

ABSCHLUSSBERICHT

Entwicklung einer energieeffizienten Brikettiertechnologie
von entwässerten und getrockneten Klärschlämmen
für das Phosphorrecycling
bei der Schacht-Schmelz-Vergasung

Kurztitel

Klärschlammbrickettierung

Leipzig, 24.02.2012



Bürogemeinschaft für Gießereitechnik GbR
Dipl.-Phys. Joachim Mallon
Dipl.-Krist. Michael Schaaf
Paul-Langheinrich-Straße 14a

D-04178 Leipzig

Postanschrift
Postfach 202
04167 Leipzig

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

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis von Tabellen	4
Verzeichnis von Bildern	5
Verzeichnis von Diagrammen	5
Verzeichnis von Begriffen und Definitionen	5
Kurzfassung	6
1. Wirtschaftlicher und verfahrenstechnischer Hintergrund	8
2. Stand der Technik.....	9
2.1 Brikettierung	9
2.2 Brikettierverfahren	9
2.2.1 Formpressen	10
2.2.2 Extruderpresse.....	10
2.2.3 Walzenpressen	11
3. Klärschlamm	11
3.1 Qualitätsparameter	11
3.2 Bewertungskriterien.....	12
3.3 ausgewählte Kennwerte	13
3.3.1 Feuchte.....	13
3.3.2 pH-Wert.....	14
3.3.3 Phosphor.....	14
3.4.4 Schadstoffgehalte	14
4. Klärschlammqualität.....	14
4.1 Aufkommensquellen	15
4.1.1 Sachsen	15
4.1.2 Bayern.....	15
4.2 Trockensubstanz [%TS].....	15
4.3 Glühverlust	16
4.4 pH-Wert	18
4.5 Adsorbierbare organisch gebundene Halogene	19
4.6 Zusammenfassung	20
5. Brikettierung.....	21
5.1 Probenahme und Bewertung	21
5.2 Prüfeinrichtung „Pressmatrize“	21
5.3 Klärschlamm-Brikettierung.....	21
5.3.1 Klärschlammqualität.....	21
5.3.1.1 Brikettierung mit industrieller Formpresse	22
5.3.1.2 Brikettierung von Klärschlamm mit Prüfeinrichtung „Pressmatrize“	26
5.3.1.3 Brikettierung von Klärschlamm mit industrieller Extruder	26
5.3.1.4 Brikettierung von Klärschlamm mit Walzenpresse	28
5.4 Filteraschen - Brikettierung.....	28
5.4.1 Brikettierung von Filterasche mit Prüfeinrichtung „Pressmatrize“	28
5.4.1.1 Brikettierung mit Bindemittel Tiermehl	28
5.4.1.2 Brikettierung mit Bindemittel Zement.....	29
5.4.1.3.1 Brikettierung ohne Bindemittel – Serie 1	30
5.4.1.3.2 Brikettierung ohne Bindemittel – Serie 2	31
5.4.2 Brikettierung von Filterasche in Formpresse.....	32
5.4.3 Versuch Walzenpressen	35
6. Lagerung von Klärschlammbricketts	36
6.1 Aufgabenstellung.....	36
6.1.1 Brikettierung und Lagerung.....	36

6.1.2	Brikett-Festigkeit	37
7.	Einsatzzeichnung.....	38
7.1	Einsatzfähigkeit im Schmelz-Vergaser	38
7.2	Untersuchungsmethodik	38
7.3	Versuchsergebnisse	39
7.3.1	Messung ohne vorherige Verkokung.....	39
7.3.2	Verkokung.....	39
7.3.3	Kaltdruckfestigkeit	41
7.3.3.1	Originalproben	42
7.3.3.2	Klärschlamm“koks“.....	42
7.4	Schlussfolgerungen	43
8.	Wirtschaftlichkeit.....	44
8.1	Einsatzmaterial und Aggregate.....	44
8.2	Kosten	45
8.2.1	Investitionen.....	45
8.2.2	Personal.....	45
8.2.3	Verschleiß- und Wartungsaufwand	45
8.2.4	Betriebsmittel	46
8.2.5	Gesamtfinanzierung.....	46
9.	Literaturverzeichnis.....	47

Verzeichnis von Tabellen

Tafel 1	Großklärwerke mit und ohne biologische P-Elimination	12
Tafel 2a	Kennwerte für Klärschlamm	13
Tafel 2b	Kennwerte für Klärschlamm	13
Tafel 3	maximal zulässige Schwermetallgehalte	14
Tafel 4	maximal zulässige organische Schadstoffe	14
Tafel 5	Jahresmittelwerte [Ø] und Standardabweichungen [±s] (%TS)	15
Tafel 6	Jahresmittelwerte [Ø] und Standardabweichungen [±s] (GV)	16
Tafel 7	Probenahme 10.2010 / SUN Klärwerk 1 / Mittelwerte	22
Tafel 8	Brikettierung Klärschlamm in Formpresse	22
Tafel 9a	Brikettierung Klärschlamm – bindemittelfrei	23
Tafel 9b	Brikettierung Klärschlamm – bindemittelfrei	23
Tafel 10a	Brikettierung Klärschlamm – 5% Portlandzement	24
Tafel 10b	Brikettierung Klärschlamm – 5% Portlandzement	24
Tafel 11	Brikettierung Klärschlamm – 10% Tiermehl	25
Tafel 12	Mikroskopie der mit 10% Knochenmehl geb. Probebrikett	25
Tafel 13	Brikettierung mit Pressmatrize	26
Tafel 14	Vergleich für Klärschlammverpressung zwischen Typ RUF / Pressmatrize	26
Tafel 15	Klärschlamm (SUN; 81% TS) – bindemittelfrei	27
Tafel 16	Extruderkompaktierung Klärschlamm [81% TS] – bindemittelfrei	27
Tafel 17	Brikettierung mit Pressmatrize – Bindemittel Tiermehl	28
Tafel 18	Pressmatrize Monoverbrennungsasche + Bindemittel Tiermehl	29
Tafel 19	Pressmatrize Monoverbrennungsasche + Bindemittel Tiermehl	29
Tafel 20	Pressmatrize Monoverbrennungsasche + Bindemittel Zement	30
Tafel 21	Pressmatrize Monoverbrennungsasche - bindemittelfrei	30
Tafel 22	Pressmatrize Monoverbrennungsasche - bindemittelfrei	31
Tafel 23a	Brikettierung Formpresse/Klärschlamm-Monoverbrennungsasche - bindemittelfrei	33
Tafel 23b	Brikettierung Formpresse/Klärschlamm-Monoverbrennungsasche - bindemittelfrei	34
Tafel 24 a	Brikettierung Formpresse/Klärschlamm-Monoverbrennungsasche - bindemittelfrei	33
Tafel 24 b	Brikettierung Formpresse/Klärschlamm-Monoverbrennungsasche -bindemittelfrei	34
Tafel 26	Brikettierung mit Vier-Säulen-Stempelpresse - Klärschlamm	28
Tafel 27	Brikettierung mit Vier-Säulen-Stempelpresse	35
Tafel 28	Brikettierung mit Vier-Säulen-Stempelpresse	35
Tafel 29 a	Lagerbedingungen der bindemittelfrei kompaktierten Klärschlammbrickett	36
Tafel 29 b	Lagerbedingungen der bindemittelfrei kompaktierten Klärschlammbrickett	37
Tafel 30a	Untersuchungsmaterial Brikett-Festigkeit	38
Tafel 30b	Destillationsstufen	40
Tafel 30c	Verkokung	40
Tafel 31	Pressmatrize Monoverbrennungsasche - bindemittelfrei	31
Tafel 32	Pressmatrize Monoverbrennungsasche - bindemittelfrei	32
Tafel 33	Durchschnittsgehalte Oxidkomponenten in Aschen von Klärschlamm und Koks	40
Tafel 34	Probe 5a - Verkokung	41
Tafel 35	Vergleich der Kaltdruckfestigkeit	42
Tafel 40	Randbedingungen	44
Tafel 41	Einsatzmaterialien und Produkte	44
Tafel 42	Stückzahl der Aggregate	44
Tafel 43	Platzbedarf für Einzelaggregat / Anlage	45
Tafel 44	Kosten für Einzelaggregate / Gesamtanlage	45
Tafel 45	Personal für Einzelaggregate/ Anlage	45
Tafel 46	Wartungs- und Verschleißkosten für Einzelaggregat / Anlage	46
Tafel 47	Stromkosten für Einzelaggregat / Anlage	46
Tafel 48	Finanzierung für Einzelaggregate / Anlage	46

Verzeichnis von Bildern

Bild 0a	Schemazeichnung zum Formpressen von Klärschlamm	10
Bild 0b	Schemazeichnung zum Walzenpressen von Klärschlamm	11
Bild 1	Zeta-Potential Faulschlamm	12
Bild 2	Versuchseinrichtung für Klärschlammbrickettierung	21

Verzeichnis von Diagrammen

Diagramm 1	TS-Monatswerte für 2007 bis 2010	16
Diagramm 2	TS-Monatswerte für 2007 bis 2010 /Monat	16
Diagramm 3	GV-Monatswerte für 2007 bis 2010	17
Diagramm 4	GV-Monatswerte für 2007 bis 2010 / Monat	17
Diagramm 5	pH-Monatswerte für 2007 bis 2010	18
Diagramm 6	pH-Monatswerte für 2007 bis 2010 / Monat	19
Diagramm 7	AOX-Monatswerte für 2007 bis 2010	19
Diagramm 8	AOX-Monatswerte für 2007 bis 2010 Monat	20
Diagramm 9	Wirkung Klärschlamm-trocknung	22
Diagramm 10	Probe 5d - Heißdruckfestigkeit	39
Diagramm 11	Vergleich Probe 5a	43
Diagramm 12	Vergleich Probe 5d	43
Diagramm 13	Vergleich Probe 1	43
Diagramm 14	Vergleich Proben 1, 5a & 5d (bei 600 °C verkocht)	43
Diagramm 15	Vergleich Proben 1, 5a & 5d (bei 1000 °C verkocht)	43

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

BMBF	Bundesministeriums für Bildung und Forschung
BMU	Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
P	Phosphor
Mephrec®	Metallurgisches Phosphorrecycling
AOX	adsorbable organic halogen compounds
TS	Trockensubstanz
TR	Trockenrückstand
GV	Glühverlust
KKA	Kleinkupolofenanlage
MAP	Magnesium-Ammonium-Phosphat
BIO-P	biologische Phosphor-Elimination
EPS	Proteine, Polysaccharide
ÜS-Fracht	Überschuss-Schlamm
+/- s	einfache Standardabweichung
R ²	Bestimmtheitsmaß

Kurzfassung

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der BMBF/BMU-Förderinitiative "Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor" verspricht die von der DBU geförderte Schacht-Schmelz-Vergasung nach dem Mephrec[®]-Verfahren, hier wird das energetische und stoffliche Potenzial von Klärschlämmen und Abfallstoffen in einem einzigen Verfahrensschritt genutzt, eine wirtschaftliche Lösung des P-Recyclings. Das Mephrec[®]-Verfahren nimmt wegen seinen Alleinstellungsmerkmalen gegenüber bekannten thermochemischen und metallurgischen Verfahrenstechniken eine Sonderstellung ein.

Grundsätzliche verfahrenstechnische Voraussetzung ist die Brikettierung der Einsatzstoffe, bisher unter Zugabe von 12 - 15 % Zement. Nachteilig ist, dass neben der Ausgasung von geruchsintensiven Verbindungen Verdünnungseffekte gegenüber gewünschten Schlackeeinhaltsstoffen und Heizwertabsenkungen im Prozessgas resultieren.

Dazu alternativ war deshalb aus verfahrens- und anlagentechnischen sowie wirtschaftlichen Gründen die bindemittelfreie, zumindest aber bindemittelarme Brikettierung von getrockneten Abfallstoffen unter Hochdruckverpressung zu untersuchen.

Wichtige Einflussgrößen auf die Brikettierfähigkeit von Klärschlamm sind Wassergehalt und Kornstruktur. Die Klärschlammeigenschaften sind primär von der Anlagenkonfiguration und von der Qualität des Eingangsmaterials in einem Klärwerk und ihre Brikettierfähigkeit hauptsächlich vom Trocknungsgrad (Feststoffgehalt) und dem Glühverlust (Organik) abhängig.

Für die Jahre 2007 bis 2010 wurde die verfügbare Klärschlamm-Analytik je einer Aufkommensquelle (Großstadt) in Sachsen und in Bayern erfasst. Diese Untersuchungen zeigten neben Unterschieden beim AOX- und pH-Wert quellenabhängige und monatliche bzw. jährliche Unterschiede bei den Trockensaustanz (TS)- und den Glühverlust (GV)- Mittelwerten. Es wurden maximale TS-Schwankungen bis rd. $\pm 3\%$ und maximale Schwankungen im Organikgehalt (GV) bis rd. 8 % ermittelt.

Für die Versuche wurden getrockneter Klärschlamm der Stadt- und Umweltanalytik Nürnberg und Filterasche aus der Klärschlamm-Monoverbrennung der innovatherm GmbH Lünen aus jeweils ein und derselben Entnahmestelle der jeweiligen Aufkommensquelle verwendet und der Hochdruck-, der Extruder- oder Tests für die Walzen-Brikettierung unterzogen. Da die Qualität der mit marktverfügbaren Anlagen hergestellten Briketts durch technologische Einflüsse (Änderungen der Takt- / Beschickungszeiten, Temperatur in der Pressmatrize, Verweilzeit des Brikett in der Matrize vor dem Ausstoß) beeinflusst wird, wurde für objektive „Basis“-Bewertungen eine von den jeweiligen praktischen Bedingungen und Brikettierpresstyp unabhängig arbeitende Versuchsapparatur „Pressmatrize“ entwickelt und eingesetzt.

Feuchten $> 17\%$ erschweren bei Klärschlamm die bindemittelfreie Brikettierung bis hin zu mechanischen Problemen mit der Brikettpresse. Für bindemittelfreie Brikettierung in Formpressen ergibt sich als Zielwert ein TS $\geq 85\%$. Klärschlamm mit TS = 81 % konnte unter Zusatz Portlandzement (5%), Tiermehl oder Knochenmehl (10%) zu ausreichend guten (festen) Briketts verpresst werden. Diese Ergebnisse wurden grundsätzlich an der Versuchsapparatur „Pressmatrize“ bestätigt.

Gute, deutlich erwärmte, durch ihre guten Sturzfestigkeiten (Falltest aus 2 m Höhe) zum unmittelbaren Einsatz im Reaktor geeignete Kompaktate mit weitgehend plastifizierter Oberfläche waren ebenfalls ohne Bindemittelzusatz im Extruder herstellbar. Nach Auskühlung auf Raumtemperatur und vor allem nach einer längeren Lagerzeit von 25 Tagen wurde eine Versprödung der Formlinge beobachtet, die zum Zerbrechen beim Sturzversuch führte. Ihr Einsatz im Schacht-Schmelz-Reaktor sollte demzufolge möglichst „just in time“ erfolgen.

Das Versuchsmaterial war ohne Bindemittel auch auf einer Walzenpresse brikettierbar, wobei hohe Pressdrücke von 248 N/mm² zu einem Fließen des Materials führten.

Trockene Filteraschen aus der Monoverbrennung sind mit etwa 17 % Tiermehl oder mit hydraulischen Bindemittels Zement plus Anmachwasser gut brikettierbar.

Bei alleiniger Zugabe von 10 % Anmachwasser waren ebenfalls ausreichend feste und transportfähige Briketts bindemittelfrei herstellbar. Die Reduzierung des Anmachwasseranteils auf 5 % verursacht schlechtere Verpressbedingungen mit weniger stabilen Briketts. Höhere Feuchten (32 %) führen zu mechanischen Problemen (Kolbenklemmer) in der Brikettpresse.

Unter der Voraussetzung, dass kein direkter Kontakt mit Wasser (Schnee) bei der Lagerung auftritt, können Klärschlammbricketts ohne über die allgemeinen Geruchsbelästigungen hinausgehende Geruchsbelästigung im Klärwerk gelagert werden. Bei direktem Kontakt mit Wasser

(Schneebelastung im Winter) ergaben sich an der Brikettoberfläche beginnende Auflösungen der Formlingsstruktur.

An den Briketts wurden nach einer Lagerzeit von ca. 11 Monaten nochmals die Sturzfestigkeiten überprüft. Sowohl die Klärschlammbricketts ohne Bindemittelzusatz, die Klärschlammbricketts mit einem geringen Zementzusatz als auch die Filteraschen aus der Klärschlamm-Monoverbrennung mit Zusatz von Anmachwasser zeigten auch jetzt noch ausreichend gute Sturzfestigkeiten. Die mit Tiermehl- bzw. mit Knochenmehl gebundenen Briketts waren beim Austrag aus der Brikettpresse ebenso wie die bindemittelfreien Klärschlammkompaktate (Strangkörperabschnitte) aus dem Extruder deutlich wärmer als die Umgebungstemperatur und zeigten gute Sturzfestigkeiten. Mit Raumtemperatur erwiesen sie sich aber als spröde, was sich in dem Zerschlagen in zwei oder gar mehrere Teile äußerte. Derartige Formlinge sind also bevorzugt in einem just-in-time-Betrieb einsetzbar. Bei längeren Lagerzeiten, d.h. nach Auskühlung auf Raumtemperatur ist bei einem Einsatz im Schacht-Schmelz-Vergaser und unter den damit verbundenen Belastungen der erforderlichen Transport- und Umschlagprozesse mit höheren Abriebanteilen zu rechnen.

Aus dem Jahrhunderte langen Betrieb von koksgefeuerten Kupolöfen ist allgemein bekannt, dass vor allem mit Zement gebundene Briketts aus staubförmigen bis feinkörnigen Einsatzmaterialien und Zuschlagstoffen die Anforderungen des Chargierungsprozesses und die Belastungen beim Absinken der Schüttsäule durch ein Temperaturprofil von etwa 100 °C am Einwurf bis größer 1000 °C vor dem Erreichen der Schmelz- und Überhitzungszone erfüllen. Gleiches konnte bisher auch mit Zement und alternativ mit Tiermehl gebundenen Klärschlammformlingen an der Kleinkupolofenanlage (KKA) an der TU Bergakademie Freiberg, der als Versuchsreaktor für das Mephrec-Verfahren betrieben wurde, beobachtet werden.

Die Laboruntersuchungen zur Ermittlung der Briketteigenschaften unter den Schmelz-Vergaserbedingungen geben nur Hinweise zum Verhalten der Formlinge. Hintergrund ist, dass die komplexen technologischen Bedingungen im Mephrec®-Reaktor mit der verfügbaren Labortechnik nur in Ansätzen nachgebildet werden können.

Hieraus ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

- Für die Bestimmung des Verhaltens von Klärschlammformlingen in der Schüttsäule während der Schacht-Schmelz-Vergasung sind Untersuchungen an einer Pilotanlage mit dem kleinsten industriellen Maßstab notwendig.
- Für die Vorherbestimmung des Verhaltens von Klärschlammformlingen in der Schüttsäule während der Schacht-Schmelz-Vergasung im Labormaßstab sind modifizierte Labortechniken zu entwickeln.
- Die bisher vorliegenden Ergebnisse geben erste Hinweise für einen „Verkokungsmechanismus“ von Klärschlammformlingen beim Durchgang durch eine reduzierende Gasatmosphäre bei Temperaturen von ca. 100 bis größer 1500 °C im Mephrec®-Reaktor. Genauere Untersuchungen zum Mechanismus bleiben weiteren Arbeiten vorbehalten.

Eine Bewertung der Brikettierverfahren auf Basis der Aggregatkosten und der von den Herstellern angegebenen Stundenleistungen je Aggregat ergibt, dass der Einsatz von Walzenpressen ohne Einbeziehung des Verschleiß- und Wartungsaufwandes nach den überschlägigen Betrachtungen am wirtschaftlichsten erscheint (geringerer Platzbedarf, hohe Durchsatzleistungen gegenüber Form- und Extruder-Pressanlagen).

Nachteilig sind die vergleichsweise kleinen Stückgrößen der Formlinge, die verfahrenstechnisch beim Schmelzvergaser (Mephrec®-Anlage) zu berücksichtigen sind.

1. Wirtschaftlicher und verfahrenstechnischer Hintergrund

Eines der drei erfolgversprechendsten Verfahren zum „Phosphorrecycling“ ist nach Auswertung der BMBF/BMU-Förderinitiative "Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor" die Schacht-Schmelz-Vergasung nach dem Mephrec[®]-Verfahren [29], bei dem die erzeugten schmelzflüssigen Komponenten durch eine bis 2000 °C heiße, reduzierend wirkende, glühende Koksschüttung gehen. Das energetische und stoffliche Potenzial von phosphorhaltigen Abfallstoffen wird dabei in einem einzigen Verfahrensschritt genutzt. Gegenüber den bekannten thermochemischen und metallurgischen Verfahrenstechniken nimmt es deshalb eine Sonderstellung ein und weist Alleinstellungsmerkmale auf. Grundsätzlich ist es für unterschiedlichste feste, staubförmige oder pastöse Abfälle geeignet. Es wurde bisher für Klärschlämme mit 20 - 25% TS sowie seinen Mischungen mit Tiermehl oder Aschen aus der Monoverbrennung dieser Stoffe erprobt. Wirtschaftlichkeit, Energie- und Rohstoffeffizienz sowie Umweltverträglichkeit werden standortspezifisch bereits erreicht [1].

Grundsätzliche verfahrenstechnische Voraussetzung ist die Brikettierung der Einsatzstoffe, um die Gasdurchlässigkeit der Schüttsäule im Mephrec[®]-Reaktor zu sichern. Die Briketts werden unter Zugabe von Bindemittel (12 - 15 % Zement) hergestellt und härten nach Lagerung (Restfeuchte im Brikett ca. 15 %) so weit aus, dass sie die prozesstypischen mechanischen und thermischen Anforderungen erfüllen. Nachteilig ist, dass während der Brikettierung neben der Ausgasung von geruchsintensiven Verbindungen durch die Zugabe P-arter bzw. P-freier Bindemittel eine Verringerung der Phosphatgehalte in der Mephrec[®]-Schlacke und drüber hinaus eine Verringerung des Heizwertes im Prozessgas resultieren [2, 3, 4].

Eine mögliche Alternative dazu ist das Trocknen des Klärschlammes auf ca. 85% TS durch prozessinterne Nutzung der am Standort der Klärwerke vorhandenen Trocknungskapazitäten. Die dann herzustellenden Briketts sind bei Verringerung der Umweltbelastungen (keine Ausgasungen) sofort verwendungsfähig, wenn sie bindemittelfrei oder zumindest bindemittelarm z.B. in Hochdruckpressen herstellbar wären. Allerdings ergaben im Jahre 2010 zeitlich gestaffelte Testversuche zur Hochdruckverpressung von mehreren Klärschlämmen mit ca. 87% TS aus gleicher Entnahmestelle einer Aufkommensquelle unerwartet deutliche Unterschiede bei den Grünstandfestigkeiten, d.h. die verfahrenstechnisch erforderlichen Festigkeits-Parameter wurden nicht immer erreicht. Ursachen könnten unterschiedliche Materialeigenschaften der entwässerten und getrockneten Klärschlämme gewesen sein, die zwangsläufig aus der großen Spreizung der im Klärwerk verarbeiteten Ursprungsmaterialien resultieren.

Da die Novellierung des Kreislaufwirtschaftsgesetzes seit 2011 auf noch konsequentere Abfallvermeidung und intensiveres Abfallrecycling [5] orientiert, stellt sich auch die Aufgabe der Ressourcenschonung durch Urban Mining von Wertstoffen aus zu deponierenden Aschen und Filterstäuben. Dazu geeignete wirtschaftliche Recyclingverfahren konnten sich bisher noch nicht am Markt durchsetzen, so dass sich für den zukünftigen Betrieb auch von Mono- und Müllverbrennungs-Anlagen erhebliche wirtschaftliche Schwierigkeiten ergeben können [6].

Aus bis 2009 durchgeführten kleintechnischen Versuchen geht hervor, dass mit dem Mephrec[®]-Verfahren auch das Urban Mining von Wertstoffen aus Aschen und Filterstäuben direkt oder in Mischung mit organikreichen Klärschlämmen bei Erzeugung nur minimaler Abfallmengen möglich ist [4]. Obwohl die Verarbeitung von Abfällen mit hohem Organikanteil, also speziell das Phosphor-Recycling aus Klärschlamm und Tiermehl bereits wirtschaftlich sein kann [1], ist bei alleiniger Verarbeitung von Aschen und/oder Stäuben mit niedrigen bzw. ohne Organikgehalten noch mit zu hohen Kosten zu rechnen.

Eine höhere Gesamtwirtschaftlichkeit des Urban Mining und des Mephrec[®]-Verfahrens wird auch durch verbesserte Briketttechnologien sowohl für entwässerte und getrocknete Klärschlämme mit ca. 85 % TS als auch für die wichtigen organikfreien P-Träger „Aschen aus der Klärschlamm- und/oder aus der Tiermehl-Monoverbrennung“ unterstützt. Neben dem Phosphorrecycling aus Klärschlamm ergäben sich weiterführende Lösungsansätze für die durch die Novellierung des Kreislaufwirtschaftsgesetzes gestellte Aufgabe des Wertstoffrecyclings aus der Abfall(Asche)-Verwertung.

2. Stand der Technik

2.1 Brikettierung

Brikettierung ist eine sowohl für Klärschlämme als auch Stäube geeignete Pressagglomeration durch Materialverdichtung unter erhöhtem Druck. Zwischen den Partikeln ergibt sich eine Kontaktflächenzunahme, d.h. eine Verringerung der Porosität. Plastische Verformungen in den Kontaktbereichen bis hin zu örtlichen Versinterungen durch Reibung können die Partikelhaftung verstärken. Mit steigendem Staubanteil steigt aber die Zerfallsneigung durch „Auskrümeln“. Daher werden z.B. bei Steinkohlen Bindemittel wie Teer zugesetzt [7].

Formlinge aus organischen Substanzen sind unter Selbsterwärmung und bei Trocknung auf Wassergehalte zwischen 15 und 75 %, vorzugsweise auf 30 bis 50 %, herstellbar [10]. So kann grob zerkleinerter Müll nach Entfernung metallischer Bestandteile sowie nach vorheriger Zerfaserung im feuchten Zustand und nachfolgender Trocknung auf Restfeuchten zwischen 5 – 12 % ohne Bindemittelzusatz verpresst werden [11].

Brennstoffbriketts aus Klärschlamm und Brennstoffabfällen wie Koks- und Kohlengrus und/oder Sägemehl werden nach DE 329055 unter Zusatz von gebranntem Kalk hergestellt. Die Kalkzugabe erfolgt erst unmittelbar vor der Presse. Die endgültige Aushärtung geschieht im fertigen Brikett [8].

Nach DE 4441393 werden in Schneckenpressen Klärschlamm und partikelförmiges Zumischgut (20 - 40 mm) zunächst durch Kneten weitgehend entlüftet. Es sind eine gleichmäßige Struktur sowie Festigkeiten $\geq 250 \text{ kg/cm}^2$ bei Dichten von 1,2 - 1,7 kg/Liter und Feuchten von ca. 15% erreichbar [9].

Getrockneter kommunaler Klärschlämme mit etwa 90% TR (=TS) ist ohne Kohle oder andere Brikettierhilfsmittel gut auf Formkanal-Stempelpressen brikettierbar. Die Briketts genügen den Ansprüchen der Festbettdruckvergasung in vollem Umfang. Einzelne Klärschlämme unterscheiden sich teilweise erheblich in der Brikettierfähigkeit. Die wichtigsten Einflussgrößen sind Wassergehalt und Kornstruktur, die wesentlich durch das angewendete Trocknungsverfahren, den Grad der Ausfäulung und der Art der Schlammkonditionierung beeinflusst werden [13].

Generell sind aus Trocknungsverfahren stammende Klärschlämme gut ab 85 % bis 95 % TS brikettierbar [12].

Eisenerzpellets wurden mit Tonpulver / Tonsuspensionen, Bentonitpulver / gequollenem Bentonit, Zellpulver, Wasserglas, Kartonagen, zerkleinerter und biostämmigen Bindestoffen wie Rübenzucker- und Rohrzucker melasse, Quark, Sojaextrakt, Süßmolke, Weizenkornkleister und Maisstärke gebunden. Die Bindeeigenschaften der biostämmigen und der anorganischen Binder ergänzen sich. Synergieeffekte wurde insbesondere dann erzielt, wenn Melasse in Kombination mit Bentonitpulver oder Tonpulver im optimalen Massenverhältnis von $m_{\text{Bio}} \cdot m_{\text{BeiT}} = 7:3$ bei einem Gesamtbinderanteil $a_{\text{Bin}} = 10 \%$ dem Eisenerz zugesetzt wurden. Die Eisenerzbriketts waren dann transport- und thermofest [27].

All diese Bindemittelkombinationen sind aber für eine Klärschlamm- und Aschebrikettierung zu material- und/oder arbeitsaufwändig, zumal die bekannten „Verdünnungseffekte“ für gewünschte Schlackeinhaltsstoffe, wie z.B. den Phosphor in der Schlacke und auch für den Heizwert im Ofengas bestehen bleiben [2, 3, 4].

2.2 Brikettierverfahren

Eingesetzt werden in der Regel hydraulisch arbeitende Verfahren. Die Reibung beim Brikettausstoß wird dabei häufig durch Gleitmittel (Glycerin, Graphit, Paraffine) vermindert.

Beim **Strang-Pressen** erfolgt die Verdichtung in einem zylindrischen Kanal, d.h. Kolbenverdichtung durch Wandreibung. Eine Verjüngung des Presskanals erlaubt eine gewisse Regelung. Der Pressdruck bedingt u.U. sehr hohe Temperaturen, die dann eine Kühlung erfordern. Der Materialaustrag erfolgt im Rhythmus der Kolbenschläge.

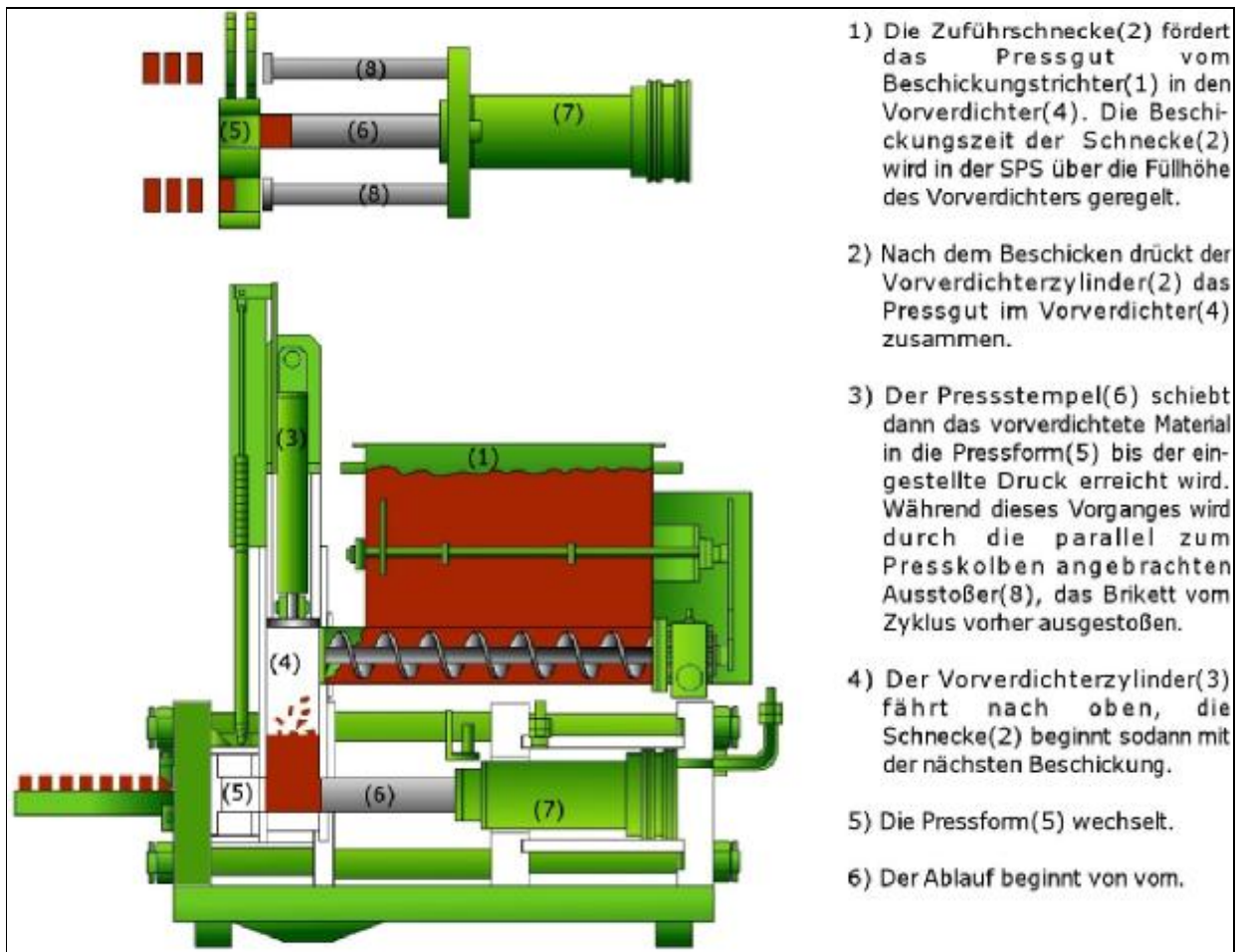
Im **Extruder** wird bei Erwärmung des Materials die Verdichtung durch eine Förderschnecke und das Auspressen durch den Extruderkopf, die sogenannte Matrize, realisiert. Der Materialaustrag erfolgt kontinuierlich. Eine Kühlung kann notwendig werden.

Beim **Formpressen** erfolgt die Brikettierung in der Regel nach einer Vorverdichtung über ein Schneckengetriebe in einer Presskammer.

Walzenpressen arbeiten mittels Lochmatrize. Hier wirkt der Walzendruck verdichtend. [7].

2.2.1 Formpressen

Bild 0a Schemazeichnung zum Formpressen von Klärschlamm [14]



Beim Formpressen (Presskammerverfahren) erfolgt die Brikettierung nach Vorverdichtung über ein Schneckengetriebe in einer Presskammer. Durchsatzleistung und Energiebedarf sind kleiner als bei der Strangpressung. Im Allgemeinen ist keine Kühlung des Materials erforderlich [7].

Es wird zwischen „Formpressen“, bei der das Material aus dem Vorverdichter herausgenommen und in eine Form (gegen eine Stahlplatte) gepresst wird, und der „Karussell - Variante“, bei der das Material direkt in eine Buchse gepresst und die Verdichtung durch Druck von beiden Seiten erfolgt, unterschieden [14].

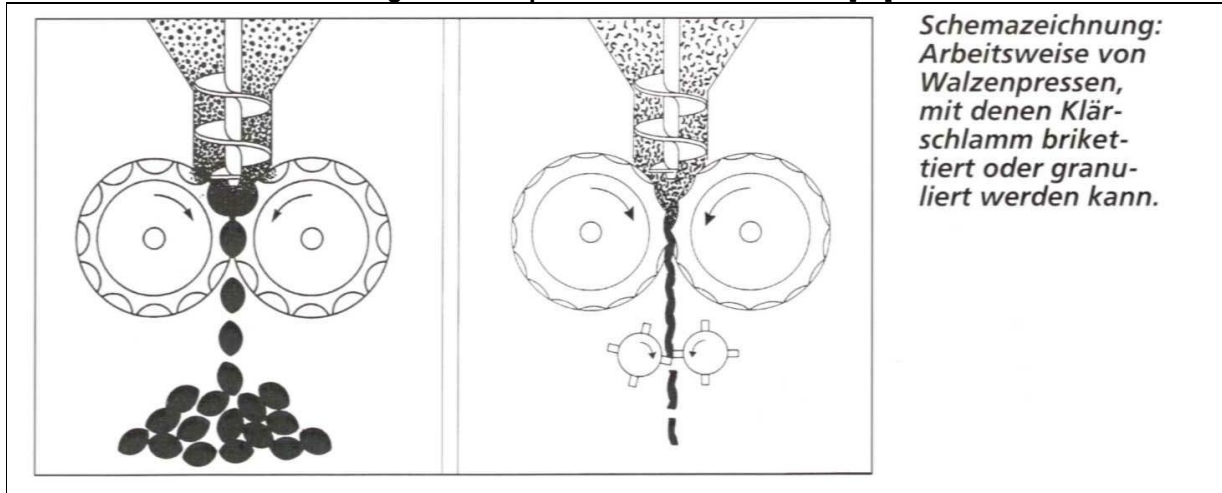
2.2.2 Extruderpresse

Die vorzerkleinerten Materialien werden in zwei ineinanderlaufenden Schnecken aufgegeben und in einen Funktionsraum eingezogen. In das Gut wird durch Zerreißen, Quetschen, Walzen und/oder Reiben mechanische Zerkleinerungsarbeit eingebracht. Der Energieeintrag führt zu Oberflächenaktivierung. Eine Änderung der Gangzahl der Schnecken verändern Druck und Temperatur. Unterschiedliche Funktionsraumbildungen bewirken Druck- und Entspannungszonen. Es kommt zur Plastifizierung des Materials, die durch zusätzlichen Wärmeeintrag oder Kühlung variiert werden kann. An der Ausgangsöffnung der Austragsmatrize kann bei zu großer Feuchte durch Entspannung eine „Auffaserung durch Nassdampfexplosionseffekte“ entstehen. Einflussfaktoren sind Materialart, Feuchtigkeit, vorherige Materialaufbereitung und Störstoffanteil [15].

2.2.3 Walzenpressen

Der getrocknete Klärschlamm wird in einem dreistufigen Verfahren (Verpressung zu Schülpen / Platten mittels Walzenpresse, Brechung mittels Schülpenbrecher, Absiebung und Fraktionierung) ohne Bindemittel über eine Zuteileinrichtung auf zwei sich gegenseitig drehende Glatt- oder Profilwalzen aufgebracht, von den Presswalzen erfasst, in den Walzenspalt eingezogen und auf etwa das Eineinhalb- bis Dreifache verdichtet (Korndichte ca. 1,5 kg/l).

Bild 0b Schemazeichnung zum Formpressen von Klärschlamm [14]



Schemazeichnung zum Walzenpressen von Klärschlamm [12]

Das Produkt (Korngröße 3 – 6 mm) weist eine hohe Festigkeit auf und ist gut rieselfähig. Durch Walzenmodifizierungen sind auch Brikett (≥ 10 mm) herstellbar, wobei das Verfahren unabhängig vom Trocknungsverfahren ist und durch Veränderung des Anpressdruckes die Korndichte gut variiert werden kann [12].

3. Klärschlamm

3.1 Qualitätsparameter

Qualitativ ist Klärschlamm von der Anwendung und Reihenfolge der Aufbereitungs-/ Verfahrensstufen Eindicken, Konditionieren, Hygienisieren, Entwässern und Trocknen abhängig.

Der sogenannte Rohschlamm fällt als Primärschlamm in der mechanischen Reinigungsstufe oder als Überschussschlamm in der biologischen Stufe an. Durch eine aerobe oder anaerobe Stabilisierung erhält man geruchsärmeren Klärschlamm.

Bei anaerober Behandlung in Faultürmen entsteht Faulschlamm (1 - 5 % TS). Er wird durch Entgasung, Entstabilisierung und bspw. weiter durch Kristallisation von **MAP** (**M**agnesium-**A**mmonium-**P**hosphat; pH-Wert 7,5 – 10; temperaturabhängig) vorbehandelt. MAP-Bildung ist eine der primären Voraussetzungen für eine effektive Entwässerung und kann erheblich durch Calciumionen beeinträchtigt werden.

Zur mechanischen Entwässerung auf ca. 28 % TS werden für die meist durch polymere Flockungsmittel, Eisen oder Kalkmilch konditionierten Klärschlämme Zentrifugen, Kammerfilter-, Siebband- oder Schneckenpressen eingesetzt [16].

Neben hohen Salz- und Tensidgehalten, Restpolymeren, Bakterien mit fadenförmiger Struktur und der Phosphataufnahme wird die Schlammqualität vor allem durch die Anlagenkonfiguration der biologischen Abwasserreinigung, d.h. durch die Anlagenkonzepte mit oder ohne biologischer P-Elimination [**BIO-P**] beeinflusst.

Speziell bei anaerober Behandlung sind als Einflussfaktoren toxische Stoffe (Schwermetalle, organische Säuren), die P-Rücklösung und die Faulzeit zu nennen [17].

Allgemein sind die Klärschlammigenschaften somit primär von der Anlagenkonfiguration und von der Qualität des Eingangsmaterials in einem Klärwerk, d.h. somit wahrscheinlich jahreszeitabhängig.

3.2 Bewertungskriterien

Wichtige Bewertungskriterien für die (Klär-)Faulschlammqualität sind

- Feststoffgehalt
- Sedimentvolumen
- Trockenrückstand
- Glührückstand
- Korngrößenverteilung
- Kornoberfläche
- elektrische Leitfähigkeit
- pH-Wert
- Schlammhaltstoffe
- Gasgehalt
- Oberflächenladung (Zeta-Potential).

Weitere Kenngrößen sind

- Schlammvolumen und Schlammindex bei belebtem Schlamm
- Sediment- und Schleuderindex nach einer Schlammbehandlung.

Der Schleuderindex hängt dabei eng mit dem Trockenstoffgehalt (TR oder TS) im Feststoffaus-
 trag von Dekantierzentrifugen zusammen [18].

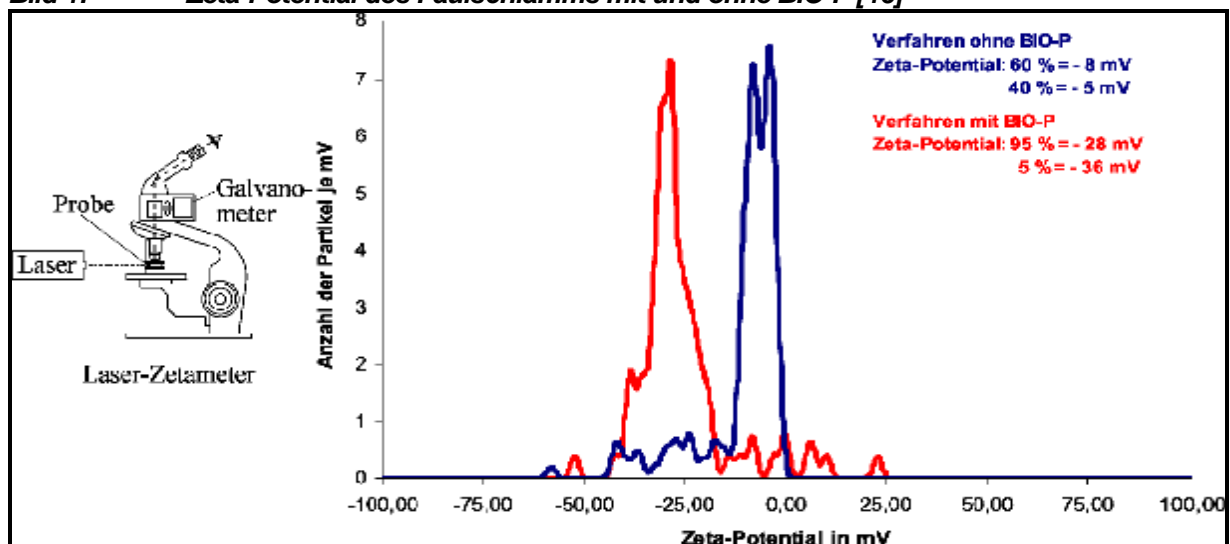
Ermittelte Unterschiede für das Sedimentvolumen und den Glührückstand in Großklärwerken mit
 und ohne biologische P-Elimination [BIO-P] zeigt beispielhaft **Tafel 1**.

Tafel 1 Großklärwerke mit und ohne biologischer P-Elimination [BIO-P]

Anlage	ohne BIO-P	mit BIO-P
Sedimentvolumen	30 und 36 Vol. %	60 bis 69 Vol. %
Glührückstand	48 und 54 Gew. %	30 bis 36 Gew. %

Nach **Bild 1** unterschieden sich hier auch Korngrößenverteilung und Oberflächenladung.

Bild 1: Zeta-Potential des Faulschlammes mit und ohne BIO-P [16]



Besondere Bedeutung für eine objektive Qualitätsbewertung von Schlämmen haben die in den
Tafeln 2a und 2b aufgeführten Parameter, insbesondere aber Herkunft, Zusammensetzung, Behand-

lung, Trocknungsgrad (Feststoffgehalt, Wasserbindungsvermögen), organischer Anteil sowie Kornstruktur [19].

Tafel 2a Kennwerte für Klärschlamm [19]

Schlammart			Einteilung nach Anfallort / Behandlungsprozess Einfluss auf Flockenstruktur / Wasserbindung
Anteil / Art externer Schlämme			von außerhalb eingebrachte Stoffe (Fette aus Lebensmittelbetrieben, Fettabscheiderinhalte, Fäkalschlämme)
Überschuss-Schlamm			ÜS-Fracht bezogen auf die Rohschlammfracht
Trockenrückstand	%	DIN EN 12880	Feststoffgehalt in nicht abgefilterter Schlammprobe bei 105 °C
Trockensubstanz	g/l	DIN 38414	Feststoffgehalt in abgefilterter Schlammprobe
Glühverlust	%	DIN EN 12879	organischer Schlammanteil
Glührückstand	%	DIN EN 12879	anorganischer Schlammanteil
Chlorid	mg/l	DIN 38045 T1	Hohe Konzentration erschwert Konditionierung und erhöht Wasserbindungsvermögen
el. Leitfähigkeit	mS/cm	Messsonde	Gehalt an ionogen gelösten Stoffen, Salzgehalt (Chloride)
EPS (Proteine, Polysaccharide)	mg/kg	Extraktion Ionentauscher	Einfluss auf Wasserbindung, Oberflächenladung, Filtrationswiderstand
Ortho-Phosphat-Gehalt	mg/l	DIN 38414	Einfluss auf Wasserbindevermögen, hoher Anteil im Faulschlammwasser → hohe Bio-Elimination
Kapillare Fließzeit / spez. Filtrationswiderstand	s	DIN EN 14 701	Wasserabgabegeschwindigkeit
pH-Wert		DIN 38414	H ⁺ -Ionenkonzentration
Mikroskopbild / Partikelgröße			Flockenstruktur / Nachweis Schlammstruktur
Temperatur	°C	Thermometer	Einfluss auf Viskosität und Flockungsprozess

Tafel 2b Kennwerte für Klärschlamm [19]

Lipophile Stoffe	g/kg	petrolextrahierbare Stoffe	Hoher Fettanteil erhöht Filtrationswiderstand, vermindert Schlammflockenfestigkeit
Sandanteil	%v.GR		Sand als in HCl unlöslicher Anteil, niedriger Anteil → mangelnde Drainagewirkung Einfluss auf Partikeldichte
Redoxpotential	mV		Hydrolysegrad / Alterungszustand
org. Säure	mg/l	DIN 38414	Essigsäureäquivalent d. kurzkettigen Carbonsäuren / Beurteilung der anaeroben Stabilisierung
Ammonium	mg/l	DIN 38414	entsteht durch Abbau org. Stickstoffverbindungen
Säurekapazität	mmol/l	DIN 38409 - 7	Säureverbrauch bei Titration auf pH-Wert 4,3
Basenkapazität	mmol/l	DIN 38409 - 7	Natronlaugeverbrauch bei Titration auf pH-Wert 4,3
Kompressibilität		DWA	Kennwert bei verschiedenen Drücken

Für Schlämme einer Aufkommensquelle ist die Brikettierfähigkeit demzufolge hauptsächlich vom Trocknungsgrad (Feststoffgehalt) und dem Glühverlust (Organikgehalt) abhängig.

3.3 ausgewählte Kennwerte

3.3.1 Feuchte

Es wird zwischen freiem und gebundenem Wasser unterschieden. Gebundenes Wasser tritt als Zwischenraumwasser (Wirkung der Kapillarkräfte zwischen den Teilchen), als Oberflächenwasser (Ad-

häsionskräfte), als in Hydrogelsystemen gebundenes Wasser und als chemisch gebundenes Wasser (Kristallwasser) auf [19].

3.3.2 pH-Wert

Der pH-Wert ist ein Maß für die Neigung im stark sauren Milieu mobile Schwermetalle in das Grundwasser auszuwaschen. Böden mit einem pH-Wert < 5 dürfen nicht beschlammung werden. Der pH-Wert muss vor dem Ausbringen durch eine Aufkalkung auf pH > 5 beispielsweise durch den im Klärschlamm enthaltenen Kalk angehoben werden [20, 21].

3.3.3 Phosphor

Bei regelmäßiger Klärschlamm Düngung nimmt der Phosphat-Gehalt im Boden (CAL-Methode) langfristig zu. Dabei hängt die Verfügbarkeit des Klärschlamm-Phosphates von der Art der Fällung beim Klärvorgang ab.

Bei Eisen-Fällung wird Phosphat als Eisenkomplex gebunden. Es ist damit für die Pflanze nicht verfügbar. Bei den angestrebten pH-Werten für Ackerböden findet eine Freisetzung nur unzureichend statt.

Bei Ca-Fällung wird vergleichbar dem Phosphat aus Rohphosphat Apatit gebildet. Apatit geht in den Bodenvorrat ein und wird bei normalen pH-Werten nur langsam nachgeliefert. Bei hohen pH-Werten und guter Kalkversorgung ist keine Freisetzung zu erwarten. Die P-Wirkung aus Klärschlamm hängt demzufolge stark von der Fällungsform und von den Bodenbedingungen ab [22].

3.4.4 Schadstoffgehalte

Problematisch können die Gehalte an anorganischen und organischen Schadstoffen (vgl. **Tafel 3 und 4**) sowie Krankheitserreger sein.

Tafel 3 **Maximal zulässige Schwermetallgehalte (mg/kg TS) [20]**

Schadstoffe	Im Klärschlamm	Im Boden
Blei	150	100
Cadmium	2,5	1,5 (1)
Chrom	-	100
Kupfer	850	60
Nickel	100	50
Quecksilber	2	1
Zink	1800	200

Tafel 4 **Maximal zulässige Organische Schadstoffe im Klärschlamm (mg/kg TS) [20]**

Polychlorierte Biphenyle (BCB) je Komponente	0,2	
Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF)	0,0001	
Organische Halogenverbindungen (AOX)	500	

() für leichte Böden mit Tongehalt unter 5 % und Böden mit pH-Wert zwischen 5 und 6

Schwermetalle reichern sich im Boden an, organische Schadstoffe werden unterschiedlich schnell um- und abgebaut. Durch die Begrenzung der Ausbringungsmengen und Festlegung von Grenzwerten soll der Boden vor schneller Anreicherung von Schadstoffen geschützt werden. Das Verbot der Aufbringung von Klärschlamm auf Grünland, Gemüse und Obstanbauflächen und die Einarbeitungspflicht vor dem Anbau von Futterpflanzen soll hygienischen Bedenken vorbeugen [20].

4. Klärschlammqualität

Für die Jahre 2007 bis 2010 wurde die verfügbare Klärschlamm-Analytik je einer Aufkommensquelle, d.h. je einer Großstadt in Sachsen und in Bayern erfasst.

4.1 Aufkommensquellen

4.1.1 Sachsen

Die Abwasserreinigung umfasste zum Zeitpunkt der beurteilten Proben eine mechanische und eine biologische Stufe (Hochlastbelebung; Stickstoffentfernung - anaerober Denitrifikation) unter Einbeziehung einer chemischen Phosphatfällung, einer Sandwäsche und eines Regenüberlaufbeckens.

Die Schlammbehandlung erfolgte über Eindickung, Entwässerung und thermischer Volltrocknung. Der getrocknete Klärschlamm wurde zu 100% kompostiert (Rekultivierung Braunkohlentagebauflächen, Landschaftsbau, keine landwirtschaftliche Verwertung) [23].

Für die notwendigen Transport- und Logistikprozesse wird der getrocknete Klärschlamm einer Rückbefeuchtung unterworfen.

4.1.2 Bayern

Die Abwasserreinigung umfasste zum Zeitpunkt der beurteilten Proben eine mechanische Stufe (Rechenanlage, Sandfang, Vorklärung), eine 1. biologische Stufe (Hochlastbelebung), eine 2. biologische Stufe (Schwachlastbelebung) und einen Abwasserfilter.

Die Schlammbehandlung erfolgte über Überschussschlammeindickung, Faulstufe, Faulschlammeindickung, Faulschlammentwässerung (Zentrifugen), 2-stufiger Schlamm Trocknung (Dünnschichttrockner (Körnung 5 – 15 mm), Scheibentrockner) und Pelletierung [24].

4.2 Trockensubstanz [%TS]

Die unterschiedliche Klärschlammbehandlung äußert sich in den Jahresmittelwerten für die Trockensubstanz TS [%], die in Bayern mit 89 % bis rd. 91 % zwischen 7,4 % – 8,7 % höher als in Sachsen liegen. Dabei ergeben sich entsprechend den niedrigeren durchschnittlichen einfachen Standardabweichungen \pm sTS [%] engere Schwankungen bei den Jahresmittelwerten für die Aufbereitung in Sachsen (vgl. **Tafel 5**).

Tafel 5 Jahresmittelwerte [ø] und Standardabweichungen [±s]

Jahr	Bayern		Sachsen	
	øTS bei 105°C [%]	±sTS bei 105 °C [%]	øTS bei 105°C [%]	±sTS bei 105 °C [%]
2007	89,7	1,4	81,8	1,1
2008	90,8	1,8	82,1	0,3
2009	90,3	1,0	81,8	1,1
2010	89,0	1,2	81,7	0,9

Die Monatsmittelwerte der beiden Aufkommen sind ebenfalls sehr unterschiedlich, wobei es für die zugehörigen Schwankungen über das Jahr für 2007 bis 2010 keine Periodizität gibt (vgl. **Diagramm 1**). Damit sind jahreszeitliche u./o. wetterabhängige Schwankungen vorhanden, die aber nicht monatsabhängig spezifiziert werden können.

Beide Aufkommensquellen zeigen als Mittel der jeweils zueinandergehörigen Monatswerte für 2007 bis 2010 Unterschiede, die für Bayern mit sehr großen Unterschieden der einfachen Standardabweichung \pm sTS [%] und für Sachsen mit deutlich kleineren Unterschieden \pm sTS [%] verbunden sind (vgl. **Diagramme 2**).

Für die Brickettierung sind somit TS-Schwankungen von etwa \pm 2,8 % (Bayern) und \pm 1,6 % (Sachsen) zu berücksichtigen.

Diagramm 1 TS – Monatswerte für 2007 bis 2010

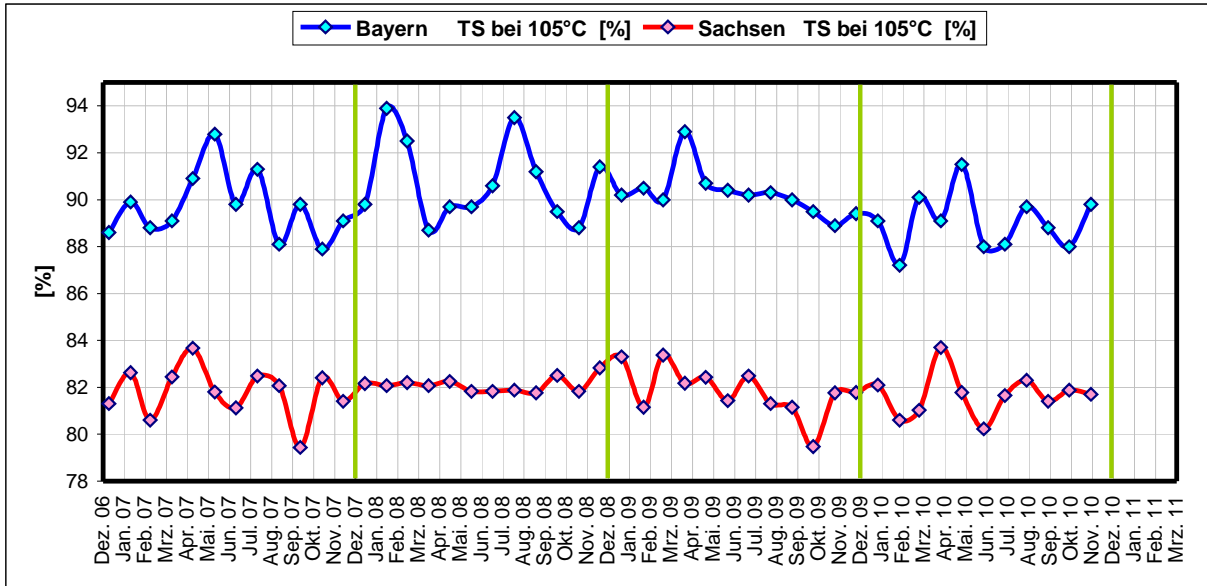
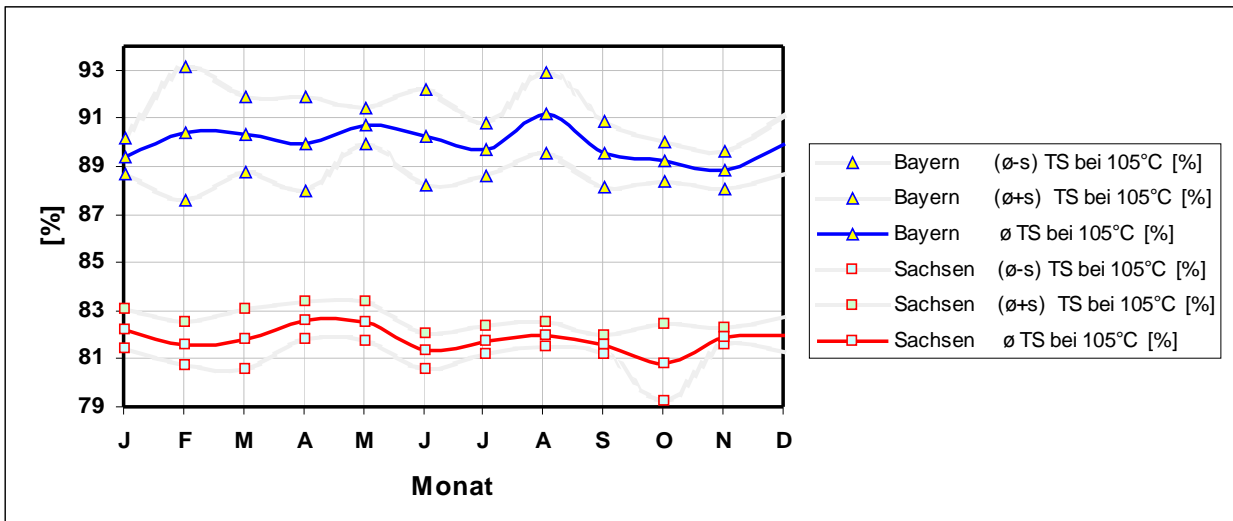


Diagramm 2 TS – Monatswerte 2007 bis 2010 / Monat
 (ø – Mittelwert; ±s – Standardabweichung)



4.3 Glühverlust

Die unterschiedliche Klärschlammqualität zeigt sich in den Jahresmittelwerten für die Glühverluste GV [%], die in Bayern um durchschnittlich 15,3 % (12,4 % - 17,9 %) niedriger als in Sachsen liegen.

Tafel 6 Jahresmittelwerte [ø] und Standardabweichungen [±s]

Jahr	Bayern ø GV [%]	Bayern ±s GV [%]	Sachsen ø GV [%]	Sachsen ±s GV [%]
2007	50,3	4,2	68,3	3,7
2008	53,9	3,3	68,3	2,4
2009	54,3	2,4	70,8	3,2
2010	56,0	2,0	68,4	5,2

Aus den einfachen Standardabweichungen, die jahresabhängig und quellenabhängig etwas höher oder auch etwas niedriger sind, ergeben sich in etwa gleiche jährliche Unterschiede (vgl. **Tafel 6**).

Die zugehörigen Monatsmittelwerte sind je Aufkommensquelle sehr unterschiedlich, wobei die Schwankungen über das Jahr für 2007 bis 2010 ebenfalls keine Periodizität zeigen (vgl. **Diagramm 3**). Jahreszeitliche u./o. wetterabhängige Schwankungen sind vorhanden, können aber ebenfalls nicht sicher monatsabhängig spezifiziert werden.

Obwohl der Kurvenverlauf im Diagramm 3 dies speziell für Bayern suggerieren könnte, war mit Bestimmtheitsmaßen für lineare Abhängigkeiten von nur 0,026 (Bayern) und nur 0,0002 (Sachsen) auch kein gesicherter Trend über den Gesamterfassungszeitraum feststellbar.

Diagramm 3 **GV – Monatswerte für 2007 bis 2010**

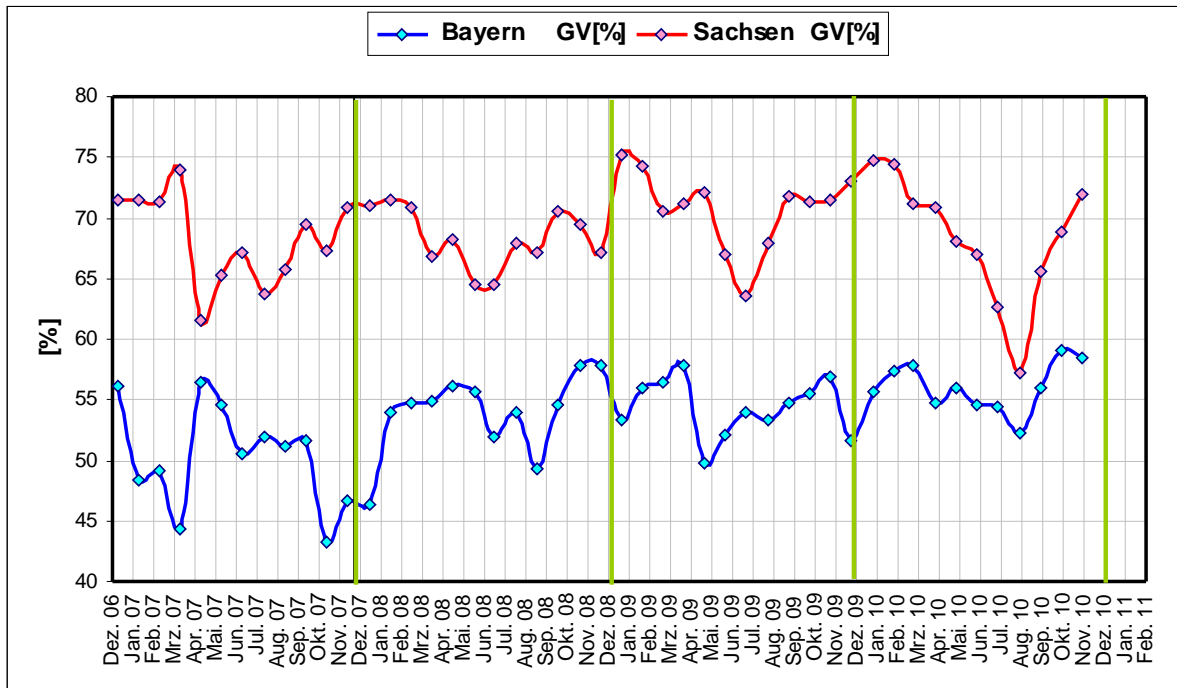
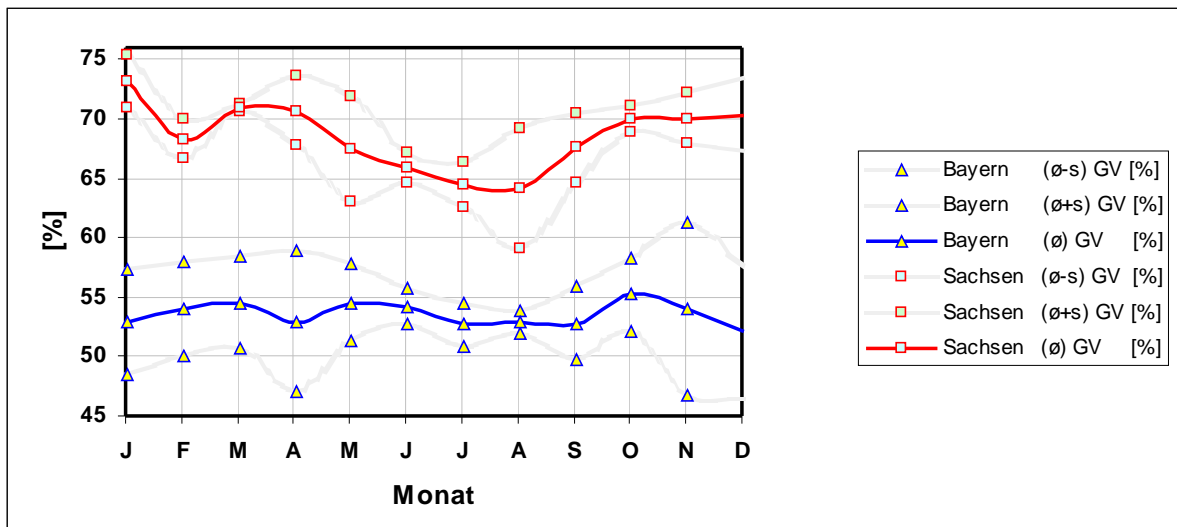


Diagramm 4 **GV – Monatswerte 2007 bis 2010 / Monat**
 (ø – Mittelwert; ±s – Standardabweichung)



Beide Aufkommensquellen zeigen als Mittel der jeweils zueinandergehörigen Monatswerte für 2007 bis 2010 Unterschiede, die für Bayern mit Unterschieden der einfachen Standardabweichung $\pm s_{GV}$ zwischen 0,9 bis 7,3 % und für Sachsen zwischen 0,4 bis 5,1 % verbunden sind (vgl. **Diagramme 4**).

Für die Brikettierung sind somit quellenabhängige GV-Schwankungen, also Schwankungen im Organikgehalt bis zu etwa 8 % zu beachten. Gesicherte Abhängigkeiten des GV-Wertes vom Monatsmittelwert der Jahre 2007 bis 2010 konnten selbst für Polynome 3. Grades nicht ermittelt werden (Bestimmtheitsmaße: Sachsen 0,63, Bayern 0,05).

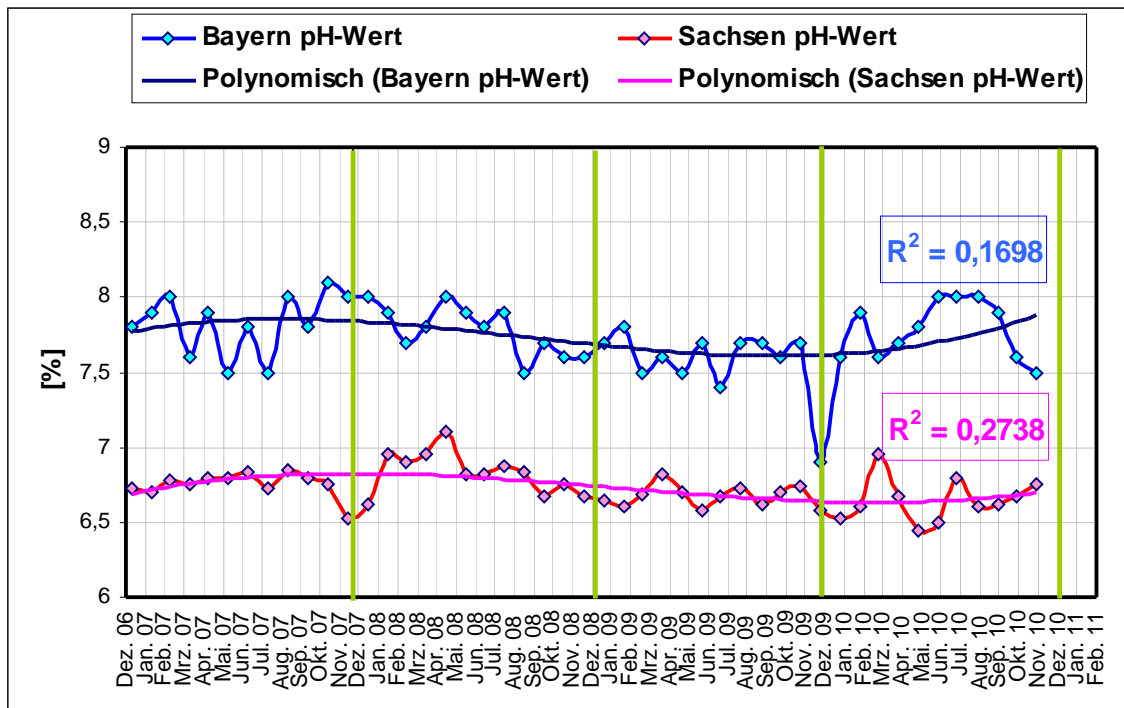
4.4 pH-Wert

Beide Klärschlämme (Bayern, $\bar{\text{pH}}$ -Wert ca. 7,8; Sachsen, $\bar{\text{pH}}$ -Wert ca. 6,8) können nach dem pH-Wert >5 auf Böden eingesetzt werden.

Die zugehörigen Monatsmittelwerte sind sehr unterschiedlich. Die Schwankungen über das Jahr für 2007 bis 2010 zeigen keine Periodizität (vgl. **Diagramm 5**), sind vorhanden und können nicht sicher monatsabhängig spezifiziert werden.

Die Trendkurven 3. Grades verlaufen über den Gesamtzeitraum gleichartig. Nach den R^2 – Werten liegen aber keine statistisch gesicherten Aussagen vor.

Diagramm 5 **pH – Monatswerte für 2007 bis 2010**

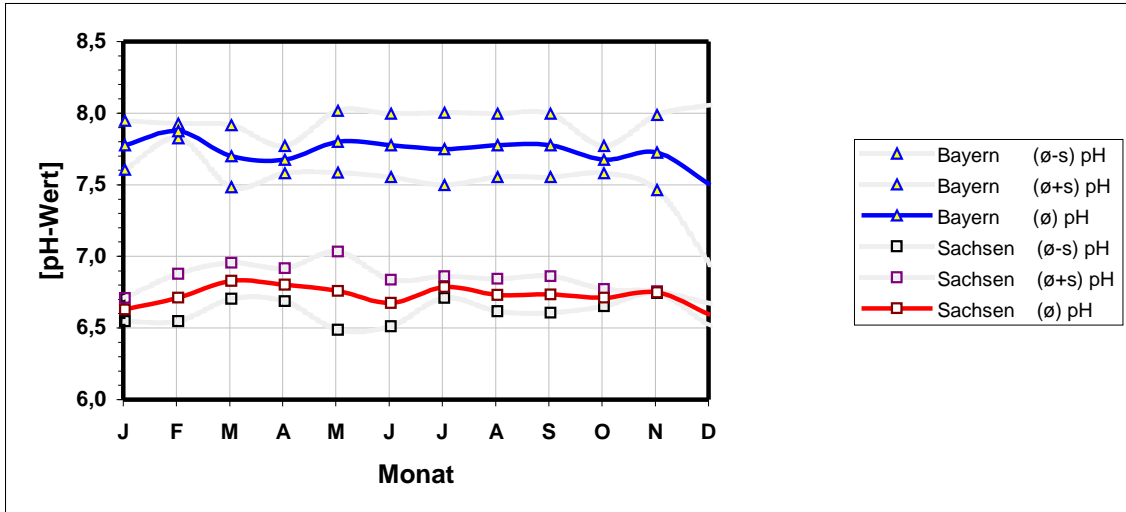


Beide Aufkommensquellen zeigen als Mittel der jeweils zueinandergehörigen Monatswerte für 2007 bis 2010 Unterschiede (Bayern 7,5 – 7,9 ; Sachsen 6,6 – 6,8) , die für Bayern mit Unterschieden der einfachen Standardabweichung $\pm s_{\text{pH}}$ bis 0,6 % und für Sachsen bis 0,4 % verbunden sind (vgl. **Diagramm 6**).

Es ergeben sich somit quellenabhängige pH - Wertunterschiede.

Statistisch gesicherte Abhängigkeiten der jeweils zugehörigen Monatsmittelwerte über das Jahr konnten mit dem vorliegenden Datenmaterial nicht ermittelt werden.

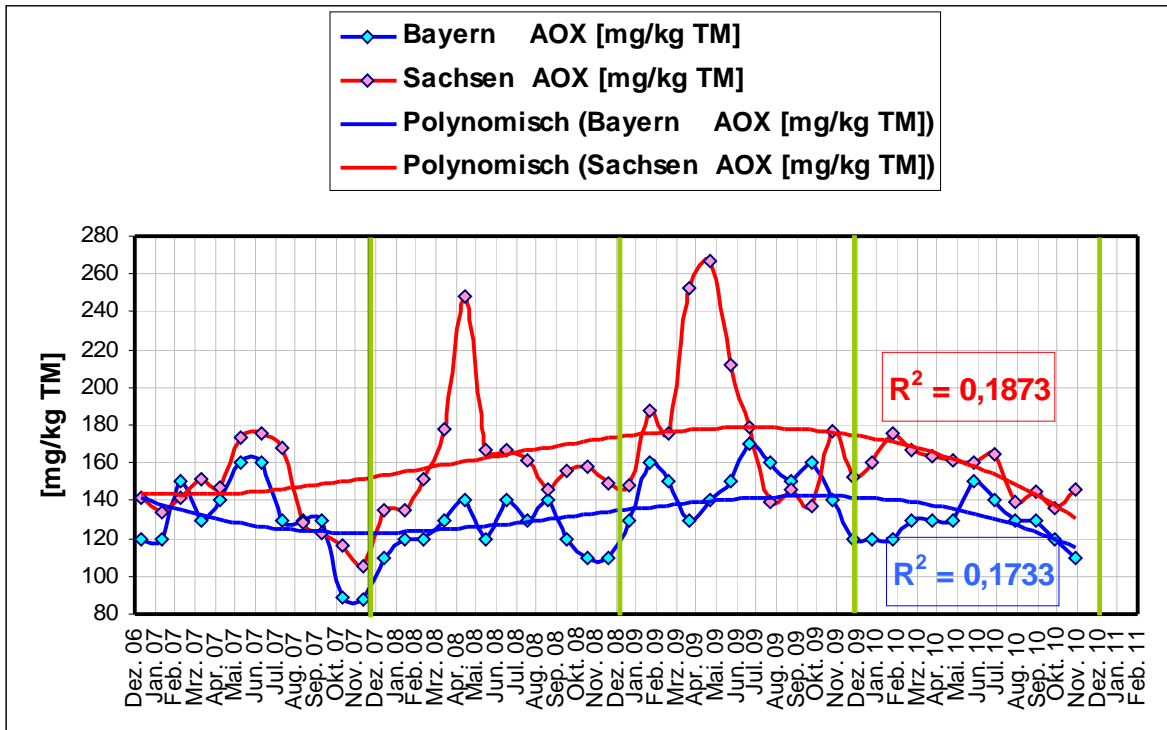
Diagramm 6 **pH-Monatswerte 2007 bis 2010 / Monat**
 (ø – Mittelwert; ±s – Standardabweichung)



4.5 Adsorbierbare organisch gebundene Halogene

AOX (Adsorbierbare Organisch gebundene Halogene) ist ein Summenparameter für an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Cl-, Br- und J-Verbindungen, wobei praktisch unschädliche Verbindungen und hochtoxische Dioxine / Furane gleichermaßen, organische Fluorverbindungen aber nicht erfasst werden.

Diagramm 7 **AOX – Monatswerte für 2007 bis 2010**



Wenn Klärschlamm auf landwirtschaftlich / gärtnerisch genutzte Böden aufgebracht werden soll, darf der AOX-Wert nicht > 500 mg/kg TS sein [25]. Dieser Grenzwert wird bei beiden Schlämmen deutlich unterschritten.

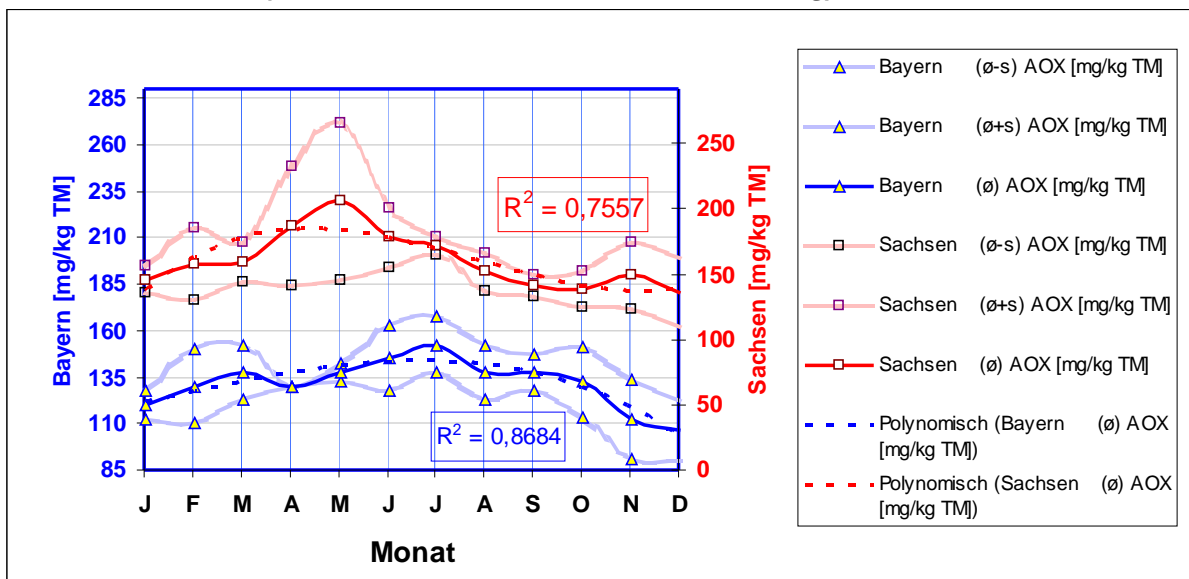
Die zugehörigen Monatsmittelwerte bewegen sich abgesehen von einigen Extremwerten insbesondere für Sachsen im gleichen Niveau. Die Schwankungen über das Jahr für 2007 bis 2010 zeigen keine Periodizität (vgl. **Diagramm 7**), sind vorhanden, können aber nicht sicher monatsabhängig spezifiziert werden. Die Trendkurven 3. Grades über den Erfassungszeitraum 2007 bis 2010 haben bei beiden Aufkommensquellen einen ähnlichen Verlauf, sind aber nach den R^2 – Werten statistisch nicht gesichert.

Beide Aufkommensquellen zeigen als Mittel der jeweils zueinandergehörigen Monatswerte für 2007 bis 2010 Unterschiede (Bayern 106 – 153 [mg/kg TM] ; Sachsen 136 – 206 [mg/kg TM]), die für Bayern mit Unterschieden der einfachen Standardabweichung $\pm s$ AOX bis max. 21 [mg/kg TM] und für Sachsen bis max. 61 [mg/kg TM] verbunden sind (vgl. **Diagramme 8**).

Es ergeben sich somit deutliche quellenabhängige AOX - Unterschiede.

Statistisch gesicherte Abhängigkeiten der jeweils zugehörigen Monatsmittelwerte über das Jahr konnten mit dem vorliegenden Datenmaterial nicht ermittelt werden.

Diagramm 8 AOX – Monatswerte 2007 bis 2010 / Monat
 (\bar{x} – Mittelwert; $\pm s$ – Standardabweichung)



4.6 Zusammenfassung

Wesentliche Einflussgrößen für die Brikettierfähigkeit von Klärschlämmen sind nach dem Stand der Technik der Wassergehalt (Feuchte) und der Organikanteil.

Getrocknete Klärschlämme sind gut ab 85 % bis 95 % TS brikettierbar. Da Brikettierung eine sowohl für Klärschlämme als auch Stäube geeignete Pressagglomeration durch Materialverdichtung unter erhöhtem Druck ist, bei der zwischen den Partikeln durch Kontaktflächenzunahme bis hin zu plastischen Verformungen im Kontaktbereich und örtlichen Versinterungen durch Reibung verstärkte Partikelhaftung auftritt, werden z.B. nach dem Stand der Technik bei steigendem Staubanteil zur Vermeidung von Zerfallserscheinungen hydraulisch wirksame und/oder organische Bindemittel zugesetzt.

Untersuchungen von Klärschlämmen aus zwei unterschiedlichen Aufkommensquellen mit unterschiedlichen Behandlungsabläufen über einen repräsentativen Zeitraum von Januar 2007 bis November 2010 zeigten neben Unterschieden beim AOX- und pH-Wert quellenabhängige und monatliche bzw. jährliche Unterschiede bei der Trockensubstanz (TS)- und den Glühverlust (GV)- Mittelwerten. Es wurden maximale TS-Schwankungen bis rd. ± 3 % und maximale Schwankungen im Organikgehalt (GV) bis rd. 8 % ermittelt.

5. Brikettierung

5.1 Probenahme und Bewertung

Für die Versuche wurden getrockneter Klärschlamm der Stadtentwässerung- und Umweltanalytik Nürnberg und Filterasche aus der Klärschlamm-Monoverbrennung der innovatherm GmbH Lünen aus jeweils ein und derselben Entnahmestelle der jeweiligen Aufkommensquelle verwendet. Für den Klärschlamm wurden relevante Trocknungs- und Materialparameter (Feuchte, Polymerzusatz, Anlagenleistung) erfasst.

Das nach der Restfeuchte ausgewählte Material wurde der Hochdruck-, der Extruder- oder Tests für die Walzen-Brikettierung unterzogen.

Es wurden Mischungen mit und ohne Bindemittelzusätze hergestellt. Unter Berücksichtigung der Trocknungs- /Stoff- und Brikettierparameter (Pressdruck, Beschickungs-, Taktzeit, visuelle Bewertung der Rissbildung nach Austrag, Falltest aus 2,0 m Höhe auf Beton) wurde die Qualität der Briketts visuell bewertet.

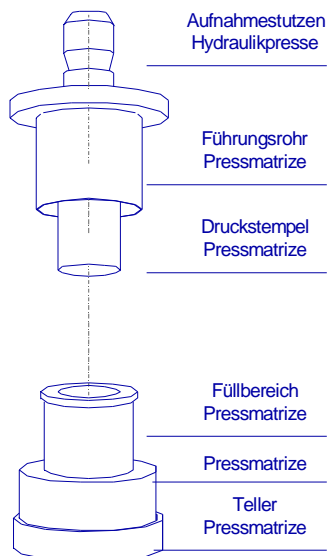
Generell war zunächst feststellbar, dass die Qualität der mit marktverfügbaren Anlagen hergestellten Briketts durch technologische Einflüsse (Änderungen der Takt- / Beschickungszeiten, Temperatur in der Pressmatrize, Verweilzeit des Brikett in der Matrize vor dem Ausstoß) beeinflusst wird.

Längere Verweilzeiten in der Matrize gehen z.B. mit einer geringeren Rissbildung am Brikett einher. Vermutlich wird das durch verringerte „Nassdampfexplosionseffekte“ beim Auswerfen verursacht [15].

Für eine von den Brikettieranlagen unbeeinflusste „Basis“-Bewertung der zu untersuchenden Materialien wurde deshalb eine von den jeweiligen praktischen Bedingungen und Brikettierpresstyp unabhängige arbeitende Prüfeinrichtung (Pressmatrize; vgl. **Bild 2**) entwickelt und eingesetzt.

5.2 Prüfeinrichtung „Pressmatrize“

Bild 2: Versuchseinrichtung für Klärschlammbrickettierung



Die Versuchseinrichtung ist dreigeteilt und wird in einer Hydraulikpresse mit Hubtisch so stationiert, dass bei abgesenktem Hubtisch eine Befüllung der „Pressmatrize“ möglich ist. Danach wird der Hubtisch angehoben und der „Druckstempel“ presst das Material mit einem voreingestellten Druck zusammen. Die Pressgeschwindigkeit kann vorgegeben werden. Nach Erreichen des Enddruckes wird über das „Führungsrohr Pressmatrize“ der „Füllbereich Pressmatrize“ durch nichtdargestellte Halteschrauben gesichert, die ebenfalls nicht dargestellten Halteschrauben am „Teller Pressmatrize“ gelöst und der Hubtisch heruntergefahren, wobei der „Teller Pressmatrize“ von der Pressmatrize gelöst wird. Dadurch entsteht zwischen der Pressmatrize und dem Hubtisch ein freier Raum. Hier wird ein Distanzrohr so unter die Pressmatrize eingeschoben, dass bei einem erneuten Hochfahren des Hubtisches der „Druckstempel Pressmatrize“ das Brikett aus der Pressmatrize ausdrückt.

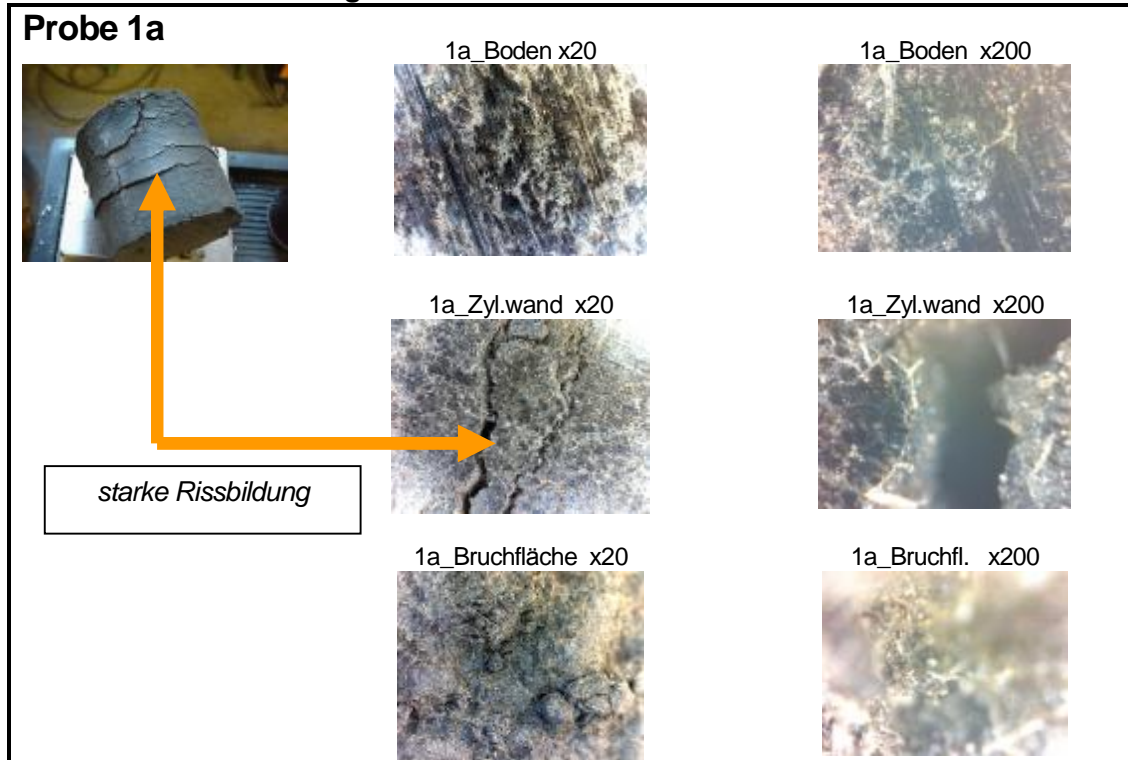
5.3 Klärschlamm-Brikettierung

5.3.1 Klärschlammqualität

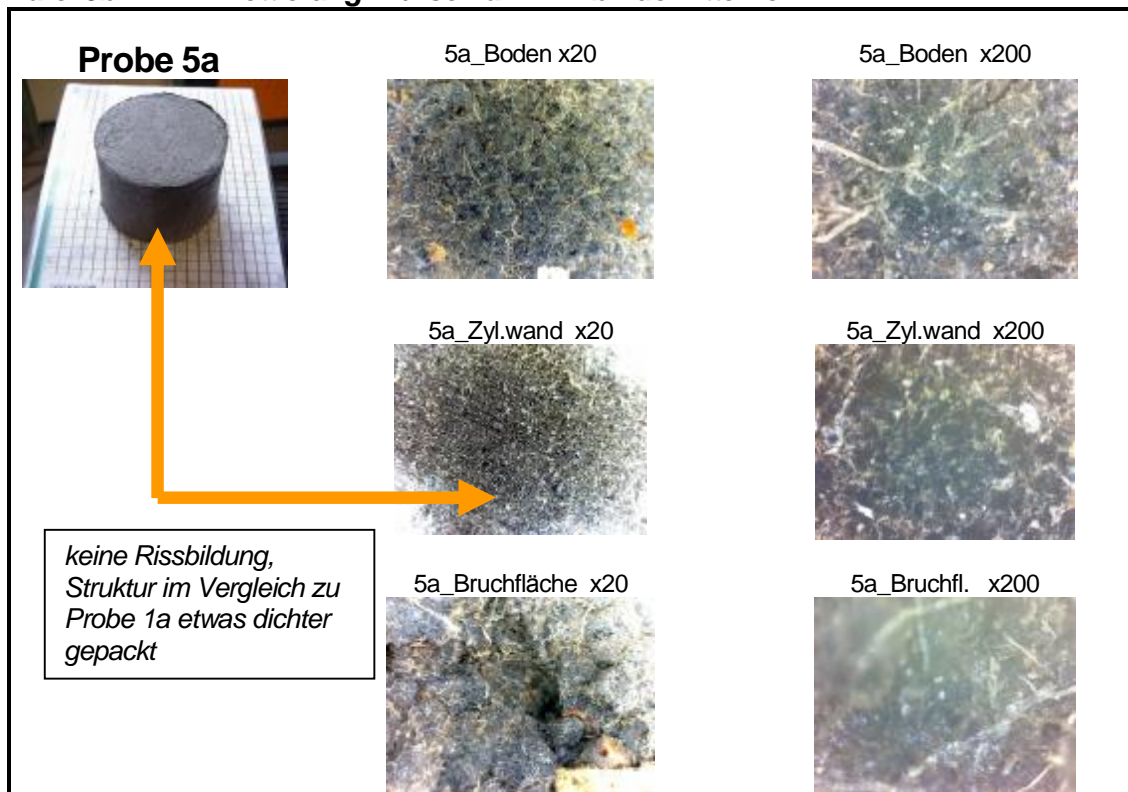
Tafel 7 und Diagramm 9 zeigen für Klärschlamm den Feuchtegehalt in Abhängigkeit vom realisierten Polymerzusatz, der die Wasserbindung, die Oberflächenladung und den Filtrationswiderstand beeinflusst [19].

Es wurden zylindrische Briketts hergestellt, die visuell und durch einen Falltests aus 2 m Höhe auf Betonboden bewertet wurden.

Tafel 9a Brikettierung Klärschlamm – bindemittelfrei



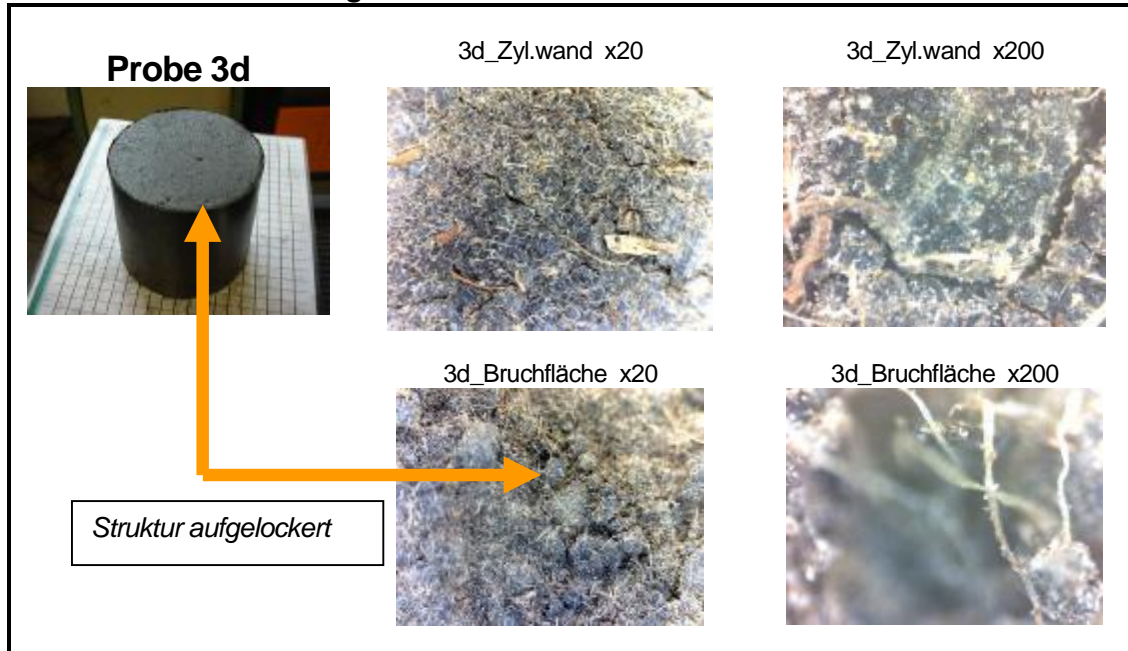
Tafel 9b Brikettierung Klärschlamm – bindemittelfrei



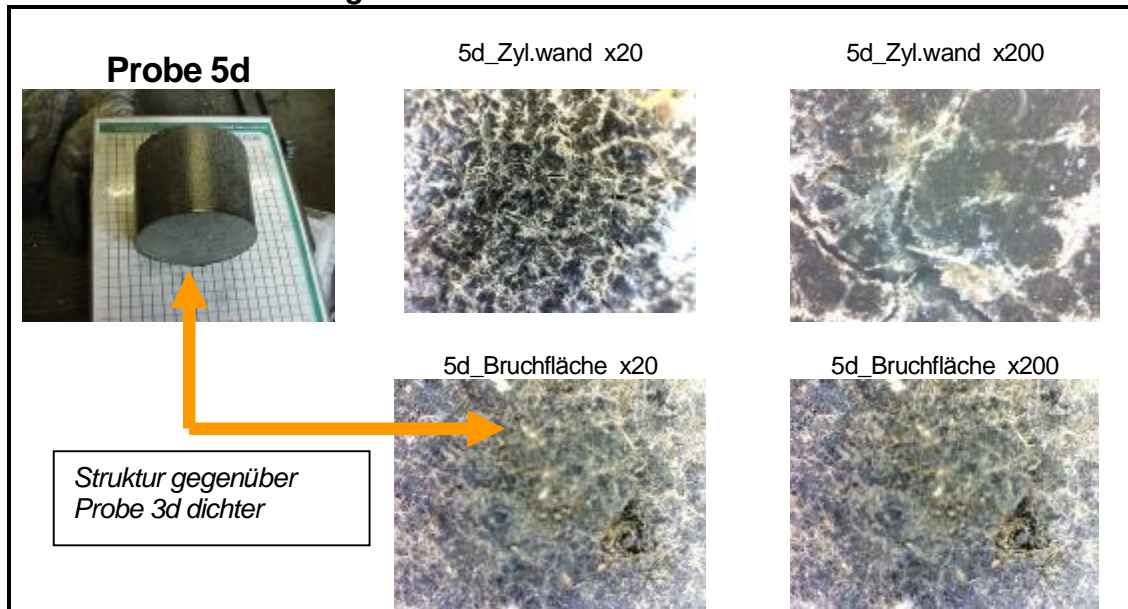
Tafel 8 zeigt den Einfluss der Feuchte im Klärschlamm auf seine Brikettierfähigkeit. Feuchten > 17 % (Proben 1a, 3a) erschweren die bindemittelfreie Brikettierung bis hin zu mechanischen Problemen mit der Formpresse (Kolbenklemmer / Probe 3a). Bei bindemittelfreier Brikettierung ergibt sich als Zielwert ein TS \geq 85 %, d.h. eine Klärschlamm-Feuchte von etwa 15 % und kleiner.

Makroskopisch und mikroskopisch zeigt sich, dass bei höherer Feuchte (*Probe 1a*, rd. 82 % TS) speziell im Zylinderbereich starke Rissbildung durch „Nassdampfexplosionseffekte“ beim Auswerfen aus der Presse auftritt. Die Struktur der *Probe 5a* (rd. 85 % TS) erscheint dagegen ohne Risse und, visuell bewertet, als dichter gepackt (vgl. **Tafel 9a**, **Tafel 9b**).

Tafel 10a Brikettierung Klärschlamm - 5% Portlandzement



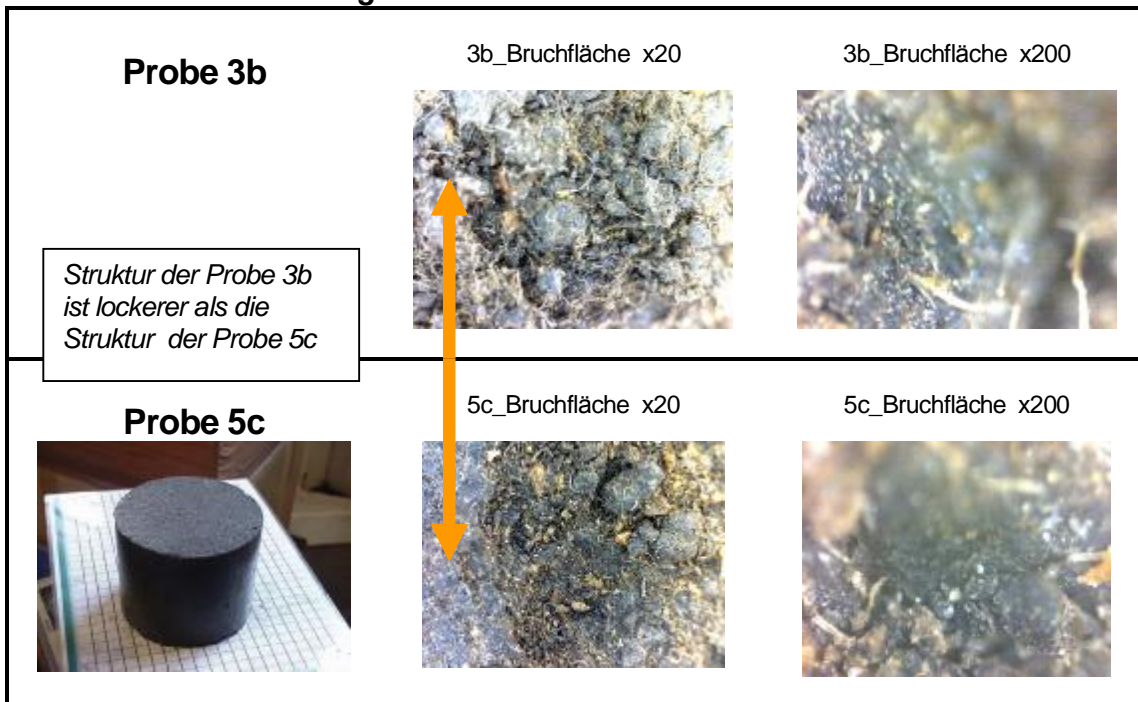
Tafel 10b Brikettierung Klärschlamm - 5% Portlandzement



Portlandzement (5 Masse-%) verbessert das Ergebnis. Selbst Klärschlamm mit TS = 81 % (Probe 3d) konnte zu ausreichend guten (festen) Brikett verpresst werden, wobei Probe 3d gegenüber Probe 5d (rd. 85 % TS) eine lockerere Struktur zeigt (vgl. **Tafel 10a, 10b**).

Gleiche Wirkung hat der Einsatz der sowohl vom P-Gehalt als auch vom Energie-Potenzial interessanten Abfallstoffe Tiermehl und Knochenmehl (**Tafel 11; Tafel 12**). Auch hier sind wieder unterschiedliche Strukturen erkennbar, wobei die Probe 5c (TS = 84,6 %) gegenüber der Probe 3b (TS = 80,9 %) visuell bewertet eine dichtere gepackt erscheint.

Tafel 11 Brikettierung Klärschlamm - 10% Tiermehl



Ein solcher Unterschied zwischen Probe 5b und 5c ist nicht so offensichtlich. Tier- und Knochenmehl-Zusätze wirken offenbar gleichartig, gleichen aber Feuchteinflüsse auf die Struktur nicht aus.

Tafel 12 Mikroskopie der mit 10% Knochenmehl gebundenen Probekbrikett



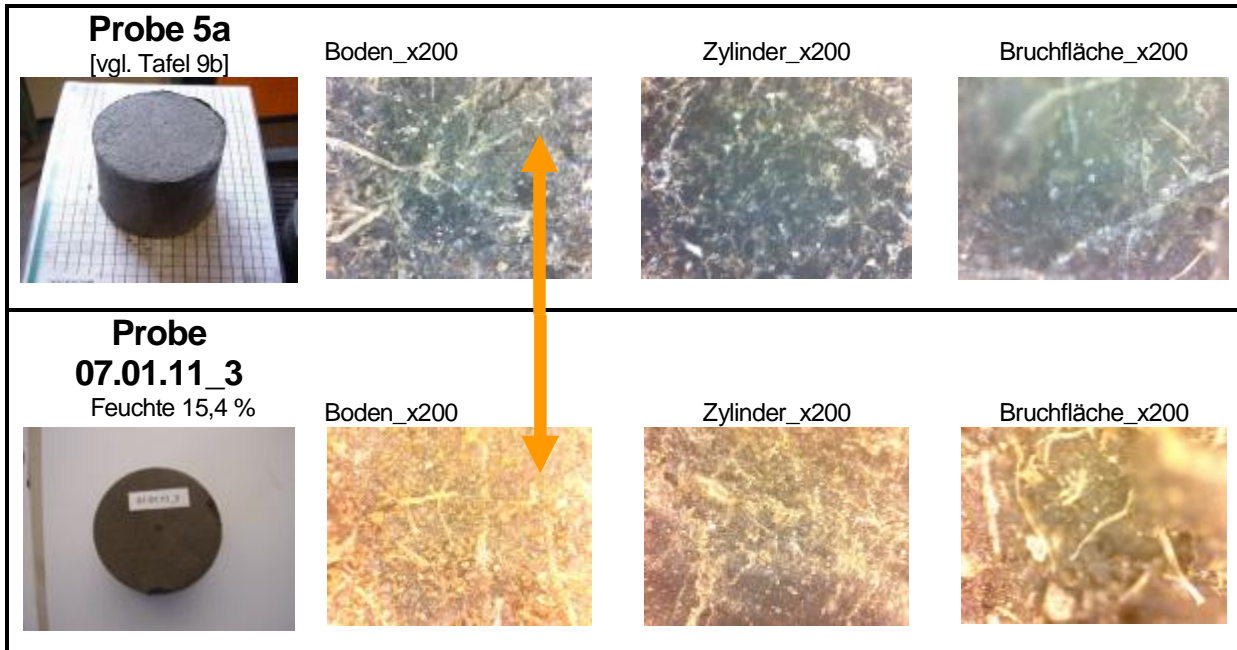
Eine Erhöhung des Pressdruckes, obwohl im Regelfall mit einer Erhöhung der Dichte verbunden, brachte keine entscheidende Verbesserung der Brikett(Sturz)-Festigkeit.

5.3.1.2 Brikettierung von Klärschlamm mit Prüfeinrichtung “Pressmatrize“

Tafel 13 *Brikettierung mit Pressmatrize (vgl. Pkt. 5.2)*

Versuch Nr.:	07.01.11_3	Pressdruck	1700 kg/cm ²	Bewertung		Bewertung	
		Feuchte	ca. 15 %	Verpressung	gut	(Sturz)-Festigkeit	gut
Material	Klärschlamm SUN	Prüfkörper		Prüfkörper		Prüfkörper	
		Ø	10,5 cm	Höhe	8,21 cm	Dichte [g/cm ³]	1,555

Tafel 14 *Vergleich für Klärschlammverpressung zwischen
 Brikettierpresse Typ RUF30/3700/100 / Versuchseinrichtung Pressmatrize ingitec*



Die Ergebnisse der Versuche mit der Hochdruckpresse RUF30/3700/100 (vgl. Pkt. 5.3.1.1) werden grundsätzlich bestätigt. Unter Pressdrücken von 1700 kg/cm² (vgl. **Tafel 13**) ist Klärschlamm (85 % TS) in der Versuchseinrichtung „Pressmatrize“ ebenfalls gut brikettierbar, wobei die mikroskopischen Strukturen der beiden Probekörper vergleichbar waren (vgl. **Tafel 14**).

Gegenüber der handelsüblichen Formpresse Typ RUF30/3700/100 war somit kein unterschiedliches Materialverhalten in der Pressmatrize feststellbar, so dass zur Abschätzung der Verpressbarkeit unterschiedlicher Einsatzstoffe die Versuchseinrichtung „Pressmatrize“ genutzt werden kann.

5.3.1.3 Brikettierung von Klärschlamm mit industrieller Extruder

Die Versuche wurden mit einem Extruder Typ MSZ-B55e / 55 kW der Fa. Lehmann Maschinenbau GmbH durchgeführt.

Da für eine Extruderbrikettierung nach Herstellerangaben erfahrungsgemäß sowohl zu feuchtes als auch zu trockenes Material ungünstig ist, wurde vom Anlagenhersteller nach visueller Beurteilung als verarbeitbar eingeschätzter, getrockneter Klärschlamm der Aufkommensquelle Stadtentwässerung und Umweltanalytik Nürnberg (SUN) mit vergleichsweise hohen Feuchten bis rd. 20 % ausgewählt. Zum Einsatz kamen jeweils Mengen von 80 kg der repräsentativen Probenahme 1 und der Probenahme 2 (vgl. **Tafel 15**).

Zunächst wurden Probleme beim Druckaufbau im Extruder beobachtet, die zu nicht ausreichend ausgeformten und zu aufgelockerten Kompaktaten führten. Durch Erhöhung des Austrittswiderstandes an der Austragsmatrize (40 x 40 mm Querschnittsfläche) waren dann aber gute, deutlich erwärmte Kompaktate mit weitgehend plastifizierter Oberfläche herstellbar, die durch ihre guten Sturzfestigkeiten (Falltest aus 1,8 m Höhe) zum unmittelbaren Einsatz im Reaktor geeignet sind. Der Einsatz von Bindemitteln war nicht notwendig.

Tafel 15 Klärschlamm (SUN; 81 % TS) – bindemittelfrei

Probe Nr.		1	2
Probenahme		12.10.2010	14.10.2010
Klärschlamm Nürnberg	TS [%]	80,9	80,5
Polymerzusatz	kg/t TS	9,8	11,2
Extrudertyp		MSZ-B55e / 55 kW	MSZ-B55e / 55 kW
Durchsatz	kg	80	80
Durchsatzzeit	Minuten	20	20
Drehzahl	U/min	84	84
Durchsatz	kg/h	240	240
Stromaufnahme	A	40 - 60	40 - 60
Wirkleistung	kW	24-42	24-42
Matrize Durchmesser	Mm	40	40

Nach Auskühlung auf Raumtemperatur und vor allem nach einer längeren Lagerzeit von 25 Tagen wurde eine Versprödung der Formlinge beobachtet, die zum Zerbrechen beim Sturzversuch führte. Hieraus folgt, dass der Einsatz im Schacht-Schmelz-Reaktor möglichst „just in time“ erfolgen sollte.

Tafel 16 Extruderkompaktierung Klärschlamm [81 % TS] - bindemittelfrei

	Probe 1 Bruchfläche_x20	Probe 1 Bruchfläche_x200	Probe 1 Zylindermantel_x20
	Probe 2 Bruchfläche_x20	Probe 2 Bruchfläche_x200	Probe 2 Zylindermantel_x20
Probe 2 <u>(Lagerzeit 25 Tage)</u> Bruchfläche_x20		<p>Man erkennt deutlich die quasi parallel zueinander angeordneten Rissbildungen, die eine zunehmende Versprödung bei Auskühlung der Kompaktate über die Verlängerung der Lagerzeit bewirkt.</p>	

5.3.1.4 Brikettierung von Klärschlamm mit Walzenpresse

Tafel 26 *Brikettierung mit Vier-Säulen-Stempelpresse*

Klärschlamm getrocknet SUN Nürnberg, 17.03.2011		100%	100%
theor. Schüttdichte	g/cm ³	0,65	0,61
Aufgabetemperatur	°C	Umgebung	Umgebung
Wassergehalt	%	16	16
Hydraulikdruck	bar	50	100
Pressdruck	N/mm ²	124	248
Tablettenmasse	G	20,66	19,37
Tablettenhöhe	mm	21,1	19,7
Tablettendurchmesser	mm	30,2	30,2
Tablettenvolumen	cm ³	15,11	14,11
Dichte	g/cm ³	1,37	1,37
Verdichtung	"1 :	2,1	2,25
Punktdruckfestigkeit sofort	N	247	240
Bemerkungen		beginnende Extrusion aus Pressform heraus	

Die Verpressbarkeit auf Walzenpressen (vgl. **Tafel 26**) wurde zunächst mit Versuchen auf einer hydraulischen Vier-Säulen-Stempelpresse, bei der der Druck im Hydrauliksystem vorwählbar ist, geprüft. Die Proben waren ohne Bindemittel brikettierbar wobei hohe Pressdrücke von 248 N/mm² zu einem Fließen des Materials führen [26].

5.4 Filteraschen - Brikettierung

5.4.1 Brikettierung von Filterasche mit Prüfeinrichtung „Pressmatrize“















5.4.1.1 Brikettierung mit Bindemittel Tiermehl

Mit Pressdrücken von 1700 kg/cm² wurden Filteraschen (FA) aus der Klärschlamm – Monoverbrennung (KS-FA) – und der Tiermehl-Monoverbrennung (TM-FA) untersucht (vgl. **Tafel 17**).

Tafel 17 *Brikettierung mit Pressmatrize*

Probenummer		1	2
Einsatzstoffe	Feuchte		
Tiermehl K1	rd. 5%	16,7%	16,7%
Klärschlamm-Monoverbrennung	rd. 32%	83,3%	-
Tiermehl-Monoverbrennung	rd. 9%	-	83,3%
Prüfkörper Durchmesser		10,50 cm	10,50 cm
Prüfkörper Höhe		8,09 cm	7,20 cm
Prüfkörper Dichte		1,485 g/cm ³	1,900 g/cm ³
Bewertung der Verpressbarkeit		Wasserauspressung mit Druckstempel-Klemmer Festigkeit nicht ausreichend	Verpressung gut Festigkeit gut

Tafel 18 Pressmatrize Monoverbrennungsasche + Bindemittel Tiermehl







Probe 07.01.11_1 KS-FA 	Zylinder_x20 	Zylinder_x200 	Bruchfläche_x20 	Bruchfläche_x200 
Probe 07.01.11_2 TM-FA 	Zylinder_x20 	Zylinder_x200 	Bruchfläche_x20 	Bruchfläche_x200 
Probe 07.01.11_3 KS 	Boden_x200 	Zylinder_x200 	Die Struktur, z.B. bei 200-facher Vergrößerung, erscheint bei Filterasche deutlich feiner als bei Klärschlamm	Bruchfläche_x200 

Die mikroskopische Struktur der Formlinge erscheint entsprechend der gegenüber getrocknetem Klärschlamm feineren Filterasche homogener (vgl. **Tafel 18**).

Filteraschen aus der Monoverbrennung sind mit etwa 17 % Tiermehl als Binderezusatz gut briкетierbar. Höhere Feuchten, wie beim Einsatz der Klärschlamm-Monoverbrennungsasche München (ca. 32%), führen in der Versuchseinrichtung „Pressmatrize“ zu ähnlichen Problemen wie bei der Formverpressung auf einer Brikettierpresse vom Typ RUF.

Eine Erhöhung des Tiermehlanteils von 10 % auf 22 % verbessert die Struktur weiter (**Tafel 19**).

Tafel 19 Pressmatrize Monoverbrennungsasche + Bindemittel Tiermehl

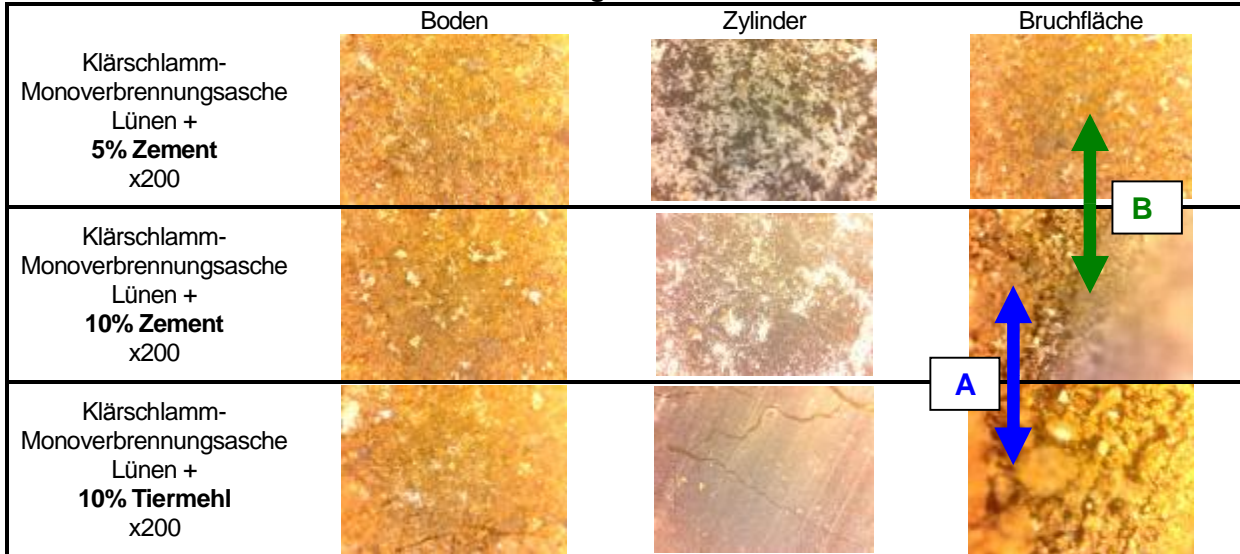
	Boden	Zylinder	Bruchfläche
Klärschlamm-Monoverbrennungsasche Lünen + 10% Tiermehl x200			
Klärschlamm-Monoverbrennungsasche Lünen + 22% Tiermehl x200			

5.4.1.2 Brikettierung mit Bindemittel Zement

Durch Zugabe des hydraulischen Bindemittels Zement sind ebenfalls ausreichend transportfähige Briketts durch Verpressung herstellbar (vgl. **Tafel 20**).

Derartige Formlinge müssen jedoch bis zum Erreichen der notwendigen Endfestigkeit aushärten und bewirken „Verdünnungseffekte“ durch die Zugabe P-amer bzw. P-freier Bindemittel in der Mephrec®-Schlacke und im Prozessgas [2, 3, 4].

Tafel 20 Pressmatrize Monoverbrennungsasche + Bindemittel Zement



Im Vergleich erscheint die mikroskopische Struktur (200-fache Vergrößerung) speziell der Bruchfläche für Filterasche mit 10 % Zement etwas homogener als bei dem Einsatz von 10 % Tiermehl (vgl. **Tafel 20 – A**).

Der Strukturunterschied zwischen den Zugabemengen 5 % und 10 % Zement ist offenbar durch das Bindemittel Zement und sein Wasserbindungsvermögen verursacht, was zu einer scheinbar lockeren Struktur bei 10 % führt, und somit eher als marginal einzuordnen ist (vgl. **Tafel 20 - B**).

5.4.1.3.1 Brikettierung ohne Bindemittel – Serie 1

Da Filteraschen aus der Klärschlamm-Monoverbrennung abhängig von der chemischen Zusammensetzung oft latent hydraulische Eigenschaften besitzen, wurde derartige Material aus der Aufkommensquelle innovatherm Lünen nach Zugabe von Anmachwasser aber bindemittelfrei nach den Bedingungen gemäß **Tafel 21** verpresst.

Tafel 21 Pressmatrize Monoverbrennungsasche-bindemittelfrei

Probe	Anmachwasser [%]	Lagerzeit [d]	Feuchte [%]	Dichte [g/cm ³]	Pressdruck [kg]	Spezifischer Druck [kN/cm ²]
4	10	0	9,1	1,639	44161	5
		3		1,549		
6	10	0	9,1	1,774	64943	7,4
		10		1,650		
7	10	0	9,1	1,835	86590	9,8
		10		1,708		
10	5	0	4,8	1,787	86590	9,8
		10		1,729		

Bei Zugabe von 10 % Anmachwasser waren ausreichend feste und transportfähige Briketts herstellbar. Eine Erhöhung des Pressdruckes ergab die erwartete Dichteerhöhung im Brikett. Die Reduzierung des Anmachwasseranteils auf 5 % verursacht schlechtere Verpressbedingungen mit weniger stabilen Briketts.

Tafel 22 zeigt 200-fach vergrößert repräsentative Probenausschnitte des Bodens, der Zylinderwandung und einer Bruchfläche der Probe 7, Tafel 21. Es kann begründet erwartet werden, dass solche Asche-Briketts nach einer ausreichenden Aushärtezeit den Anforderungen, die für die Schacht-Schacht-Schmelzvergasung erforderlich sind, genügen.

Tafel 22 Pressmatrize Monoverbrennungasche - bindemittelfrei



5.4.1.3.2 Brikettierung ohne Bindemittel – Serie 2

Zur genaueren Abschätzung des notwendigen Anmachwassergehaltes wurde Asche aus der Klärschlamm-Monoverbrennung (innovatherm Lünen) ebenfalls bindemittelfrei mit unterschiedlichen Anmachwasserzugaben auf der Versuchseinrichtung „Pressmatrize“ – vgl. Pkt 5.2 verpresst (vgl. **Tafel 31, Tafel 32**).

Zur Simulation der Verpressung auf Walzenpressen, wurden unter Beachtung von im Vorfeld ermittelten Brikettdichten durch Einbringen einer Einwaage von 600 g TS Briketts mit Zylinderhöhen von etwa 50 mm angestrebt. Diese konstanten Einwaagen wurden dann mit 5 %, 10 %, 15 % und 17,5 % Anmachwasser bezogen auf die Einwaage intensiv vermischt und sofort, d.h. ohne Zugabe einer Ruhe- bzw. Aktivierungszeit auf 16,6 kN/cm² mit einer Pressgeschwindigkeit von 10 kN/sec verdichtet. Die Proben wurden unmittelbar nach Erreichen des Enddruckes aus der Pressmatrize ausgedrückt und ihr Ausdrückverhalten visuell bewertet.

Tafel 31 Pressmatrize Monoverbrennungasche-bindemittelfrei

Nr.	Brikettierung am 30.09.11 Mischung			Prüfkörper Dichte g/cm ³	Parameter Presse		Prüfkörper nach 120 h		Verhalten beim Ausdrücken
	KSA Lü- nen	Wasser	Feuchte		Presse [kN]	spez. Druck [kN/cm ²]	Dichte [g/cm ³]	Feuchte	
2	600 g	105 g	14,9%	2,16	1440	16,6	0,898	3,0%	Abplatzungen am Rand
1	600 g	90 g	13,0%	2,12	1440	16,6	0,888	2,4%	Abplatzungen am Rand
3	600 g	60 g	9,1%	2,09	1440	16,6	0,938	1,9%	sehr wenig Abplatzungen am Rand
4	600 g	30 g	4,8%	n.b.	1440	16,6			horizontaler Zerfall in Scheiben

Probe 4 zerfiel beim Ausdrücken in mehrere Teile, wobei die Teilungsebenen hauptsächlich parallel zum Boden der Pressmatrize verliefen, also orthogonal zur Bewegungsrichtung des Druckstempels der Pressmatrize. Dagegen zeigte **Probe 3** mit etwa 9 % resultierender Feuchte die besten Eigenschaften, repräsentiert durch nur ganz geringe Abplatzungen am Rand des Briketts beim Ausdrücken.

Eine mikroskopische Bewertung (20-fache Vergrößerung) zeigt, dass bei **Probe 3** korrespondierend dazu die scheinbar feinste und dichteste Struktur speziell bei der Bruchfläche und an der Zylinder-

wandung auftritt. Die Struktur des Bodens von **Probe 3** und **Probe 4** scheint sich dagegen kaum zu unterscheiden, während höhere Anmachwassergehalte (Proben 1 und 2, **Tafel 32**) eine etwas lockerere Struktur aufweist.

Tafel 32 *Pressmatrize Monoverbrennungsasche-bindemittelfrei*

Probe Nr.:	Mikroskopie Bruchfläche x 20	Mikroskopie Oberfläche x 20	Mikroskopie Bodenfläche x20	Mikroskopie Zylinderfläche x20
2				
1				
3				
4				

Der Anmachwassergehalt für dieses Probematerial liegt also bei etwa 10 %, ist aber einsatzmaterialabhängig und muss für jede Filterasche separat bestimmt und überwacht werden. Genauere Untersuchungen zum Einfluss der Analytik, bspw. des hydraulisch wirksamen und/oder freien Kalkgehaltes in den Aschen bleiben weiteren Untersuchungen vorbehalten.

5.4.2 Brikettierung von Filterasche in Formpresse

Die Versuche wurden mit Klärschlamm-Monoverbrennungsasche (Schüttgewicht trocken 0,76 kg/l) der Fa. innovaTherm Lünen auf den Pressentypen RB 2,2 / 2200 / 605 (zylindrische Brikett) und RAP4-doppelseitig (eckige Brikett) durch Mitarbeiter der Fa. RUF durchgeführt.

Auf den Maschinen konnten nach Anpassung der Pressenparameter an das Einsatzmaterial Brikett aus bindemittelfreier und angefeuchteter Asche, d.h. einem Anmachwasseranteil von rd. 9,7 % hergestellt werden (vgl. **Tafel 23a**, **Tafel 23b**).

Qualitätskriterium war der Falltest aus 2 m Höhe. Nach 12 h Aushärtzeit war eine Erhöhung der Sturzfestigkeit zu beobachten.







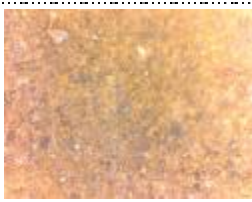

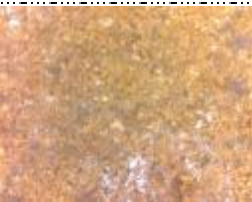



Das beobachtete Zerbrechen in zwei Teile beim Falltest [(Proben 5662 -1, **Tafel 23a**), Proben 5662 -4, 5662 -5, **Tafel 23b**] war nicht reproduzierbar und kann nach Aussage der Fa. RUF ursächlich vom Rückhalter der Presse stammen.

Die Erhöhung der Pressdruckparameter von 130 über 160 zu 210 bar ergaben bei den eckigen Brikettformen keine deutlich erkennbaren Auswirkungen auf Struktur von Ober- oder Bruchfläche (vgl. **Tafel 24a**).

Tafel 23a Brikettierung in Formpresse / Klärschlamm-Monoverbrennungsasche - bindemittelfrei

Versuch Nr.	Pressentyp	Pressdruck [bar]	Spez. Druck [kg/cm ²]	Brikett [g/cm ³]	H ₂ O [%]	Bewertung Sturzfestigkeit
5661 -1	RAP4-doppelseitig Presskolben 60x40 mm	130	1548	1,87	9,7	nicht umschlagfest
5661 -2		160	1905	1,93	9,7	umschlagfest
5661 -3		210	2508	1,86	9,7	Umschlagfest / Kanten brechen ab

Tafel 24a Brikettierung in Formpresse / Klärschlamm-Monoverbrennungsasche - bindemittelfrei

Versuch Nr.	5661 -1	5661 -2	5661 - 3
Brikett aus Presse			
Brikett nach Falltest			
Mikroskopie Oberfläche 200-fach			
Mikroskopie Bruchfläche 200-fach			






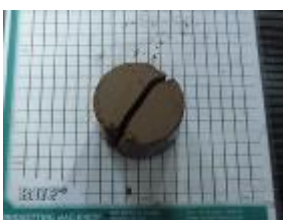
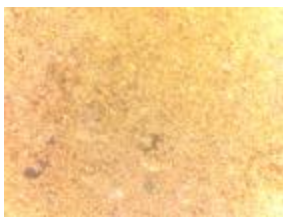




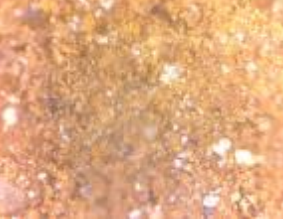
Tafel 23 b zeigt die Versuchsparameter für die Herstellung von zylindrischen Briketts auf einer Hochdruckpresse RB2,2 / 2200 / 605 der Fa. RUF mit einem Presskolbendurchmesser von 60 mm. Es wurden Briketts ohne Zugabe von Anmachwasser und mit 9,7 % Anmachwasser sowie mit Pressdrücken bis 290 bar entsprechend einem spezifischen Druck von 1284 kg/cm² hergestellt und bewertet.

Bei 150 bzw., 250 bar Pressdruck konnten sowohl ohne als auch mit Anmachwasserzugabe umschlagfeste Briketts hergestellt werden, wobei die Kantenfestigkeit der wasserfreien Probe 5662 -2 als schlecht eingeschätzt werden musste.

Tafel 23b Brikettierung in Formpresse / Klärschlamm-Monoverbrennungsasche - bindemittelfrei

Versuch Nr.	Pressentyp	Pressdruck [bar]	Spez. Druck [kg/cm ²]	Brikett [g/cm ³]	H ₂ O [%]	Bewertung Sturzfestigkeit
5662 -1	RB2,2 / 2200 / 605 Presskolben Durchmesser 60 mm	150	664	1,38	-	Bruch in 2 Teile
5662 -2		150	664	1,5	-	umschlagfest Kanten schlecht
5662 -3		250	1107	1,72	9,7	umschlagfest / Kanten brechen ab
5662 -4		290	1284	1,74	9,7	Bruch in 2 Teile
5662 -5		290	1284	1,75	9,7	Bruch in 2 Teile

Tafel 24b Brikettierung in Formpresse / Klärschlamm-Monoverbrennungsasche - bindemittelfrei

Versuch Nr.	5662 -1	5662 -3	5662 -4
Brikett aus Presse			
Brikett nach Falltest			
Mikroskopie Oberfläche 200-fach			
Mikroskopie Bruchfläche 200-fach			

Aus dem Vergleich der Tafel 24b geht hervor, dass die Struktur der trocken hergestellten zylindrischen Brikett [Vers.-Nr. 5662 -1] entsprechend der Aussage nach Pkt. 5.4.1.3.1 und Pkt. 5.4.1.3.1 dichter erscheint als die der mit Anmachwasser versetzten Brikett [Vers.-Nr. 5662 -3; 5662 -4]. Darüber hinaus scheint hier eine Erhöhung des Pressdruckes von 250 bar auf 290 bar bei mit Anmachwasser versetzten Briketts dichtere Strukturen zu ergeben (**Tafel 24b**).

5.4.3 Versuch Walzenpressen







Zur Abschätzung der Verpressbarkeit auf Walzenpressen wurden wiederum Stempelpressenversuche mit einer hydraulischen Vier-Säulen-Stempelpresse durchgeführt [26]. Die Proben ließen sich ohne Bindemittel brikettieren, allerdings wurden die mit einem sehr hohen Pressdruck von 372 N/mm² hergestellten Tabletten beim Ausstoßen zerstört (vgl. **Tafel 27**).

Tafel 27 Brikettierung mit Vier-Säulen-Stempelpresse [26]

Klärschlammmasche Innovatherm Lünen		FA 1 (100%)	FA 2 (100%)	FA 3 (100%)
Brikettierparameter				
theor. Schüttdichte	g/cm ³	0,66	0,66	-
Aufgabetemperatur	°C	Umgebung	Umgebung	Umgebung
Wassergehalt	%	0,2	0,2	0,2
Hydraulikdruck	bar	50	100	150
Pressdruck	N/mm ²	124	248	372
Tablettenmasse	g	20,96	21,07	-
Tablettenhöhe	mm	18,2	16,9	-
Tablettendurchmesser	mm	30,2	30,2	-
Tablettenvolumen	cm ³	13,04	12,11	-
Dichte	g/cm ³	1,61	1,74	-
Verdichtung	"1 :	2,44	2,63	-
Punktdruckfestigkeit sofort	N	305	474	-
Bemerkungen				Tablette beim Ausstoßen zerstört

Beim Falltest aus 2 m Höhe auf Beton zeigte sich ein Anreißen der Tabletten, die aber nicht zersprangen und die Neigung, vergleichsweise stark „abzusanden“ (vgl. **Tafel 28**).

Tafel 28 Brikettierung mit Vier-Säulen-Stempelpresse [26]

Versuch Nr.	FA 1 - Oberfläche	FA 1 - Riss	FA 1- „Absandung“
Brikett nach Falltest 20-fach			
Brikett nach Falltest 200-fach			

Bei Wasserzugabe zur Aktivierung der latent hydraulischen Eigenschaften, sind jedoch entsprechend der Versuche 5662 - 1, 5662 - 3 und 5662 - 4 (vgl. Punkt 5.4.2) ebenfalls chargierfähige Kompakte zu erwarten.

6. Lagerung von Klärschlammbricketts

6.1 Aufgabenstellung

Allgemein bekannt ist, dass locker gelagerte staub- bis feinkörnige Stoffe mit höheren Organikgehalten zur Selbstentzündung neigen können. Dies gilt nach Aussage des Klärwerkbetreibers der betrachteten Aufkommensquelle Bayern auch für getrockneten, aber nicht pelletierten Klärschlamm.

Darüber hinaus ist für das Phosphor-Recycling nach dem Mephrec®-Verfahren, da produktionsorganisatorisch kein sicherer „just-in-time“-Prozeß von der Brikettherstellung bis zur Chargierung in den Mephrec®-Vergaser aus heutiger Sicht gewährleistet werden kann und somit eine Lagerhaltung zumindest in begrenztem Umfang notwendig werden wird, das Verhalten von Klärschlamm-Briketts unter realen Lagerbedingungen von Interesse.

Für den Nachweis, dass dabei keine umweltrelevanten Emissionen, insbesondere keine Geruchsbelästigungen durch Ausgasung entstehen, wurden ca. 3,5 t bindemittelfreie Klärschlammbricketts aus ausreichend entwässerten und getrockneten Klärschlamm (ca. 85 % TS) am Technikum der Fa. RUF hergestellt und in verschiedene Verpackungen zu je 0,5 t auf Europaletten bzw. in Gitterboxen gelagert.

6.1.1 Brikettierung und Lagerung

Klärschlamm-Granulat (TS > 90 %) der Aufkommensquelle in Bayern war wegen seiner Ausgangs-Festigkeit nicht zu Brikett mit ausreichend hoher Sturzfestigkeit zu kompaktieren.

Körniges Probematerial (TS ≤ 85 %) wurde zunächst als brikettierfähig eingeschätzt. Nach Lieferung der vereinbarten Brikettiermenge vom selben Entnahmeort der Aufkommensquelle musste aber festgestellt werden, dass Schwierigkeiten auftraten.

Lösungsansatz war die Zugabe von 2,5 % – 5 % Portlandzement. Damit konnten ausreichend sturzfeste Brikett hergestellt werden.

Tafel 29a Lagerbedingungen der bindemittelfrei kompaktierten Klärschlammbrickett



Tafel 29b Lagerbedingungen der bindemittelfrei kompaktierten Klärschlammbrickett



Weitere Versuche zur Herstellung von zylindrischen Briketts auf Brikettpressen der Fa. RUF ergaben gute Sturzfestigkeiten sowohl für

100 % Klärschlamm, also bindemittelfrei, als auch für eine Mischung aus
95 % Klärschlamm + 5 % Zement

Dieses Ergebnis korreliert mit den Untersuchungen dieser Studie zum Einfluss der Feuchte auf die Brikettierfähigkeit und von unterschiedlichen Bindemittelzusätzen für entwässerte und getrocknete Klärschlämme mit ca. 85 % TS. Das unterschiedliche Brikettierverhalten der von ein und derselben Entnahmestelle stammenden Klärschlammqualitäten mit vermeintlich gleichen Qualitätsparametern ist derzeit nur mit der Feuchte der Klärschlammqualitäten ausreichend sicher zu erklären.

Für die Lagerversuche wurden ca. 3,5 t Klärschlamm ohne Bindemittelzusatz zu zylindrischen Briketts brikettiert und bei realen Lagerbedingungen unterschiedlichen verpackt unter einem Schleppdach gelagert (vgl. **Tafel 29a und 29b**).

Die unterschiedlich gelagerten Klärschlammbricketts wurden über einen längeren Zeitraum (> 2 Monate) auf Veränderungen visuell kontrolliert. Unter der Voraussetzung, dass kein direkter Kontakt mit Wasser (Schnee) über die Lagerdauer entstanden war, konnten optisch an den Briketts keinerlei Veränderungen festgestellt werden. Bei direktem Kontakt mit Wasser (Schneebelastung im Winter) ergaben sich an der Brikettoberfläche beginnende Auflösungen der Formlingsstruktur. Die Geruchsbelästigung lag generell unterhalb der allgemeinen Geruchsbelästigung im Klärwerk [30].

6.1.2 Brikett-Festigkeit

An den Briketts wurden nach einer Lagerzeit von ca. 11 Monaten nochmals die Sturzfestigkeiten überprüft (vgl. **Tafel 30**). Sowohl die Klärschlammbricketts ohne Bindemittelzusatz (**Probe 5a**), die Klärschlammbricketts mit einem geringen Zementzusatz (**Proben 5d, 3d**) als auch die Filteraschen aus der Klärschlamm-Monoverbrennung mit Zusatz von Anmachwasser (**Probe III**) zeigten auch jetzt noch ausreichend gute Sturzfestigkeiten. Die mit Tiermehl- bzw. mit Knochenmehl gebundenen Briketts (**Proben 3b, 5c, 5b**) waren beim Austrag aus der Brikettpresse ebenso wie die bindemittelfreien Klärschlammkompaktate (Strangkörperabschnitte) aus dem Extruder (**Probe 1**) deutlich wärmer als die Umgebungstemperatur und zeigten gute Sturzfestigkeiten. Mit Raumtemperatur erwiesen sie sich aber als spröde, was sich in dem Zerbrechen in zwei oder gar mehrere Teile äußerte. Derartige Formlinge sind also bevorzugt in einem just-in-time-Betrieb einsetzbar. Bei längeren Lagerzeiten, d.h. nach Auskühlung auf Raumtemperatur ist bei einem Einsatz im

Schacht-Schmelz-Vergaser und unter den damit verbundenen Belastungen der erforderlichen Transport- und Umschlagprozesse mit höheren Abriebanteilen zu rechnen.

7. Einsatzzeignung

7.1 Einsatzfähigkeit im Schmelz-Vergaser

Aus dem Jahrhunderte langen Betrieb von koksgefeuerten Kupolöfen ist allgemein bekannt, dass vor allem mit Zement gebundene Briketts aus staubförmigen bis feinkörnigen Einsatzmaterialien und Zuschlagstoffen die Anforderungen des Chargierungsprozesses und die Belastungen beim Absinken der Schüttsäule durch ein Temperaturprofil von etwa 100 °C am Einwurf bis größer 1000 °C vor dem Erreichen der Schmelz- und Überhitzungszone erfüllen. Gleiches konnte bisher auch mit Zement und alternativ mit Tiermehl gebundenen Klärschlammformlingen an der Kleinkupolofenanlage (KKA) an der TU Bergakademie Freiberg, der als Versuchsreaktor für das Mephrec-Verfahren betrieben wurde, beobachtet werden [1].

Zur ersten Abschätzung des Verhaltens von den im Projekt hergestellten und zur Bewertung ausgewählten Formlingen (*vgl. Tafel 30a*) im Mephrec®-Reaktor wurde zunächst an Probe 5d eine Untersuchung zum Heißdruckfließen (DIN EN 993-9 Druckfließen – CIC) unterzogen.

Zur Simulation der im Schacht-Schmelz-Vergaser wirksamen Bedingungen (reduzierende Gasatmosphäre) erfolgte die Prüfung bis 1000 °C und unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff).

Tafel 30a **Untersuchungsmaterial Brikett-Festigkeit**

Probe	Brikettierung		Material				Sturzfestigkeit [aus 2m auf Beton]	
	Verfahren	Aggregat	Art	TS [%]	Binder [%]	Binderart	20.10.2010	28.09.2011
1	Extruder	MSZ-B55e/55kW	Klärschlamm	80,9	0,0		gut	mehrere Teile
5a	Brikettpresse	RUF30/3700/100	Klärschlamm	84,6	0,0		gut	gut
5d	Brikettpresse	RUF30/3700/100	Klärschlamm	84,6	5,0	Portlandzement	gut	Kantenbruch
3d	Brikettpresse	RUF30/3700/100	Klärschlamm	80,9	5,0	Portlandzement	gut	Kantenbruch
III	Brikettpresse	RUFRAP4-doppelseitig	Klärschlamm-Asche	100,0	9,7	Wasser	gut	gut
3b	Brikettpresse	RUF30/3700/100	Klärschlamm	80,9	10,0	Tiermehl	gut	2 Teile
5c	Brikettpresse	RUF30/3700/100	Klärschlamm	84,6	10,0	Tiermehl	gut	mehrere Teile
5b	Brikettpresse	RUF30/3700/100	Klärschlamm	84,6	10,0	Knochenmehl	gut	2 Teile

7.2 Untersuchungsmethodik

Das Druckfließen DFL (engl. CIC), gemäß ISO 3187 bezeichnet die prozentuale Schwindung eines Prüfkörpers bei konstanter Druckbelastung und konstanter, hoher Temperatureinwirkung über längere Zeiträume. Die Prüfung des Druckfließens wird in einer Haubenofenapparatur bis maximal 1700°C durchgeführt. Es werden Probenabmessungen von ca. 50 mm Durchmesser und ca. 50 mm Höhe eingesetzt. Für das hochgenaue Differenzmesssystem zur Bestimmung der Probendeformationen besitzen die Probenzylinder eine zentrische Innenbohrung von 12,5 mm. Die Probenbelastung bzw. deren Einstellung erfolgt reproduzierbar und deformationsunabhängig mit Gegengewichtsstücken. Bei Verringerung der Probenbelastung bis auf vernachlässigbare Werte im Vergleich zur Probenoberfläche können in der Haubenofenapparatur RUL/CIC 421 genaue Dilatometermessungen an großen und auch inhomogenen Proben bis 1700°C durchgeführt werden [28]. Für die Untersuchung wurde die Apparatur NETZSCH RUL/CIC 421 verwendet.

7.3 Versuchsergebnisse

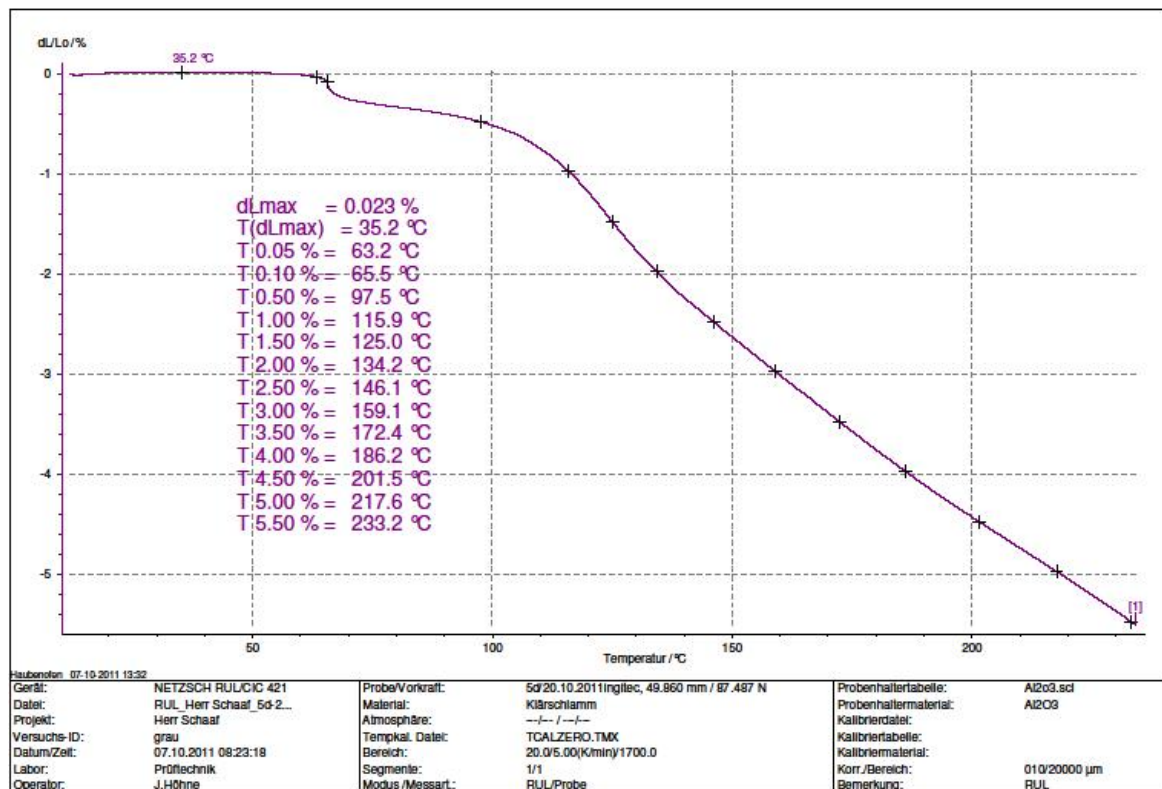
7.3.1 Messung ohne vorherige Verkokung

Probe 5d (Probekörper 40 x 40 x 50 [mm]) wurde im Anlieferungszustand (grün), d.h. ohne vorherige Verkokung beginnend ab 20 °C unter einem Stickstoffstrom von 40 l N₂/h und mit einem gleichbleibenden Druckeintrag von 0,05 N/mm² mit 5 K/min aufgeheizt (vgl. **Diagramm 10**).

Bereits zwischen 63 °C und 116 °C tritt ein Längenverlust bis 1 % auf. Bis 217 °C wurden dann 5 %, das Abbruchkriterium für die Messung erreicht.

Beim Aufheizen traten Geruchs- und Rauchentwicklung auf, wobei bis etwa 230 °C beim Brikett eine Schwindung zu beobachten war.

Diagramm 10 **Probe 5d - Heißdruckfestigkeit**



Praktisch ist demzufolge das Absinken der Schüttung im Mephrec®-Reaktor immer mit einem freien Schüttungsvolumen verbunden. Die Aufrechterhaltung des Gegenstromprinzips zwischen Gas- und Materialfluss als prinzipielle Voraussetzung für die Schacht-Schmelz-Vergasung in diesen Temperaturbereichen ist gewährleistet.

7.3.2 Verkokung

Wegen der Temperaturbedingungen und der Ofengaszusammensetzung im Schacht eines Schmelz-Vergasers ist davon auszugehen, dass die Organik pyrolysiert, d.h. ent- und vergast wird.

Trockene Destillation, d.h. Vergasung unter Luftabschluss umfasst hauptsächlich das Verschwelen (450°C und 600°C), bei dem eine Zersetzung von gebildeten Kohlenwasserstoffen noch unterbleibt, und Verkokung (950°C bis 1050 °C). Bei der Verkokung von Koks-kohlen werden folgende Destillationsstufen angenommen [31].

Tafel 30b Destillationsstufen [31]

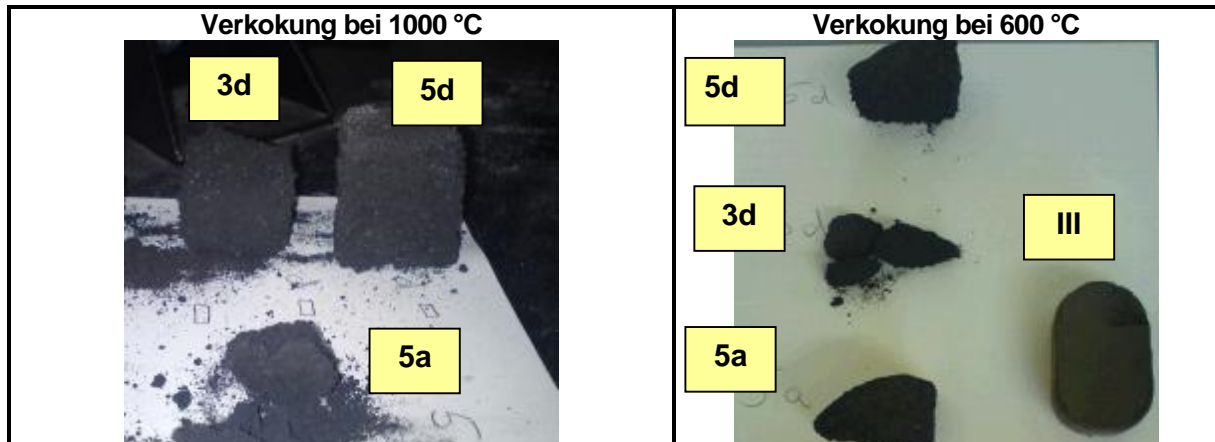
Destillationsstufen		
°C	°C	
20	100	Rohwasserverdampfung + hygroskop. Flüssigkeiten
100	200	erste chemische Zersetzung, Abspaltung H ₂ O und CO ₂
200	300	Abdestillierung von Ölen, Harzen, CH ohne Zersetzung
300	450	Erweichen der Huminsubstanz, Zersetzung, Entweichen CH, CO, CO ₂ , H ₂ , Phenole, Teer
450	500	Teerbildung beendet, Koksstruktur ausgebildet
500	700	stärkste Gasentwicklung
> 700		Wasserstoffentwicklung, Spaltung CH

Zur Beurteilung der Brikettfestigkeit bei höheren Temperaturen entsprechend des Schmelz-Vergasungs-Prozesses im Mephrec[®]-Reaktor wurden über eine vorgeschaltete Verkokung die organischen Bestandteile ausgetrieben.

Die Verkokung erfolgte in einer auf 600 °C und auf 1000 °C aufgeheizten Versuchsretorte, in der die mit einer Koksschüttung umgebenen Proben etwa 2 Stunden verblieben.

Während der Verkokung wurden die Proben entgast. Ihre Struktur wurde durch die Ausbildung eines „Koks“-Gerüsts stark verändert. Die Abrieb- bzw. Zerfallsneigung im kalten Zustand bei Raumtemperatur war so groß, dass eine erneute Vermessung RUL/CIC nicht mehr möglich war (vgl. **Tafel 32**).

Tafel 30c Verkokung



Als Kontrolle wurde eine Probe 5a nochmals bei 1000°C verkocht und anschließend für 15 min in einem auf 1400°C heißen Ofen gesetzt.

Wegen des gegenüber Koksasche vergleichsweise hohen Eisenoxidanteils in der Klärschlammasche (vgl. **Tafel 33**) werden Eisen oder Eisenverbindungen, wahrscheinlich FeO ausgeschmolzen, was sich in der Bildung einer Schmelze“pfütze“ äußerte. Dies steht auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen zur Schacht-Schmelz-Vergasung von Klärschlammformlingen nach dem Mephrec-Verfahren, bei dem ein wesentliches Charakteristikum die Reduktion der Eisenoxide bis hin zum metallischen Eisen ist, welches dann die eisenmetallische Schwermetallsenke im Herd des Mephrec-Reaktors bildet [1].

Tafel 33 Durchschnittsgehalte von Oxidkomponenten in Aschen von Klärschlamm und Koks

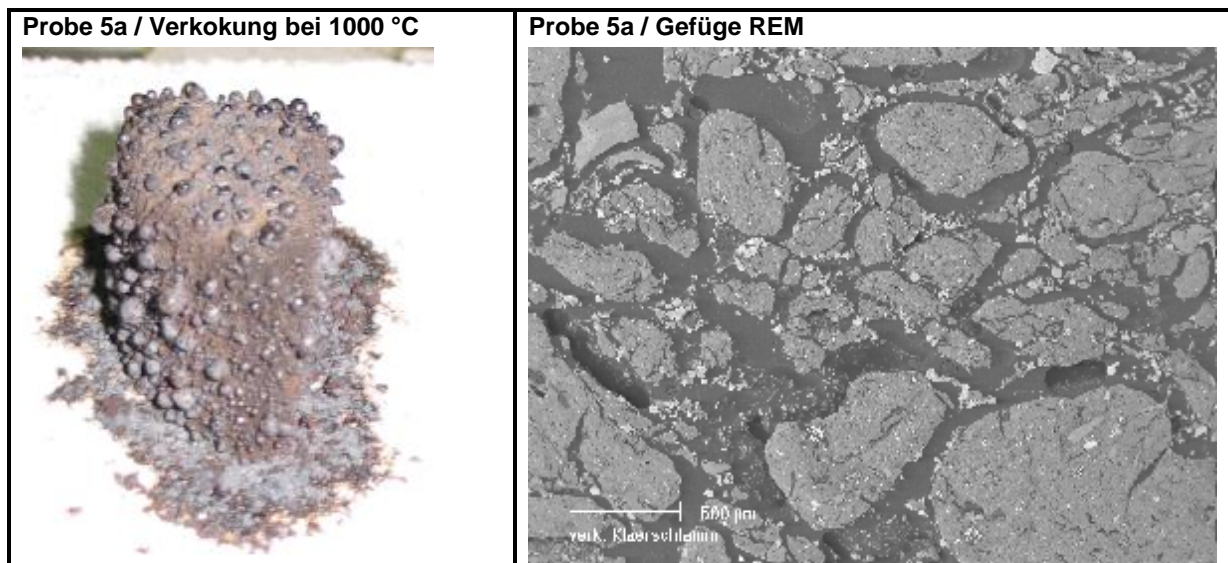
Komponente	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Fe ₂ O ₃ %	ZnO %	MnO %	P ₂ O ₅ %	TiO ₂ %	Na ₂ O %	K ₂ O %	Alkalien %	S %
Klärschlammasche [1]	27,3%	12,8%	16,5%	3,1%	23,1%	0,1%	0,16%	10,4%	1,0%	0,5%	1,6%	n.a.	3,4%
Koksasche [32]	44,6%	32,2%	3,1%	2,3%	10,5%	n.a.	0,10%	0,6%	1,2%	n.a.	n.a.	4,3%	1,0%

FeO hat einen Schmelzpunkt zwischen 1370 bis 1400°C [33], ist also in Verbindung mit den Begleitoxiden längst flüssig (z.B. Fayalit $2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$: ca. 1200°C). Die Probe war wieder krümelig.

Tafel 34 zeigt von Probe 5a, d.h. von einem ohne Bindemittelzusatz verpressten Klärschlamm (84,6 % TS) den Probekörper und sein Gefüge nach der Verkokung bei 1000 °C. Deutlich zu erkennen ist die hohe Abriebneigung des erkalteten „Kokses“. Entsprechend den reduzierenden Bedingungen in der Retorte sind ebenfalls tropfenförmige Eisen oder wahrscheinlicher FeO-Phasen zu erkennen, welche aus dem „Koks“ austreten. In der Gefügebildung stellt die dunkelgraue Matrix das Einbettmaterial dar, welches zur Probenpräparation verwendet wurde.

Die versuchsweise Verkokung bei 1500 °C eines mit 5% Portlandzement gebundenen Klärschlammes (**Probe 5d; Bindemittel 5 % Portlandzement**) ergab eine so geringe Festigkeit, dass der „Koks“ bereits bei Berührung auseinanderfiel. An den Stücken war weder eine Festigkeitsmessung noch eine Präparation für die Mikroskopie möglich.

Tafel 34 **Probe 5a - Verkokung**



Entscheidend für die Festigkeit der Briketts im Mephrec®-Reaktor ist zweifelsohne der Bereich der Zersetzung der Binder. Bei Zement ist dies die Entwässerung bei über 300°C. Wenn der Zement bis 500°C bindungsstabil bleibt, tritt die Koksbildung als Bindephease in Erscheinung. Es ist davon auszugehen, dass die Stabilität im heißen Reaktor somit eher aus dem Koksgerüst kommt.

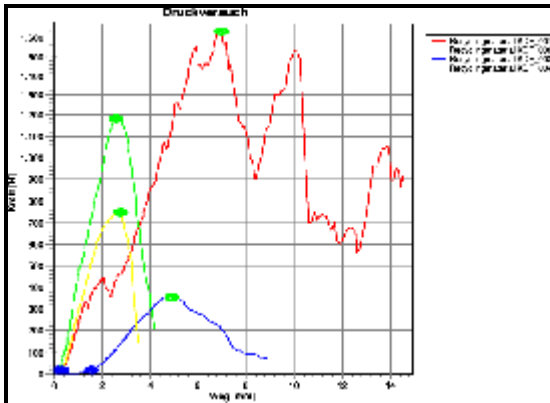
Die silikatischen Phasen spielen nach dem Abbau des Kokses im Ofen sicher ebenfalls eine große Rolle. Das Grundproblem dieser Untersuchungen ist aber, das niedrigschmelzende Phasen bei Abkühlung wieder erstarren und so eine höhere Festigkeit anzeigen als eigentlich im heißen Zustand vorliegen.

7.3.3 Kaltdruckfestigkeit

Die Untersuchungen wurden mit dem Ziel durchgeführt, den Bindemittel- und den Temperatureinfluss zu spezifizieren. Dazu wurden an geeignetem Probematerial der Verkokungsversuche zur Erfassung der „Koks“-Eigenschaften Kaltdruckversuche durchgeführt.

7.3.3.1 Originalproben

Tafel 35 **Vergleich Kaltdruckfestigkeit**



	Probe	FH [N]	Material	Binder	F/Z
KDF 1	1	1636	KS(80,9%TS)	-	
KDF 2	5a	1183	KS(84,6%TS)	-	
KDF 3	3d	358	KS(80,9%TS)	Z (5%)	3,9
KDF 4	5d	749	KS(84,6%TS)	Z (5%)	3,1

KS = Klärschlamm Z = Portlandzement
 F/Z = Feuchte-Zement-Verhältnis

Bindemittelfrei

Probe 1 (KDF 1) wurde im Extruder hergestellt.

Wie aus **Tafel 16** ersichtlich ist, trat nach Abkühlung eine deutliche Rissbildung quasi parallel zur Basisfläche der zylindrischen Kompaktate auf. Diese Probenspezifität spiegelt sich im roten

KDF-Kurvenverlauf wider, der nach Erreichen einer Höchstkraft von maximal rd. 1636 N mehrfach einen Abfall der Kurve zeigt, um danach wieder anzusteigen. Offenbar ist die Rissbildung oder besser die Ausbildung von Spaltebenen quasiparallel zur Basisfläche der zylindrischen Kompaktate Ursache dafür, dass sie bei dazu senkrechtem Kräfteintrag als Gleitebenen wirken.

Generell und unabhängig von TS-Gehalt der verpressten Klärschlämme zeigen die bindemittelfrei hergestellten Kompaktate die höchsten Festigkeiten. Der Kurvenverlauf KDF 2 repräsentiert darüber hinaus die Rissfreiheit der Probe 5a (vgl. **Tafel 9b**), d.h. nach Erreichen der Höchstkraft fällt der grüne Kurvenzug gleichmäßig und stark ab.

Bindemittel Zement

Zement benötigt zum Abbinden für die Wasserstoffbrücken max. 26% Wasser [34]. Bei Klärschlamm wird zwischen freiem und gebundenem Wasser unterschieden [19].

Die Probenahme des Klärschlammes für die Proben 5d und 3d erfolgte gem. **Tafel 7** im Abstand von 5 Tagen (13.10.2010; 17.10.2010), wobei die Struktur der auf der gleichen RUF Brikettpresse hergestellten Briketts von Probe 5d dichter als die von Probe 3d ausfiel (vgl. **Tafel 10a, Tafel 10 b**).

Das Feuchte (Wasser)-Zement-Verhältnis ist mit rd. 3,1 für Probe 5d niedriger als bei Probe 3d mit rd. 3,9, d.h. der Überschusswasseranteil ist geringer. Die kombinierte Wirkung von dichter Struktur und geringerem Anteil an Überschusswasser ist offenbar die Ursache dafür, dass der zementgebundene Probekörper der Probe 5d etwa doppelt so hohe Kräfteinträge kompensieren kann als Probe 3d.

Auch der Kurvenverlauf KDF 3, der keinen so klaren und gleichmäßigen Abfall wie bei KDF 2 und KDF 4 zeigt, deutet auf den Einfluss höherer Wassergehalte auf die Brikettierfähigkeit und die Erscheinung durch „Nassdampfexplosionseffekte“ beim Auswerfen der Briketts, d.h. Rissbildung (Gleitebenenbildung) senkrecht zur Presskraft und der Bewegungsrichtung des Pressstempels hin.

7.3.3.2 Klärschlamm“koks“

Die Diagramme 11, 12 und 13 zeigen, dass die Verkokung bei 600 °C bzw. 1000 °C die KDF-Kurvenspezifität der Proben beeinflussen. Die Wirkung der beim Pressvorgang entstandenen Risse wird abgeschwächt, d.h. die Amplitude des Kurvenzuges 1 600°C [N] ist deutlich kleiner im Vergleich zur grünen Probe (vgl. **Diagramm 13**).

Verkokungstemperaturen von 1000 °C, d.h. der Temperaturbereich für Verkokung, ergeben festere Klärschlamm“koks“ als bei 600 °C, einer Temperatur, bei der das Schwelen ohne Zersetzung der Kohlenwasserstoffverbindungen vorherrscht [31] (vgl. **Diagramme 11 und 12**).

Diagramm 11

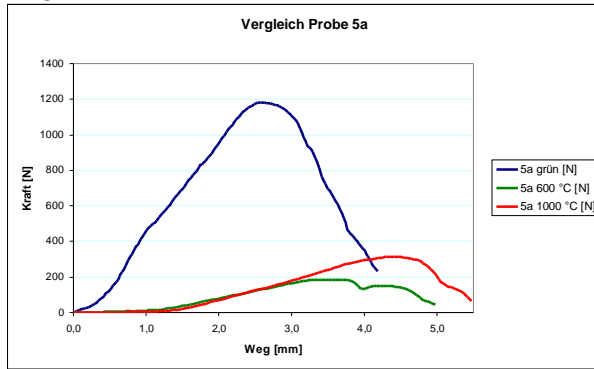


Diagramm 12

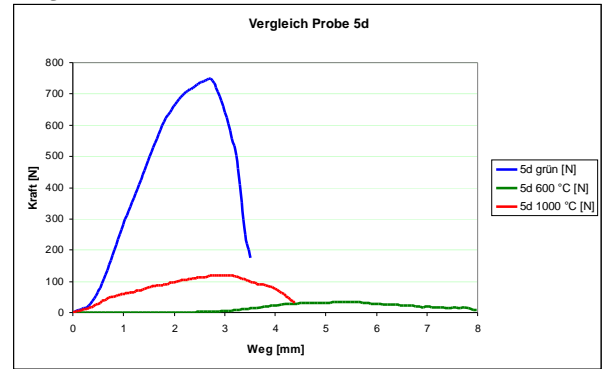


Diagramm 13

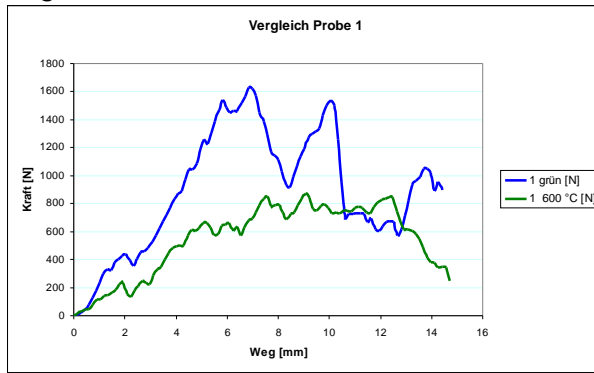


Diagramm 14

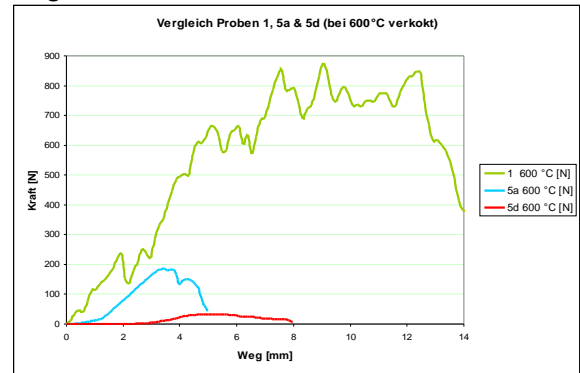
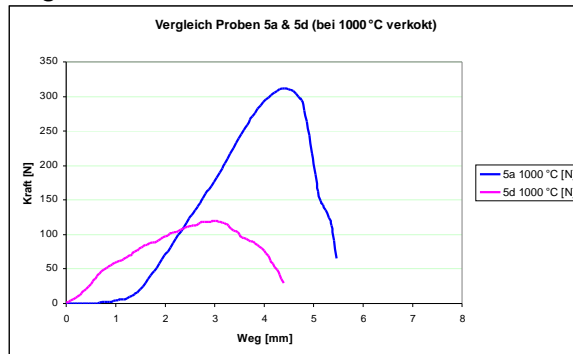


Diagramm 15



Darüber hinaus erfolgt durch Verkockung keine grundlegende Veränderung des Festigkeitsverhaltens der grünen Ausgangsproben im Vergleich zueinander, d.h. die durch die Brikettierung der Ausgangsmischungen eingestellten Festigkeitsreihenfolge der Proben 1, 5a und 5d bleibt auch nach einer Verkockung bei 600 °C erhalten (vgl. **Tafel 35, Diagramm 14**).

Der zur Kontrolle ausgeführte Vergleich für die Proben 5a und 5d nach einer Verkockung bei 1000 °C bestätigte diese Feststellung (vgl. **Diagramm 15**).

7.4 Schlussfolgerungen

Die Laboruntersuchungen zur Ermittlung der Briketteigenschaften unter den Schmelz-Vergaserbedingungen geben nur Hinweise zum Verhalten der Formlinge. Hintergrund ist, dass die komplexen technologischen Bedingungen im Mephrec®-Reaktor mit der verfügbaren Labortechnik nur in Ansätzen nachgebildet werden können.

Hieraus ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

- Für die Bestimmung des Verhaltens von Klärschlammformlingen in der Schüttsäule während der Schacht-Schmelz-Vergasung sind Untersuchungen an einer Pilotanlage mit dem kleinsten industriellen Maßstab notwendig.

- Für die Vorherbestimmung des Verhaltens von Klärschlammformlingen in der Schüttsäule während der Schacht-Schmelz-Vergasung im Labormaßstab sind modifizierte Labortechniken zu entwickeln.
- Die bisher vorliegenden Ergebnisse geben erste Hinweise für einen „Verkokungsmechanismus“ von Klärschlammformlingen beim Durchgang durch ein reduzierend wirkendes Gas bei Temperaturen von ca. 1000 bis größer 1500 °C im Mephrec®-Reaktor. Genauere Untersuchungen zum Mechanismus bleiben weiteren Arbeiten vorbehalten.

8. Wirtschaftlichkeit

8.1 Einsatzmaterial und Aggregate

Für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurden auf Basis der durchschnittlichen 251,25 Arbeitstage für 2012 in Deutschland bei 3-schichtigem Betrieb 6.030 h/a zugrunde gelegt.

Bei einer fiktiven Jahrestonnage von rd. 39.000 t Formlinge/a ergeben sich bei Durchsatzleistungen der Brikettieranlagen von rd. ± 8 % der Nominalleistung Stundenleistungen zwischen 6 und 7 t/h für die zu vergleichenden Walzen-, Form- und Extruderpressen (vgl. **Tafel 40**). Betrachtet wurden die in **Tafel 41** dargestellten Pressenverfahren und Materialien.

Tafel 40 Randbedingungen

Betriebszeit [h/a]	Leistung			Leistung		
	min. [t/h]	nom. [t/h]	max. [t/h]	min. [t/a]	nom. [t/a]	max. [t/a]
6.030 ¹⁾	6	6,5	7	36.180	39.195	42.210

1) σ 251,25 Arbeitstage 2012 Deutschland, 3-schichtiger Betrieb

Tafel 41 Einsatzmaterialien und Produkte

Spalte		1	2	3	4	5
Pressen-Aggregat		Walze	Walze	Form	Form	Extruder
Einsatzmaterial		KS ³⁾	KS-A ⁴⁾	KS ³⁾	KS ³⁾	KS ³⁾
Trockensubstanz TS	[%]	90	90	85 – 88	85 – 88	85
Schüttdichte	[g/cm ³]	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8
Bindemittel-Material		-	Wasser	-	-	-
Bindemittel-Zusatz	[%]	-	10	-	-	-
Formling						
Form		Kissen	Kissen	Brikett	Brikett	Stange ⁵⁾
Höhe	[mm]	63	33	240	104	
Länge	[mm]	53	30			100
Breite	[mm]	36	20			
Durchmesser	[mm]			70	102	40
Nennvolumen	[cm ³]	60 ¹⁾	10 ¹⁾	924	850	126
Dichte	[g/cm ³]	ca. 1,5 ¹⁾	ca. 1,5 ¹⁾	ca. 1,4 ¹⁾	ca. 1,4 ¹⁾	ca. 1,6 ²⁾

1) Herstellerangabe

2) Messwert

3) Klärschlamm

4) Asche aus Klärschlamm-Monoverbrennung

5) von Endlosstrang abgesichert

Tafel 42 Stückzahl der Aggregate

Spalte		1	2	3	4	5
Pressen-Aggregat		Walze	Walze	Form	Form	Extruder
Bruttodurchsatz je Aggregat	[t/h]	6,7 ¹⁾	7,0 ¹⁾	1,2 ¹⁾	1,5 ¹⁾	1,0 ¹⁾
Zahl Aggregate	[Stck.]	0,97	0,93	5,42	4,33	6,50
Zahl Aggregate ²⁾	[Stck.]	1	1	6	5	7
Laufzeit je Aggregat ²⁾	[h/a]	5850	5.599	5.444	5.226	5.599

1) Herstellerangabe

2) Rundungswert

Aus der nominellen Leistung [t/h] je Aggregat ergeben sich nachfolgend aufgeführte Stückzahlen und Laufzeiten der Aggregate je Brikettieranlage (vgl. **Tafel 42**).

Tafel 43 Platzbedarf für Einzelaggregat / Gesamtanlage

Spalte		1	2	3	4	5
Pressen-Aggregat		Walze	Walze	Form	Form	Extruder
Pressen-Aggregat		Walze	Walze	Form	Form	Extruder
Länge ¹⁾	[m]	4,2	3,6	3,5	3,5	4,5
Breite ¹⁾	[m]	3,3	2,5	2,5	2,5	1,5
Platzbedarf je Aggregat ¹⁾	[m ²]	14	9	9	9	7
Platzbedarf je Anlage ¹⁾	[m ²]	14	9	54	45	49
Platzbedarf je Anlage mit Wartungsfreiraum ¹⁾	[m ²]	33	26	150	125	161

¹⁾ Rundungswert

Tafel 43 zeigt den Platzbedarf, der sich aus den Hauptabmessungen der Einzelaggregate unter Berücksichtigung eines umlaufenden Wartungsfreiraumes um jedes Aggregat von ca. 1 m ergibt. Sowohl vom erwarteten Platzbedarf als auch von der Aggregatanzahl zur Sicherung der Jahrestonnage hat eine Walzenpresse deutliche Vorteile.

Die Dichte der Formlinge liegt bei etwa 1,4 bis 1,6 g/cm³. Nachteilig ist, dass bei Walzenpressen aber nur vergleichsweise kleine Formlinge mit einem Volumen von maximal 60 cm³ herstellbar sind, die eine dichtere Schüttung im Vergaser (Mephrec[®]-Anlage) bewirken und deshalb bei der Schmelz-Vergasung technologisch berücksichtigt werden müssen.

8.2 Kosten

8.2.1 Investitionen

Der Gesamtaufwand für Investition ergibt sich aus der Anzahl der benötigten Aggregate. Im Rahmen dieser Untersuchungen waren die Gesamtkosten je Brikettieranlage nur abschätzbar.

Tafel 44 Kosten für Einzelaggregat / Gesamtanlage

Spalte		1	2	3	4	5
Pressen-Aggregat		Walze	Walze	Form	Form	Extruder
Investitionen / Aggregat ¹⁾	[T€]	525,0	456,5	136,5	150,0	110,0
Investitionen / Brikettieranlage	[T€]	1.500 ¹⁾	1.304 ²⁾	1.222 ²⁾	1.119 ²⁾	1.149 ²⁾
Investitionen pro t Formling ³⁾	[€/t]	3,83	3,33	3,12	2,85	2,93

¹⁾ Herstellerangabe

²⁾ Schätzung unter Berücksichtigung von externer Anlagentechnik, Basic- und Detailengineering, Gebäude, Bau, Montage und Inbetriebnahme

³⁾ Abschreibungszeitraum 10 Jahre – ohne Zinsberücksichtigung

8.2.2 Personal

Abhängig von der konkreten Konfiguration der Anlagentechnik und der Einbindung in das Steuerungs- und Regelsystem der Mephrec[®]-Anlage haben die Mitarbeiter vom Grundsatz her Aufsichts- und Wartungsaufgaben durchzuführen.

Tafel 45 Personal für Einzelaggregat / Gesamtanlage

Spalte		1	2	3	4	5
Pressen-Aggregat		Walze	Walze	Form	Form	Extruder
Personal / Schicht	[AK]	1	1	1	1	1
Personalkosten ¹⁾	[T€/a]	146,25	139,975	136,1	130,65	139,975
Personalkosten	[€/t]	3,73	3,57	3,47	3,33	3,57

¹⁾ Stundensatz 25,00 €/h

8.2.3 Verschleiß- und Wartungsaufwand

Die Herstellerangaben zum Verschleiß- und Wartungsaufwand haben ohne konkreten Projektbezug und derzeit nicht abschätzbare konkrete Konfiguration der Anlagentechnik nur informativen Charakter.

Tafel 46 *Wartungs- und Verschleißkosten für Einzelaggregat / Gesamtanlage*

Spalte		1	2	3	4	5
Pressen-Aggregat		Walze	Walze	Form	Form	Extruder
Wartungen pro Jahr ¹⁾	[Stck.]			4	4	6 ²⁾
Kosten für Wartung	[€/a]			10.000 ⁴⁾	10.000 ⁴⁾	8.400 ^{3, 5)}
Kosten für Verschleißteile	[€/t]			ca. 10 ⁴⁾	ca. 10 ⁴⁾	ca. 21 ⁶⁾
Kosten Gesamt	[€/t]			ca. 10,3	ca. 10,3	ca. 21,2

2) Standzeit für Hauptverschleißteile ca. 1.000 h, Wert gerundet 3) Wartezeit 8h je Wartung und Aggregat 4) Herstellerangabe
 5) Stundensatz 25 €/h 6) Verschleißteile pro Aggregat und Wartung ca. 20.000 €

Bei der Extrudertechnologie ist gegenüber der Hochdruckformverpressung mit deutlich höheren Kosten für die Verschleißteile zu rechnen. Wesentliche Verschleißursache ist nach übereinstimmenden Herstellerangaben der im Klärschlamm enthaltene hohe mineralische Anteil.

8.2.4 Betriebsmittel

Die Abschätzung des Betriebsmittelaufwandes erfolgte bei allen drei Brikettierverfahren über den Stromverbrauch [vgl. **Tafel 47**].

Tafel 47 *Stromkosten für Einzelaggregat / Gesamtanlage*

Spalte		1	2	3	4	5
Pressen-Aggregat		Walze	Walze	Form	Form	Extruder
Anschluss je Aggregat ²⁾	[kW]	76,1	106,1	42	75	110
Laufzeit je Aggregat ³⁾	[h/a]	5850	5599	5444	5226	5599
Stromkosten ¹⁾	[€/t]	2,27	3,03	7,00	10,00	22,00

1) Stromkosten 0,20 €/kWh 2) aus Herstellerangaben 3) aus Stundenleistung und Laufzeit der Aggregate

8.2.5 Gesamtfinanzierung

Die überschlägige Kalkulation auf Basis der Aggregatkosten und der von den Herstellern angegebenen Stundenleistungen je Aggregat ergibt die in **Tafel 48** dargestellten Verhältnisse.

Tafel 48 *Finanzierung für Einzelaggregate je Anlage*

Spalte		1	2	3	4	5
Pressen-Aggregat		Walze	Walze	Form	Form	Extruder
Investition / Aggregat	[T€/Aggregat]	525,0	456,5	136,5	150,0	110,0
Investition Gesamtaggregate	[T€/Aggregate]	525,0	456,5	819,0	750,0	770,0
Abschreibung ¹⁾	[T€/a]	52,5	45,65	81,9	75,0	77,0
Verzinsung ²⁾	[T€/a]	28,875	25,108	45,045	41,25	42,35
Wartung ³⁾	[T€/a]	31,5	27,39	49,14	45,00	46,20
Personal	[T€/a]	146,25	139,975	136,1	130,65	139,975
Energie	[T€/a]	89,037	118,811	274,378	391,950	862,246
Gesamtkosten	[T€/a]	348,162	356,934	586,563	683,850	1.167,771
Gesamtkosten	[€/t Brikett]	8,9	9,1	15,0	17,4	29,8

1) Abschreibungszeit 10 Jahre 2) Zinssatz 10 % 3) Wartungskosten rd. 6% von Invest

Der Einsatz von Walzenpressen erscheint ohne Einbeziehung des Verschleiß- und Wartungsaufwandes nach den überschlägigen Betrachtungen am wirtschaftlichsten, auch weil der Platzbedarf wegen der hohen Durchsatzleistungen je Aggregat wesentlich geringer als bei Form- und Extruder-Pressanlagen ist.

Nachteilig sind die vergleichsweise kleinen Stückgrößen der Formlinge, die verfahrenstechnisch beim Schmelzvergaser (Mephrec[®]-Anlage) zu berücksichtigen sind.

9. Literaturverzeichnis

- [1] „Metallurgisches Phosphor-Recycling aus Klärschlämmen und Filterstäuben als Voraussetzung für die wirtschaftliche Erzeugung eines hochwertigen Phosphordüngemittels aus Abfällen“, DBU-AZ 24557-23, Juni 2009
- [2] Klaus Scheidig, „Wirtschaftliche und energetische Aspekte des Phosphor-Recyclings aus Klärschlamm“, KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 2009 (56) Nr.11 [2]
- [3] Klaus Scheidig, „Klärschlammverwertung nach dem Mephrec-Verfahren“, 7.Klärschlammteage, Fulda, März 2011
- [4] Scheidig, K., Mallon, J., Schaaf, M.: Zukunftsfähige Klärschlamm-Verwertung. KA – Korrespondenz Abwasser, Abfall 57 (2010) Nr. 9, S. 902-915
- [5] BMU Pressemitteilung Nr. 046/11 Berlin, 30.03.2011
- [6] UBA 06.2011 / Erfassungsstand 2010;
vergl. Lehrmann, F.: Stand und Entwicklung der thermischen Klärschlamm-Entsorgung in Deutschland. Vortrag. 7. Klärschlammteage, Fulda. 29.-31. März 2011
und:
http://www.abfall-nrw.de/aida/reports/snapshots/atlas/2007/thermische_behandlungsanlagen.htm
- [7] <http://de.wikipedia.org/wiki/Brikettierung>
- [8] DE 32 90 55 A1
- [9] DE 444 13 93 A1
- [10] DE 159 25 88 A1
- [11] DE 251 04 65 C3
- [12] F.H. Grandin; T. Winckler, „Klärschlamm brikettieren oder granulieren“, Umwelt 9 (1994) 11.2
- [13] Th. Obermeier, H. Findeisen, J. Markowski „Forderungen an die Qualität von Einsatzmaterial für die Vergasung im SVZ Schwarze Pumpe“, Fachtagung Bedarfsgerechte Ersatzbrennstoffherstellung, Juni 2002, S.
- [14] Firmeninformation RUF „Allgemeine technische Beschreibung“
- [15] http://www.lehmann-maschinenbau.de/web/index.php?id=84&no_cache=1&word_li..
- [16] <http://de.wikipedia.org/wiki/Kl%C3%A4rschlamm>
- [17] [http://de.wikipedia.org/wiki/Faulschlamm_\(Abwassertechnik\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Faulschlamm_(Abwassertechnik))
- [18] Dipl.-Ing. Horst Bennoit, Völklingen und Prof. Dr.-Ing. Claus Schuster, Meschede
„Einfluss der physikalischen Stoffdaten von Schlämmen auf die Entwässerung mit Dekantierzentrifugen“ Vortrag beim GVC-Fachausschuss „Mechanische Flüssigkeitsabtrennung“ vom 26. bis 28. März 2003 in Düsseldorf
- [19] J. Kopp „Eigenschaften von Klärschlämmen“, www.kbkopp.de
- [20] Landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm, Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), 5.Auflage August / 2006; Neue Schadstoffregelungen für Düngemittel. Wiss. Beirat für Düngungsfragen. 21. Febr. 2011. Humus & Kompost 6/2011, S. 8
- [21] Gösta-Harald Fuchs „Vorschriften für die Klärschlammdüngung“, Pflanze, 43(2007) S. 24
- [22] www.effizientduengen.de/files/klaerschlamm.php
- [23] [de_wikipedia_org_wiki_Kl%C3%A4ranlage_Dresden-Kaditz](http://de.wikipedia.org/wiki/Kl%C3%A4ranlage_Dresden-Kaditz)
- [24] „Das Klärwerk1 in Nürnberg“, Stadtentwässerung und Umwelttechnik Nürnberg, 4.Auflage, Mai 2009
- [25] de.wikipedia.org/wiki/Adsorbierbare_organisch_gebundene_Halogene
- [26] Versuchsbericht 08.06.2011, Datenblatt für Versuchsnummer 18462b_0122, Fa. Köppern
- [27] Entwicklung eines Verfahrens zur Senkung des Energiebedarfes und der Umweltbelastung bei der Herstellung von festen und thermostabilen Eisenerzagglomeraten, Abschlussbericht zum F/E-Projekt, gefördert unter dem AZ: 14241 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Juni 2002
- [28] <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/produkte/detail/pid,29.html>
- [29] Förderinitiative „Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor“, Schlusspräsentation des BMBF, 14.09.2011, Berlin, Vortrag UBA Dr. Roskosch
- [30] „Untersuchung der Lagerfähigkeit von getrocknetem und brikettierten Klärschlamm für die Mephrec-Demo-Anlage“, Oktober 2010, unveröffentlichter Untersuchungsbericht
- [31] E. Diepschlag, Eisenhüttenkunde 1. Lehrbrief, BA Freiberg 1953, S.14 ff.

-
- [32]** VDG, „Grundlagen des Schmelzens im Kupolofen“, Gießereiverlag Düsseldorf, 1975, 2.Tafelteil, S.22
- [33]** O. Kubaschewski, E.L.L. Evans, Metallurgische Thermochemie“, Verlag Technik Berlin, 1959, S.276
- [34]** L. Müller, Portlandzement, Chemie in unserer Zeit, Nr.1, (1973) 19-25