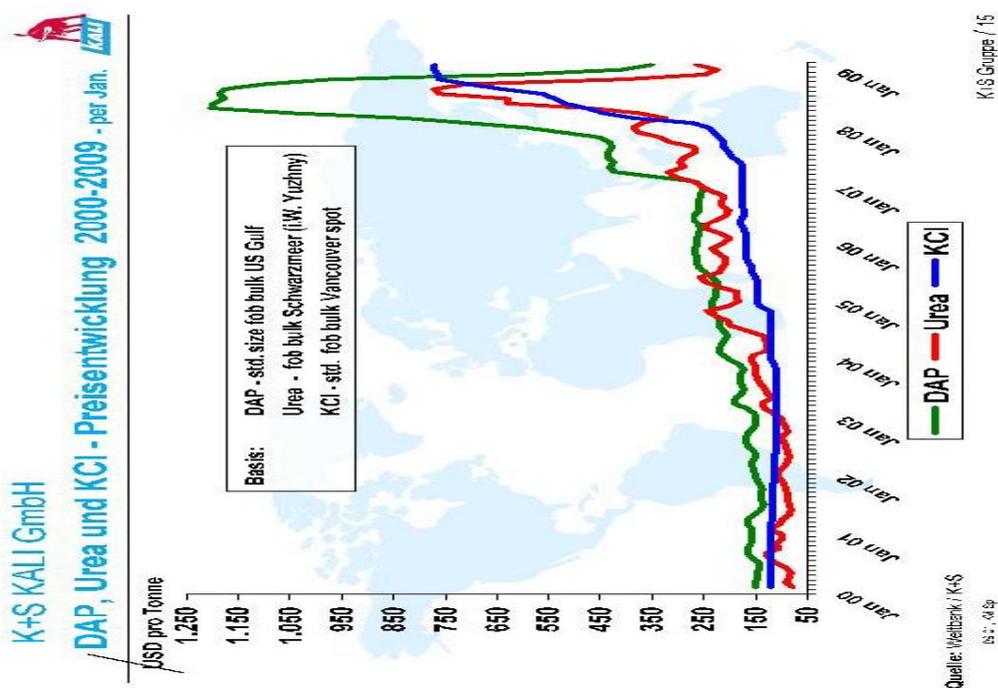


Bild 1

Preisentwicklung 2000 – 2009 für Di-Ammonium-Phosphat (DAP – grüne Linie) [8]

entstandene Phosphat-Überangebot zu berücksichtigen, da die erhöhte Nachfrage der vergangenen Jahre zu Investitionen in die Erweiterung und den Neuaufschluss von Lagerstätten sowie in Aufbereitungs-Anlagen geführt haben [9].

Mit Bezug auf diese Marktsituation erweist es sich als schwierig, auf der Basis des P-Recyclings einen P-Dünger zu wettbewerbsfähigen Kosten herzustellen. Die hierzu gegebenen Randbedingungen werden nachfolgend betrachtet.

2. Stand der Klärschlamm-Entsorgung bzw.-Verwertung

Als einfachste und zugleich kostengünstigste Art der Klärschlamm-Entsorgung bzw.-Verwertung wird vielfach noch die Klärschlamm-Düngung betrachtet, die gleichzeitig zur Versorgung des Bodens mit Stickstoff und Humus beiträgt. Sie ist allerdings wegen der damit verbundenen Schadstoffbelastung der Böden umstritten. Unstrittig und zugleich nachteilig ist dagegen, dass das im Klärschlamm enthaltene energetische Potenzial bei der Düngung nicht genutzt werden kann.

Im Gegensatz dazu wird das energetische Potenzial bei der Klärschlamm-Verbrennung zwar genutzt, allerdings auf Kosten des P- Recyclings sowie der Stickstoff- und Humus-Anteile. Das P- Recycling ist in den meisten Fällen praktisch auszuschließen, da die Mitverbrennung in Kohlekraftwerken, Zementwerken oder Müllverbrennungsanlagen zu einer extremen Verdünnung der P_2O_5 -Gehalte in der Asche führt. Lediglich bei der Monoverbrennung entstehen für P-Recycling-Prozesse geeignete Konzentrationen mit bis zu 25 % P_2O_5 [10]. Bislang werden solche Aschen deponiert und würden nur dann für das P-Recycling zur Verfügung stehen, wenn sie separat und damit rückgewinnbar eingelagert würden. Tatsächlich wurden 1999 jedoch ca. 63 % dieser Aschen als Bergbau-Versatzmaterial verwendet, ca. 11,5 % als Baustoffe, ca. 10% in der Kupferverhüttung, ca. 8,5 % in der Rekultivierung und ca. 6% deponiert [11].

In den vergangenen 10 Jahren sind keine grundsätzlichen Veränderungen in dieser Aufteilung bekannt geworden, sodass davon auszugehen ist, dass auch die in Monoverbrennungs-Aschen konzentrierten Phosphate nicht rückgewonnen werden können. Die stoffliche und die energetische Nutzung des Klärschlammes schließen sich somit auch weiterhin gegenseitig aus, d.h. die vollständige Nutzung der im Klärschlamm enthaltenen Wertstoff-Potenziale ist mit dem gegenwärtigen Stand der Technik nicht möglich. Eine Überwindung dieses Mangels kann erst durch die Einrichtung rückbaufähiger Deponien und/oder durch Entwicklung geeigneter P-Recycling-Verfahren erwartet werden.

In Tab. 1 werden die gegenwärtig praktizierte Nutzung der im Klärschlamm enthaltenen stofflichen und energetischen Potenziale sowie die Wirksamkeit von Schadstoffen auf den drei bisher üblichen Entsorgungs- bzw. Verwertungs-Wegen dargestellt. Zum Vergleich ist die Bandbreite der Kosten angegeben, die den Klärwerken gegenwärtig bei der Klärschlamm-Entsorgung entstehen.

Tabelle 1

Nutzungsmöglichkeiten des im Klärschlamm enthaltenen stofflichen und energetischen Potentials sowie die Wirksamkeit von Schadstoffen

	Nutzung bzw. Wirksamkeit bei der KS-Düngung		Nutzung bzw. Wirksamkeit bei der KS-Mitverbrennung		Nutzung bzw. Wirksamkeit bei der KS-Monoverbrenng.	
Entsorgungskosten je t Klärschlamm mit 25-35 % TS nach [12]	25 – 45 €/t		50 – 100 €/t		80 – 120 €/t	
Stoffliches Potential						
P-Gehalt	ja) ¹	-	-	nein) ²	ja) ³) ¹	-
N-Gehalt	ja	-	-	nein	-	nein
Humus	ja	-	-	nein	-	nein
Energet. Potential	-	nein	ja	-	ja	-
Wirksamkeit von Schadstoffen						
organ. Schadstoffe	ja	-	-	nein	-	nein
Schwermetalle	ja	-	-	nein) ²	ja) ³	-

)¹ begrenzt wirksam wegen geringer Pflanzenverfügbarkeit bei Phosphat-Fällung mit Eisensalzen
)² wegen extremer Verdünnung
)³ in konzentrierter Form

3. Wertstoff Klärschlamm

3.1 Tendenzen der Klärschlamm-Verwertung

Wie Bild 2 zeigt, werden die im Klärschlamm enthaltenen stofflichen und energetischen Potenziale in Deutschland und in der EU unterschiedlich genutzt. Dabei reicht die Skala von 100 %iger stofflicher bzw. energetischer Nutzung in mehreren EU-Ländern bis zu 0 % (Griechenland), wo der Klärschlamm 2003 noch vollständig

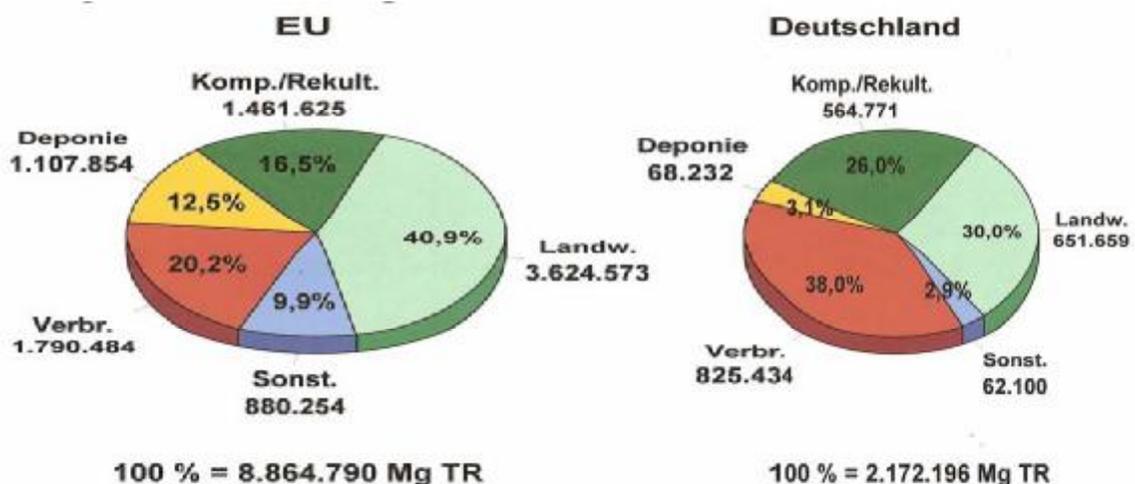


Bild 2

Klärschlamm-Anfall und –Verwertung in Deutschland und in der EU [12]

)¹ Gefördert durch Deutsche Bundesstiftung Umwelt 2007-2009

deponiert wurde [12]. In der EU überwiegt noch die stoffliche Verwertung (ca. 56 % Düngung, Kompostierung, Rekultivierung). In Deutschland ist der Anteil des energetisch verwerteten Klärschlammes inzwischen auf 49,4 % (von 2 Mio t TS in 2007) gestiegen [13]. Es ist zu erwarten, dass sich diese Tendenz mit der Einführung der neuen AbfKlärV verstärkt fortsetzen wird. Aufgrund der dann strengeren Grenzwerte (Tab. 2 und 3) wird erwartet, dass bis zu 50 % der heute noch landwirtschaftlich genutzten Klärschlämme nicht mehr diesen Anforderungen entsprechen und somit anderweitig, und zwar zu höheren Kosten, entsorgt werden müssen [14] - [16]. In Berlin und Hamburg wird Klärschlamm bereits jetzt zu 100 % verbrannt [17]. Bayern, Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen streben den Ausstieg aus der Verwertung in der Landwirtschaft an, während sich die meisten anderen Bundesländer weiterhin für eine nachhaltige Nutzung des Klärschlammes für landwirtschaftliche und landbauliche Zwecke einsetzen [13]. Es bleibt abzuwarten, wie lange und in welchem Umfang eine solche Regelung noch aufrechterhalten werden kann. In der Schweiz ist beispielsweise bereits eine „Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung“ gültig [18], die die Klärschlamm-Düngung seit dem 01. Oktober 2006 verbietet, wobei regionale Ausnahmen für kleine Kommunen beantragt werden können.

Tabelle 2

Zulässige Schwermetallgehalte im Klärschlamm
gem. AbfKlärV 1992 und Novelle 2007 [19]

Parameter	Pb mg/kg TR	Cd mg/kg TR	Cr mg/kg TR	Cu mg/kg TR	Ni mg/kg TR	Hg mg/kg TR	Zn mg/kg TR
geltende AbfKlärV von 1992	900	10	900	800	200	8	2.500
Vorschlag Novelle 2007	120	2,5 - 3,0 abhängig von P ₂ O ₅	100	700	60	1,6	1.500

Tabelle 3

Zulässige Gehalte an organischen Schadstoffen im Klärschlamm
gem. AbfKlärV 1992 und Novelle 2007 [19]

Parameter	PCB) ¹ mg/kg TR	Dioxine ng TE/kg TR	AOX mg/kg TR	B(a)P mg/kg TR	PFC mg/kg TR
geltende AbfKlärV von 1992	0,2 je Kongener	100 ng	500	-	-
Vorschlag Novelle 2007	0,1 je Kongener	30 ng	400	1	0,2) ²

)¹ 6 Kongener: Nr. 28, 52, 101, 138, 153, 180

)² bei Untersuchungen bis 31.12.2009; 0,1 mg/kg TR bei Untersuchungen bis 31.07.2011

3.2 Das stoffliche Potenzial im Klärschlamm

Das bei Düngung, Kompostierung und Rekultivierung bzw. Landschaftsbau eingesetzte stoffliche Potenzial wird durch P-, N- und Humus-Gehalte, durch verschiedene Begleitstoffe und Spurenelemente sowie durch Schadstoffe

(Schwermetalle, organische Schadstoffe) charakterisiert. Hier soll nur das mit der Düngung praktizierte P-Recycling betrachtet werden, dessen Wirksamkeit dadurch beeinträchtigt wird, dass Schlämme mit gleichem P-Gehalt durchaus unterschiedliche Anteile an pflanzenverfügbaren Phosphaten aufweisen können. Ursache dafür ist die Art der P-Fällung aus der wässrigen Phase, die in deutschen Kläranlagen überwiegend mit Fe-Salzen durchgeführt wird [20]. Dabei werden zwar hohe Fällungsraten erreicht, gleichzeitig ergeben sich jedoch negative Auswirkungen auf die Pflanzenverfügbarkeit des gefällten Phosphats [21] bis [23]. Dem Ausgleich geringer Phosphatlöslichkeiten durch größere Klärschlamm-Gaben sind Grenzen gesetzt durch die max. zulässige Austragsmenge von 5 t TS je Hektar in 3 Jahren [24]. Mit dieser Bestimmung soll der Eintrag von Schwermetallen und organischen Schadstoffen in den Boden begrenzt werden, und zwar auch dann, wenn die Schadstoff-Grenzwerte gem. AbfKlärV (Tab. 2 und 3) eingehalten werden.

Für das P-Recycling ergibt sich daraus die zusätzliche Zielstellung, die Pflanzenverfügbarkeit des rückgewonnenen Phosphors zu erhöhen und die Gehalte an Schwermetallen und organischen Schadstoffen entscheidend zu senken.

Die theoretisch aus Klärschlamm rückgewinnbare P-Menge wurde schon mehrfach untersucht. Unter Beachtung bestimmter Randbedingungen wurde z.B. eine Menge von ca. 27.000 t/a P ermittelt [2], was etwa einem Drittel der jährlich importierten P-Menge entspricht, die in der deutschen Landwirtschaft als mineralischer Dünger eingesetzt wird.

3.3 Das energetische Potenzial im Klärschlamm

Der größte Anteil des in deutschen Kläranlagen erzeugten Klärschlammes ist ausgefault [20]. Der organische Anteil von ausgefaultem Klärschlamm kann etwa dem Glühverlust der Trockensubstanz gleichgesetzt werden. Dieser schwankt in Abhängigkeit vom Ausfaltungsgrad in der Regel zwischen 40 und 50 % [25]. Damit wird angezeigt, dass das im organischen Anteil enthaltene energetische Potenzial trotz gleichen TS-Gehaltes durchaus unterschiedlich sein kann. Für stabilisierten Klärschlamm wird mit einem Heizwert von 11 MJ/kg TS gerechnet. Bei üblichen Trocknungsgraden von 85 – 95 % wird ein Mittelwert von 10 MJ/kg angenommen.

Aus der Erzeugung von rd. 2 Mio t/a TS in Deutschland bzw. fast 9 Mio t/a TS in der EU (einschl. Deutschland) könnte das im Klärschlamm insgesamt verfügbare energetische Potenzial auf ca. 20 Mio GJ/a für Deutschland bzw. 90 Mio GJ/a für die EU abgeschätzt werden. Hier ist jedoch anzumerken, dass von diesen Zahlenwerten noch die Energiebeträge abzuziehen sind, die für die Klärschlamm-Trocknung erforderlich sind. Um Klärschlamm mit 25 % TS auf 90 % TS zu trocknen, müssen 2,6 kg Wasser pro kg Klärschlamm (90 TS) verdampft werden; das entspricht einem Energieverbrauch von rund 6,6 MJ/kg. Wenn also die zur Trocknung erforderliche Wärme aus fossilen Brennstoffen erzeugt wird, schrumpft die Energie-Ausbeute von 10 MJ/kg TS 90 auf 3,4 MJ/kg. Da zur Trocknung auch Abwärme aus anderen Prozessen oder der Wärmeinhalt von Zusatzbrennstoffen (vergl. Abschn. 3.4) oder auch Solarwärme genutzt werden, lässt sich das aus Klärschlamm verfügbare energetische Potenzial nur ungenau bilanzieren.

Unabhängig von der Trocknungs-Technologie entstehen zusätzliche Kosten, die zusammen mit den Entsorgungsgebühren das wirtschaftliche Ergebnis des Klärwerks belasten. Der „Abfallstoff“ Klärschlamm wird durch Mono- oder Mitverbrennung „verwertet“. Sein energetisches Potenzial wird in Abhängigkeit vom Trocknungsgrad durch den Verwerter genutzt, wogegen die Voraussetzungen für die damit verbundene Wertschöpfung vom Klärwerk geschaffen werden. Zur Veränderung dieser durch den Markt geregelten ungleichen Kosten/Nutzen-Kriterien bedarf es neuer technologischer Lösungen.

3.4 Klärschlamm-Monoverbrennung

Es wird davon ausgegangen, dass die organischen Anteile des Klärschlammes bei Verbrennungs-Temperaturen von 800 - 950°C vollständig umgesetzt und die organischen Schadstoffe dabei vollständig zerstört werden. Die entstehende Asche besitzt höhere Anteile an mineralischen und metallischen Bestandteilen (z. B. P_2O_5 , Schwermetalle). Bei gering ausgefautem Schlamm können sich diese Anteile sogar mehr als verdoppeln. Ein Beispiel dafür ist aus Tab. 4 ersichtlich. Eine Ausnahme bildet der Hg-Gehalt in der Asche, was sich aus dem niedrigen Siedepunkt des Quecksilbers erklärt, das bei den genannten Temperaturen verdampft und bei der Abgasreinigung abgeschieden wird.

Tabelle 4:
Beispiel für die bei der Klärschlamm-Monoverbrennung eintretende Erhöhung der Schwermetallgehalte [17]

VERA KS- VERBRENNUNG HAMBURG	Pb mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Ni mg/kg	Hg mg/kg	Zn mg/kg
KS-Eintrag mg/kg TS	95	1,4	47	848	23	0,9	800
KS-Asche mg/kg Asche	270	3,7	87	2000	62	0,2	1900

Die P_2O_5 -Anreicherung in der Asche auf bis zu 25 % wurde bereits im Abschn. 2 genannt. Zusätzlich ist darauf hinzuweisen, dass die in der Asche enthaltenen Phosphate nur geringe Pflanzenverfügbarkeiten aufweisen [26]. Aus diesem Grund und wegen der erhöhten Schwermetall-Gehalte sind dem Einsatz von Monoverbrennungs-Aschen als Düngemittel Grenzen gesetzt, die durch die Bestimmungen der Düngemittelverordnung in Verbindung mit der Klärschlammverordnung geregelt werden.

Die KS- Monoverbrennung kann durch den Zusatz fester Brennstoffe stabilisiert und effektiver gemacht werden. Gute Ergebnisse wurden z.B. durch Zusatz von Feinkohle und von Shredderflusen-Agglomeraten erzielt [27]. Der Asche-Eintrag aus solchen Zusatz-Brennstoffen wirkt sich allerdings nachteilig auf das P-Recycling aus, da die P_2O_5 -Gehalte in der KS-Asche verdünnt werden.

Mit dem P-Recycling aus KS-Monoverbrennungs-Aschen wird erstmals die Nutzung der energetischen und der stofflichen Potenziale des Klärschlammes gewährleistet [3], [10], [26]. Allerdings erfolgt das auf einem 2-stufigen Verfahrensweg mit entsprechenden Kostenbelastungen, was selbst bei wieder ansteigenden Düngemittelpreisen aus wirtschaftlicher Sicht problematisch erscheint.

4. P-Recycling-Verfahren

Aus der Vielzahl der bisher bekannt gewordenen P-Recycling-Verfahren werden nachfolgend nur solche Verfahren diskutiert, die bereits auf dem Markt sind oder von denen erwartet oder angekündigt wurde, dass sie in den Jahren 2009/2010 marktwirksam werden. Die unter diesem Aspekt gegenwärtig bekannten Verfahren haben ihre Funktionsfähigkeit unter technischen Bedingungen bereits nachgewiesen. Sie sind in Tab. 5 aufgeführt. Nicht berücksichtigt wurde dabei das bereits 2006 in Vlissingen, NL, entwickelte Thermfoss-Verfahren (KS-Monoverbrennung + Asche-Aufschluss zur P-Gewinnung für die Weiterverarbeitung zu Pharmaka, Waschmitteln, Futtermitteln u.a.), da nur ein Bruchteil aller Klärschlämme für dieses Verfahren geeignet ist (nur für Fe-arme Schlämme mit $Fe/P < 0,2$ geeignet [28]).

Zusätzlich wurde in Tab. 5 noch das ULOPHOS-Verfahren angeführt, das zwar für den Einsatz von Tiermehl entwickelt wurde [29], [30], das jedoch unter dem

Oberbegriff „P-Recycling“ nicht fehlen darf, wenn der Nachweis der gleichzeitigen Nutzung des stofflichen und des energetischen Potentials von P-haltigen Abfallstoffen zu führen ist. Es zeichnet sich weiterhin ab, dass Tiermehl auch als zusätzlicher Einsatzstoff bei der Klärschlamm-Verwertung interessant sein kann. Mit einem Heizwert von ca. 18 MJ/kg und Phosphat-Gehalten von 7 - 14 % P₂O₅ bringt Tiermehl - anders als beim Zusatz von Feinkohle oder Shredderflusen-Agglomeraten - sowohl Energie als auch Phosphor in den Prozess ein und kann damit das P-Recycling aus Klärschlamm wirtschaftlicher machen.

Die in Tab. 5 aufgeführten Verfahren arbeiten mit unterschiedlichen Verfahrenstechniken (vergl. Zeilen 3 bis 5):

- Nasschemische Verfahrenstechniken zur Fällung bzw. Kristallisation von Phosphaten aus Schlammwasser bei Normaltemperatur (Seaborne, Ostara)
- Metallurgische Verfahrenstechniken (AshDec, ULOPHOS, Mephrec), die mit aufbereiteten festen Einsatzstoffen bei hohen Temperaturen in bekannten, aber modifizierten Aggregaten arbeiten (Drehrohrofen, Schachtofen). Für AshDec wurde aus den im Abschn. 3.4 erwähnten wirtschaftlichen Gründen nur die zweite Prozess-Stufe betrachtet.

Die in den Zeilen 6 bis 9 der Tab. 5 angegebenen Leistungszahlen zeigen, dass es sich um Verfahren handelt, die den Labormaßstab längst verlassen und ihre Eignung in großtechnischen Pilotanlagen nachgewiesen haben. Der Nachweis ihrer Wirtschaftlichkeit kann aber erst aus dem Betrieb der kommerziellen Anlagen erwartet werden, deren Planung bzw. Errichtung oder Inbetriebnahme in Tab. 6 zusammengefasst wurden.

Aus Tab. 7 ist ersichtlich, dass die in Klärschlamm und Tiermehl (neben dem Phosphor) enthaltenen stofflichen und energetischen Potentiale durch die betrachteten Recycling-Verfahren beim gegenwärtigen Stand der Technik unterschiedlich genutzt werden.

Humus aus dem Klärschlamm wird mit keinem der betrachteten Verfahren genutzt bzw. zurück gewonnenen.

Der N-Gehalt des Klärschlammes kann nur mit nasschemischen Verfahrenstechniken (Seaborne, Ostara) genutzt werden. Ihre Anwendung ist auf den Standort von Kläranlagen fixiert.

Das energetischen Potential des Klärschlammes wird bei 4 der 5 genannten Verfahren genutzt. Beim modifizierten Seaborne-Verfahren erfolgt das über eine Biogas-Erzeugung. Das Verfahren trägt somit dem Recycling-Gedanken, verglichen mit den Wettbewerbern, am ehesten Rechnung. Voraussetzung ist allerdings eine komplizierte Verfahrenstechnik (Tab. 5, Z. 5), die den praktischen Betrieb und den Nachweis seiner Wirtschaftlichkeit erschweren dürfte. Inwieweit sich eine Biogas-Erzeugung auch beim Ostara-Verfahren integrieren lässt, ist nicht bekannt.

Beim einstufigen AshDec-Verfahren wird das energetische Potential in der vorgelagerten Monoverbrennung-Anlage genutzt, die sich deshalb auch als Vorzugsstandort für AshDec-Anlagen eignet. Wenn in diesem Fall die anfallenden Kapital- und Verarbeitungs-Kosten der Monoverbrennung bereits von einem Dritten, z.B. von einem Abwasserverband, getragen werden, kann für den Recycling-Prozess sogar noch eine Gutschrift für die Asche-Entsorgung verbucht werden. Unter dieser besonderen Voraussetzung können darauf aufbauende P-Recycling-Verfahren zu wirtschaftlich darstellbaren Ergebnissen gelangen.

Die Nutzung des stofflichen und des energetischen Potentials der Einsatzstoffe in einer einzigen Prozess-Stufe wird nur mit ULOPHOS u. Mephrec erreicht. Dabei kommen die aus metallurgischen Anlagen vorhandenen Erfahrungen der Abwärme-Verwertung zum Tragen. Der Betrieb von Drehrohrofen zur Zement- und zur Blähschiefer-Erzeugung kann auf jahrzehntelange Betriebserfahrungen verweisen; ebenso der Betrieb von Kupolöfen zur Erzeugung von Mineral- und Steinwolle. Die Nutzung von bekannten metallurgischen Anlagen zum P-Recycling, und das trifft auch

auf **AshDec** zu, hat somit den Vorteil, dass auf bewährte Basis-Technologien zurückgegriffen wird. Der eigentliche Recycling-Prozess profitiert davon durch höhere Betriebssicherheit.

Mephrec unterscheidet sich darüber hinaus noch dadurch von den anderen Verfahren, dass es die unterschiedlichsten festen, staubförmigen oder pastösen P-haltigen Abfallstoffe verarbeiten kann und somit auch flexibel in der Standortwahl ist (Tab. 7, Z. 1 und 7). Somit steht mit Mephrec erstmals eine universell einsetzbare Technik zum P-Recycling zur Verfügung.

Tabelle 5

Gegenwärtig bekannte technische Anlagen zum P-Recycling

Zeile	P-Recycling-Verfahren	Seaborne (modifiziert)	Ostara	SUSAN / AshDec	ULOPHOS	Mephrec
1	Standorte	Gifhorn, Niedersachs.	Edmonton Alberta, Ca	Leoben, A	Unterloquitz, Thüringen	Freiberg, Sachsen
2	Inbetriebnahm Demo-Anlage	Okt. 2007	Mai 2007	Juni 2008	2004	2004) ¹
3	Input	Fett/Klärschlamm-Gärs substrat	Schlammwasser	KS-Monoverbrenn.-Asche	Tiermehl	Klärschlamm u.a. P-haltige Abfälle) ² ,
	Zustand	wässrig	wässrig	pelletiert	pulvrig	brikettiert
4	Verfahrens-Prinzip	Säure-Aufschluss, chem.Fällung zu MAP Normal-Temperatur	MAP-Kristallis. Normal-Temperatur	Chlorierende Röstung von KS-Asche im Gleichstrom 950-1000°C	Verbrennung im Gleichstrom >1000°C	Schmelzvergasung im Gegenstrom 1450 - 2000°C
5	Reaktor(en)	24 Edelstahlbehälter + 7 Kunststoffbehälter	1 Kristallis.-Reaktor	Drehrohr-ofen	Drehrohr-ofen	Schacht-ofen
6	Throughput (gem.Lit.quelle)	120 m ³ /d	500 m ³ /d	7 t/d	100 kg/h	300 kg/h
7	Throughput umgerechnet in m ³ /h bzw. t/h	5 m ³ /h	21 m ³ /h	300 kg/h	100 kg/h	300 kg/h
8	Betriebsweise der Pilotanlage	kontinuierl.	kontinuierl	kontinuierl.	diskontin.	diskontin.
9	Output (gem. Lit.quelle)	3,1 t/d NP- u. N-Dünger + 4500 m ³ /d Biogas	500 kg/d MAP-Dünger Crystal Green TM	P-Dünger bzw. P-Vorprodukt für P- und NP-Dünger	P-Dünger bzw. P-Vorprodukt für P- und NP-Dünger	P-Dünger bzw. P-Vorprodukt für P- und NP-Dünger
10	Investition in die Pilotanlage	3,7) ³ von 8,6 Mio €	k.A.	k.A.	0,135 Mio €	k.A.
11	Förderung	4 Mio €	k.A.	k.A.	k.A.	0,124 Mio €
12	Quellen	[31], [32]	[33]	[10], [26]	[29], [30]	[34], [35]

)¹ Anlage in Betrieb seit 1992 zur Schmelzvergasung von Abfallmaterialien

)² Klärschlamm, Tiermehl sowie Aschen aus der Monoverbrennung dieser Stoffe

)³ 3,7 Mio € für die eigentliche Verfahrenstechnik

Tabelle 6**Geplante kommerzielle Anlagen zum P-Recycling**

Zeile	P-Recycling-Verfahren	Seaborne (modifiz.)	Ostara	SUSAN-AshDec	ULOPHOS	Mephrec
1	Standort	k.A.	Portland, Oregon/USA	Altenstadt Bayern	Unterloquitz, Thüringen	Projekt NN
2	geplante Inbetriebnahme	k.A.	Mai 2009	IV/ 2009	2009/10	2009/10
3	Input		Schlammwasser	KS-Monoverbrennungs Asche	Tiermehl	50% KS TS 50% Tiermehl
4	Throughput		k.A.	20.000 t/a Pellets	30.000 t/a	30.000 t/a Briketts
5	Output			k.A.	1.500 t/a Phosphor + 2,8 MW _{elt}	7.000 t/a P ₂ O ₅ -Schlacke + 2,4 MW _{elt}
6	Investition			k.A.	7,5 Mio €	k.A.
7	Fördermittel				2,2 Mio €	
8	Markt-Einschätzung gem. Literaturquelle		400 Standorte in Nordamerika + 500 Standorte in Europa	10 Standorte in Deutschland	k.A.	10 bis 15 Standorte in Deutschland + Europa
9	Quellen	[31], [32]	[33]	[10], [26]	[29], [30]	[34], [35]

Tabelle 7

Nutzungsmöglichkeiten des in Klärschlamm u. Tiermehl enthaltenen stofflichen und energetischen Potentials durch das jeweilige Recycling-Verfahren

Zeile	P-Recycling-Verfahren	Seaborne (modifiziert)	Ostara	SUSAN-AshDec	ULOPHOS	Mephrec
1	Input	• Fett/Klärschlamm-Gärssubstrat	• Schlammwasser	• KS-Asche	• Tiermehl	• Klärschlamm • Tiermehl • KS-Asche • TM-Asche
2	Nutzung von					
3	P-Gehalt	ja	ja	ja	ja	ja
4	N-Gehalt	ja	ja			
5	Humus					
6	Energetisches Potential	ja		ja in der vorangegangenen Monoverbrennung	ja	ja
7	mögliche Standorte für das P-Recycling	• Kläranlagen	• Kläranlagen	• Klärschl.-Monoverbr.-Anlagen	• Drehrohr-Anlagen	• Kläranlagen, • Klärschlamm-Monoverbr.-Anlagen, • MVA's • Kraftwerke
8	Quellen	[31], [32]	[33]	[10], [26]	[29], [30]	[34], [35]

5. Schlussfolgerungen

Zur besseren Nutzung der im Klärschlamm enthaltenen Wertstoff-Potenziale sind unterstützende Maßnahmen durch den Gesetzgeber erforderlich. Dazu gehören:

- 5.1 Anerkennung der Stromerzeugung aus Klärschlamm als erneuerbare Energie
- 5.2 Einrichtung rückbaufähiger Deponien für Monoverbrennungs-Aschen
- 5.3 Langfristiger Zeitrahmen für den Ersatz der bisherigen Klärschlamm-Mitverbrennung durch eine modifizierte Variante, die das gleichzeitige oder vorangegangene Phosphor-Recycling voraussetzt.

Literatur

- 1 Kurpjuweit, H.: Düngung unter veränderten Randbedingungen.
LAD Bayern, Jahrestagung 2007. fertiva GmbH
- 2 Pinnekamp, J., et al.: Möglichkeiten und Grenzen der Phosphorrückgewinnung.
Proc. Internat. Klärschlamm-Symposium. Fürstenfeldbruck, 30. Juni – 02. Juli 2008, S. 121-129
- 3 Hermann, L.: Landwirtschaftliche Rahmenbedingungen und der Düngemittelmarkt.
Vortrag. P-Day und Eröffnung der AshDec-Pilotanlage. Leoben/Österreich, 25. Juni 2008 sowie
Proc. Internat. Klärschlamm-Symposium. Fürstenfeld, 30. Juni - 02. Juli 2008, S. 177-184
- 4 UMWELTLABOR ACB GmbH Münster: Phosphorverarmung - Die Erde stirbt in 50 Jahren (SB).
UMWELTLABOR/218. 15.April 2008
- 5 Elsner, H.: Stand der Phosphat-Reserven weltweit.
JKI Braunschweiger Nährstofftage. Vortrag 2; 10./11. Nov. 2008. www. Braunschweiger
Nährstofftage.de
- 6 Reuvers, J.: Möglichkeiten der Aufbereitung von P aus natürlichen Lagerstätten.
JKI Braunschweiger Nährstofftage. Vortrag 3; 10./11. Nov. 2008. www. Braunschweiger
Nährstofftage.de
- 7 Horn, J. v., u. Sartorius, C.: Impact of supply and demand on the price development of phosphate.
Proc. Intern. Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams. May 10-13, 2009.
IWA Publishing London 2009. S. 45-54
- 8 Horn, G: DAP, Urea und KCl – Preisentwicklung 2000 – 2009
K+S KALI GmbH, Kassel. 25.Febr.2009, Folie 15
- 9 Breuer, S.: Marokko verdoppelt Produktion / Algerien will nachziehen.
U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summeries 2008
- 10 Adam, C.: Eine nachhaltige Strategie zur Nutzung des Phosphors im Klärschlamm – Ergebnisse
aus dem EU-Projekt SUSAN.
Proc. Internat. Klärschlamm-Symposium. Fürstenfeld, 30. Juni - 02. Juli 2008, S. 131-139; und
Kley, G., et al.: Das EU-Projekt SUSAN.
Proc. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik. WAR und UBA. Darmstadt, 2005, S. 265-285
- 11 Arbeitsgemeinschaft PFI / POSSEL&PARTNER:
Ermittlung und Bewertung ... der künftigen Klärschlamm Entsorgung in Schleswig-Holstein.
Bericht i.A. des LFU Flintbek. Sept. 2005, 87 S.
- 12 Schmelz, K.-G.: Klärschlamm Entsorgung in Deutschland und Europa.
Proc. 5. Klärschlamm Tage der DWA. Hildesheim, 21.-23. Mai 2007, 15 Seiten
- 13 www.statistik.rlp.de: Klärschlamm wird überwiegend in der Landwirtschaft eingesetzt.
- 14 Melsa, A.K.: Alter Weg hat Zukunft.
UmweltMagazin Düsseldorf. Jan.-Febr. 2007, S. 3
- 15 VGVA: Eckpunkte stellen stoffliche Klärschlammverwertung in Frage.
Europäischer Wirtschaftsdienst GmbH. Gernsbach, 2007, Re Nr. 15 (11.04.07), S. 11
- 16 Könnemann, R.: Auswirkungen der Novellierung der Klärschlamm- und der Düngemittelverordnung
auf die Klärschlamm Entsorgung.
Proc. 41. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft. S. 52/1-7. Essen, 02-04. April 08
- 17 Mineur, M.: Umgang mit Klärschlamm und den bei der Verbrennung entstehenden Reststoffen.
VERA Klärschlammverbrennung GmbH, Hamburg 2006
- 18 Baumgartner, B.: Umgang mit Klärschlamm in der Schweiz.
Vortrag. Fachtagung Schlamm. Radolfzell, 01. Juli 2008
- 19 Bergs, C-G.: Voraussichtliche Hauptpunkte der novellierten Klärschlammverordnung.
Proc. 41. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft. S. 51/1-10. Essen, 02.04.08; sowie
BMU: AbfKlärV Arbeitsentwurf 19.Nov.2007. bmu/abfallwirtschaft/downloads/doc/print/1861.php
- 20 Kull, R., u.a.: Systematische Untersuchungen zur Rückgewinnung von Phosphor aus
Klärschlammaschen. Zwischenbericht Statusseminar BWPLUS. FZ Karlsruhe 22./23. Febr. 2005
sowie 21./22. Febr. 2006
- 21 Samie, I.F.: Phosphordüngewirkung von Klärschlämmen aus Klärwerken mit Phosphateliminiierung
durch Eisensalze. Dr.sc.agr – Dissertation. Universität Göttingen, 2003
- 22 Römer, W.: Vergleichende Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit von Phosphat aus
verschiedenen P-Recycling-Produkten im Keimpflanzenversuch. J. Plant Nutr. Soil Sci. 2006 (169)
S. 826-832; KA Wasser Abwasser 2006 (53) Nr. 5, S. 483-489

-
- 23 Römer, W., und Samie, I.F.: Phosphordüngewirkung eisenhaltiger Klärschlämme.
J. Plant Nutr. Soil Sci. 2002 (165) S. 83-91; 2001 (164) S. 321-328; Wasser & Boden 2002 (54) Nr. 6, S. 29-32
 - 24 www.agrotop.de: Nährstoffe im Klärschlamm. 04. Januar 2009
 - 25 Schmelz, K.-G.: Spezifischer Klärschlammanfall.
DWA-Tagung „Schlammbehandlung“. Kassel, 17.-19. Okt. 2007
 - 26 Hermann, L.: Klärschlamm-Monoverbrennung in Altenstadt und Projekt der P-Rückgewinnung mit Herstellung eines P-Düngers.
Proc. Internat. Klärschlamm-Symposium. Fürstenfeld, 30. Juni - 02. Juli 2008, S. 177-184
 - 27 Schmelz, K.-G. et al.: Production of fuels on the basis of sewage sludge.
Vortrag. Proc. 14th European Wastewater Symposium IFAT München. 08. Mai 2008
 - 28 Lefferts, M.: CO₂-freie Klärschlamm-Monoverbrennung und Phosphat-Rückführung.
Proc. 5. Klärschlammstage der DWA. Hildesheim, 21.-23. Mai 2007
 - 29 BMU: Aus Tiermehl wird hochwertiges Düngemittel.
BMU-Pressemitteil. 324/07, 29. Nov. 2007;
Osthüringer Zeitung: Weltneuheit aus Unterloquitz / Mit Phosphor wachsen.
OTZ Gera, 05./06. Dez. 2007 u. 13. Febr. 2009
 - 30 Uhlmann, B., u. Jakob, W.: Process of recover phosphate from meat and bone meal with utilisation of waste heat.
Paper to be presented. 2009 International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams. Vancouver, British Columbia/Ca. 10.-14. Mai 2009
 - 31 Müller, J.: Resultate des modifizierten Seaborne-Verfahrens in Gifhorn.
Vortrag. Proc. 41. Essener Tagung. Essen, 02.-04. April 2008. Vortrag 49 (13 S.)
 - 32 www.seaborne-erl.de: Klärschlammaufbereitung auf Basis der Seaborne-Technologie. 07. Jan. 09
 - 33 www.ostara.com: Full Scale Phosphorus Recovery.
Ostara Nutrient Recovery Inc., Sep. 23/24/25, 2008
 - 34 ingitec GmbH: Mephrec: Metallurgisches Phosphor-Recycling.
Poster anl. Braunschweiger Nährstofftage 2008. JKI Braunschweig. 10/11. Nov. 2008
 - 35 Scheidig, K., et al.: Profitable recovery of phosphorus from sewage sludge and meat&bone meal by the Mephrec process.
Paper to be presented. 2009 International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams. Vancouver, British Columbia/Ca. 10.-14. Mai 2009
-

Bildnachweis

Die Bilder 1 und 2 wurden mit Genehmigung der Autoren Gerhard Horn, Kassel [7], und Dr. Karl-Georg Schmelz, Essen [12], zitiert.

Autor

Dr.-Ing. Klaus Scheidig
Beratender Ingenieur VDI, VDEh, DWA
Am Wachhügel 7
07338 Kaulsdorf / D