

# Abschlussbericht

## AVA cleanphos

Entwicklung und Erprobung eines ressourcenschonenden Verfahrens zur Kreislaufführung von Phosphor auf Basis der hydrothermalen Karbonisierung von Klärschlamm

### **DBU-Projekt Az. 32958/01**

17. September 2015 – 30.11.2017, Laufzeit 27 Monate

Verfasser: Manuel Glaser, AVA GmbH

Murchin, 31.01.2018

## Inhalt

Abkürzungen und Begrifflichkeiten .....	- 4 -
Abbildungsverzeichnis .....	- 5 -
Tabellenverzeichnis .....	- 6 -
Zusammenfassung .....	- 8 -
1 Anlass und Zielsetzung (siehe auch Projektantrag) .....	- 9 -
1.1 Hintergrund .....	- 9 -
1.1.1 Phosphorrückgewinnung .....	- 9 -
1.1.2 AVA cleanphos .....	- 9 -
1.2 Projektziele .....	- 10 -
2 Arbeitsschritte und Methoden .....	- 11 -
2.1 Übersicht .....	- 11 -
2.2 Projektorganisation .....	- 13 -
2.3 Planung und Bau der Pilotanlage .....	- 13 -
2.3.1 Planungsgrundlage .....	- 14 -
2.3.2 Basic Engineering .....	- 17 -
2.3.3 Recherche Langläufer .....	- 20 -
2.3.4 Detail Engineering, Beschaffung und Bau der Anlage .....	- 20 -
2.4 Versuchsbetrieb .....	- 22 -
2.4.1 Laborversuche .....	- 22 -
2.4.2 Inbetriebnahme .....	- 22 -
2.4.3 Pilotversuche .....	- 24 -
2.4.4 Produktion von HTC-Kohle .....	- 27 -
2.5 Analytik .....	- 28 -
2.5.1 Externe Analytik .....	- 28 -
2.5.2 Charakterisierung der P-Phasen (siehe auch Bericht Fraunhofer) .....	- 30 -
2.6 Pflanzversuche (siehe auch Bericht Uni Hohenheim) .....	- 32 -
3 Ergebnisse .....	- 33 -
3.1 Projektorganisation .....	- 33 -
3.2 Planung und Bau der Pilotanlage .....	- 33 -
3.3 Versuchsbetrieb .....	- 35 -
3.3.1 Laborversuche .....	- 35 -
3.3.2 Inbetriebnahme .....	- 37 -

---

3.3.3 Pilotversuche .....	- 37 -
3.4 Analytik.....	- 42 -
3.4.1 Externe Analytik .....	- 42 -
3.4.2 Charakterisierung der P-Phasen (siehe auch Bericht Fraunhofer) .....	- 43 -
3.5 Pflanzversuche (siehe auch Bericht Uni Hohenheim) .....	- 48 -
4 Diskussion.....	- 49 -
4.1 Projektorganisation .....	- 49 -
4.2 Planung und Bau der Pilotanlage .....	- 49 -
4.3 Versuchsbetrieb .....	- 50 -
4.3.1 Laborversuche .....	- 50 -
4.3.2 Inbetriebnahme.....	- 51 -
4.3.3 Pilotversuche .....	- 52 -
4.4 Analytik.....	- 72 -
4.4.1 Externe Analytik .....	- 72 -
4.4.2 Analytik der Fällungsprodukte.....	- 72 -
4.5 Pflanzversuche .....	- 74 -
5 Öffentlichkeitsarbeit .....	- 76 -
6 Fazit und Ausblick.....	- 77 -
6.1 Fazit .....	- 77 -
6.1.1 Projektverlauf.....	- 77 -
6.1.2 Ergebnisse .....	- 77 -
6.2 Ausblick .....	- 79 -

## Abkürzungen und Begrifflichkeiten

Tabelle 1: Abkürzungen und Begrifflichkeiten

Abkürzung	Bedeutung	Erklärung
ar	arid	feucht
aTR	anorganischer Trockenrückstand	Asche
BG	Bestimmungsgrenze	
Bio-P	vermehrt biologische Phosphatelimination	Verfahren zur Phosphatelimination mittels Mikroorganismen
BK	HTC-Kohle	festes Produkt der HTC
bzw	beziehungsweise	
c	Konzentration	
ca	circa	ungefähr
CAL-P	zitronensäurelöslicher Phosphor	Analysemethode
Chem-P	chemische Phosphatelimination	Verfahren zur Phosphatelimination durch Fällung
d	dry	trocken
dm	Durchmesser	
DüMVO	Düngemittelverordnung	gesetzliche Vorschrift für das Inverkehrbringen und die Verwendung von Düngemitteln
FF	Filtrat der Fällung	
FP	Fällungsprodukt	festes Produkt der Fällung
ges	gesamt	zusammengenommen
HTC	Hydrothermale Karbonisierung	chemischer Prozess
IAT	Ionenaustauscher	
ICP	Inductive Coupled Plasma/	Analysemethode
LW	Leachwasser	Aufschlusslösung des Säureaufschlusses
M	molare Masse	
m	Masse	
min	Minuten	
MKFP	Membrankammerfilterpresse	Filtersystem
MS	Massen-Spektrometer	Sensorik für Analyseapparate
n	Stoffmenge	
Nr	Nummer	
OES	Optisches Emissions-Spektrometer	Sensorik für Analyseapparate
P	Phosphor	chemisches Element
p	Druck	
-PBK	-P-HTC-Kohle	phosphorreduzierte HTC-Kohle
pH	pH-Wert	
PO <sub>4</sub> -P	als ortho_Phosphat vorliegender Phosphor	
PVC	Polyvinylidenchlorid	Kunststoff
PW	Prozesswasser	flüssiges Produkt der HTC
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse	Analysemethode
T	Temperatur	
t	Zeit	
TR	Trockenrückstand	
V	Versuch(sreihe)	
XRD	X-Ray Diffractometry	Analysemethode
	HTC-0	HTC-Demonstrations-Anlage im industriellen Maßstab
	K3	HTC-Anlage im Pilotmaßstab
	P-spezifisch	auf den zurückgewonnenen Phosphor bezogen (je Prozess)
	TR-spezifisch	bezogen auf die eingesetzte Menge TR HTC-Kohle



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vorgehen im Projekt .....	- 12 -
Abbildung 2: Masseflüsse HTC und AVA-cleanphos für die Pilotanlage.....	- 17 -
Abbildung 3: Masseflüsse AVA cleanphos mit Calciumfällung für die Pilotanlage.....	- 17 -
Abbildung 4: Prozessschema AVA cleanphos Pilotanlage .....	- 18 -
Abbildung 5: R&I-Schema der AVA cleanphos Pilotanlage.....	- 19 -
Abbildung 6: Aufstellungsentwurf in Container, Draufsicht und Seitenansicht .....	- 19 -
Abbildung 7: Hauptmodule und Filtermodule bei Anlieferung und positioniertes Hauptmodul.....	- 21 -
Abbildung 8: Positioniertes Hauptmodul .....	- 22 -
Abbildung 9: Hauptmodul, Behälter und Chemikaliendosierkabinett mit Schaltschrank .....	- 34 -
Abbildung 10: Aufsicht Behälter und Rückansicht Hauptmodul mit Versorgungsanschlüssen.....	- 34 -
Abbildung 11: Membrankammerfilterpresse, Übersicht und Detailansicht Pumpen und Druckluftversorgung.....	- 35 -
Abbildung 12: Ausbeuten in den Laborversuchen mit verschiedenen Säuren .....	- 36 -
Abbildung 13: Säurebedarfe bei den Laborversuchen mit verschiedenen Säuren .....	- 37 -
Abbildung 14: Phosphorausbeuten im Säureaufschluss .....	- 38 -
Abbildung 15: Säurebedarfe im Säureaufschluss .....	- 38 -
Abbildung 16: Phosphorelimination in der einstufigen Fällung .....	- 39 -
Abbildung 17: Eisen- und Schwefelelimination .....	- 39 -
Abbildung 18: Chemikalienbedarf bei einstufiger Fällung .....	- 40 -
Abbildung 19: Phosphorelimination in der sequentiellen Fällung .....	- 41 -
Abbildung 20: Eisen- und Schwefelelimination in der sequentiellen Fällung .....	- 41 -
Abbildung 21: Chemikalienbedarf in der sequentiellen Fällung .....	- 42 -
Abbildung 22: Zusammensetzung der Fällungsprodukte in Versuchsreihe III .....	- 43 -
Abbildung 23: Zusammensetzung der Fällungsprodukte in Versuchsreihe IV .....	- 44 -
Abbildung 24: Zusammensetzung der Fällungsprodukte in Versuchsreihe V .....	- 44 -
Abbildung 25: Zusammensetzung der kristallinen Produkte in Versuch V-2 .....	- 45 -
Abbildung 26: Schwermetallgehalte der Fällungsprodukte, VIII .....	- 45 -
Abbildung 27: Schwermetallgehalte der Fällungsprodukte, VIV.....	- 46 -
Abbildung 28: Schwermetallgehalte der Fällungsprodukte, VV.....	- 46 -
Abbildung 29: Säurebedarfe (normal) in den Laborversuchen mit verschiedenen Säuren .....	- 51 -
Abbildung 30: Heizwertsteigerung bei Laborversuchen mit verschiedenen Säuren.....	- 51 -
Abbildung 31: Vergleich der Phosphorausbeute zwischen Pilot- und Laborversuchen mit Schwefelsäure .....	- 54 -
Abbildung 32: Vergleich des Säureverbrauchs zwischen Pilot- und Laborversuchen bei Verwendung von Schwefelsäure .....	- 54 -
Abbildung 33: Vergleich der Schwermetallverteilung zwischen Labor- und Pilotversuchen bei Verwendung von Schwefelsäure .....	- 56 -
Abbildung 34: Vergleich der Heizwertsteigerung durch Behandlung mit Schwefelsäure in Pilot- und Laborversuchen.....	- 56 -
Abbildung 35: Vergleich des Masseverlusts bei Behandlung mit Schwefelsäure in den Labor- und Pilotversuchen.....	- 57 -
Abbildung 36: Vergleich der Phosphorausbeuten bei Behandlung mit Salzsäure in Labor- und Pilotversuchen.....	- 58 -
Abbildung 37: Vergleich der Säureverbräuche bei Behandlung mit Salzsäure im Pilot- und Labormaßstab .....	- 58 -
Abbildung 38: Vergleich der Schwermetallverteilung bei Verwendung von Salzsäure in den Labor- und Pilotversuchen.....	- 59 -

Abbildung 39: Vergleich der Heizwertsteigerung bei der Behandlung mit Salzsäure im Labor- und Pilotmaßstab .....	- 59 -
Abbildung 40: Vergleich der Masseverluste bei Verwendung von Salzsäure in den Labor- und Pilotversuchen.....	- 60 -
Abbildung 41: Vergleich der Phosphorausbeuten bei Verwendung von Schwefel- und Salzsäure..	- 61 -
Abbildung 42: Vergleich der Säurebedarfe bei Behandlung mit Salz- und Schwefelsäure .....	- 62 -
Abbildung 43: Vergleich der Schwermetallverteilung bei Verwendung von Salz- und Schwefelsäure ...	- 62 -
Abbildung 44: Vergleich der Steigerung des oberen und unteren Heizwerts bei Verwendung von Schwefel- und Salzsäure.....	- 63 -
Abbildung 45: Vergleich des Masseverlusts bei Verwendung von Schwefel- und Salzsäure .....	- 63 -
Abbildung 46: Ausbeuten in Pilot- und Laborversuchen bei Verwendung von HTC-Kohle aus Bio-P- und Chem-P-Klärschlamm .....	- 64 -
Abbildung 47: Säurebedarf bei Verwendung von HTC-Kohle aus Bio-P- und Chem-P-Klärschlamm	- 65 -
Abbildung 48: Mögliche Phosphorausbeute bei besser dispergierbarer HTC-Kohle im Vergleich zu Labor- und Pilotversuchen .....	- 66 -
Abbildung 49: Vergleich Eisen- und Phosphorgehalt im ersten Fällungsschritt bei verschiedenen Parametern .....	- 68 -
Abbildung 50: Massen und Phosphorbilanz für die Prozesskette (Prozessschema) .....	- 71 -
Abbildung 51: Vergleich der Zusammensetzung der Produkte der ersten Fällung bei sequentieller Fällung .....	- 73 -
Abbildung 52: Vergleich der Zusammensetzung der Produkte der zweiten Fällung bei sequentieller Fällung.....	- 74 -

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Abkürzungen und Begrifflichkeiten .....	- 4 -
Tabelle 2: Übersicht Projektarbeit .....	- 11 -
Tabelle 3: Parameter für den AVA cleanphos-Prozess .....	- 15 -
Tabelle 4: Ergebnisse der Laborversuche.....	- 16 -
Tabelle 5: Vorgehen Säureaufschluss.....	- 24 -
Tabelle 6: Parameter für die durchgeführten Aufschlussversuche .....	- 25 -
Tabelle 7: Vorgehen einstufige Fällung .....	- 25 -
Tabelle 8: Vorgehen bei der sequentiellen Fällung .....	- 26 -
Tabelle 9: Versuchsparameter einstufige Fällung .....	- 26 -
Tabelle 10: Versuchsparameter sequentielle Fällung .....	- 27 -
Tabelle 11: Standardanalysen, Feststoffe .....	- 28 -
Tabelle 12: Standardanalysen, Flüssigkeiten.....	- 29 -
Tabelle 13: Vergleichsanalysemethoden.....	- 30 -
Tabelle 14: Für die Analytik bei Fraunhofer ISC bereitgestellte Proben .....	- 31 -
Tabelle 15: Für die Pflanzversuche verwendete Proben .....	- 32 -
Tabelle 16: Versuchsparameter der beiden Pflanzversuche .....	- 32 -
Tabelle 17: Vergleichsanalyse Phosphorgehalt eines Fällungsprodukts nach verschiedenen Methoden .....	- 43 -
Tabelle 18: Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie ausgewählter Fällungsprodukte.....	- 47 -
Tabelle 19: Massen- und Phosphorbilanz Prozesskette, Versuchsreihe III .....	- 70 -
Tabelle 20: Massen- und Phosphorbilanz Prozesskette, Versuchsreihe V .....	- 70 -



## Zusammenfassung

Im Rahmen des Projekts wird auf Basis der Laborergebnisse zum AVA cleanphos Prozess eine mobile, modulare Anlage im Pilotmaßstab geplant und gebaut. Die Anlage verfügt über drei Reaktoren mit einem Volumen von jeweils  $V = 500\text{ L}$ , Rührwerken, Pumpen und Vorlagebehälter für die Chemikaliendosierung sowie zwei Membrankammerfilterpressensysteme, die als separate Module angedockt werden können. Die Prozessparameter können über Temperatur-, pH- und Füllstandssensoren überwacht werden. Die Anlage ist im Bereich des Säureaufschlusses und der anschließenden Fällung, sowie in Verschaltung mit anderen Apparaten für weitere Prozesse, höchst flexibel einsetzbar.

An der Pilotanlage werden Versuche sowohl zum Säureaufschluss als auch zur Fällung von Phosphat durchgeführt. Dabei werden mit einer Phosphorausbeute von ca. 80 % (bezogen auf die eingesetzte HTC-Kohle) bei einem Bedarf von ca. 4,9 g/gP Schwefelsäure erzielt. Diese Ergebnisse liegen geringfügig unter den im Labor erzielten Werten, es wird aber davon ausgegangen, dass durch Optimierungen, insbesondere im Bereich der Dispergierung der HTC-Kohle, Ergebnisse wie im Labor erzielt werden. Beim Säureaufschluss mit Salzsäure werden, wie aus den Laborversuchen bekannt, niedrigere Ausbeuten von ca. 70 % erzielt. Die Ausbeuten liegen ebenfalls niedriger als in den Laborversuchen. Gleichzeitig liegen Brennwert und Aschegehalt deutlich höher, da kein *Calciumsulfat* in der festen Phase gebunden wird.

In der anschließenden Fällung kann das gesamte in der flüssigen Phase enthaltene Phosphat in die feste Phase überführt werden. Allerdings nur in Form von minderwertigen *Eisenphosphaten*. Gleichzeitig fallen *Calciumsulfat* und nicht dissoziierter Kalk aus. Durch geringere Kalkzugabe kann beides vermindert werden. Sulfat fällt entgegen den Erwartungen nicht quantitativ aus. Eine Fällung bei  $\text{pH} > 11$ , in Abwesenheit von Calcium zeigt, dass *Eisenhydroxid* ausfällt, Phosphat jedoch in Lösung verbleibt. Die Schärfe der Trennung von Eisen und Phosphat nimmt dabei mit steigendem pH-Wert und sinkender Reaktionszeit zu. In einem zweiten Schritt kann durch Zugabe von Kalk *Calciumphosphat* ausgefällt werden. Auch hier ergeben sich die Verunreinigungen durch *Calciumsulfat* und *Calciumhydroxid*, die durch Minimierung der Kalkzugabe verringert werden können. Bei niedriger Umgebungstemperatur und sehr hohem pH-Wert von  $\text{pH} > 12$ , eingestellt durch Natronlauge, im ersten Fällungsschritt wird eine Auskristallisierung von *Natriumphosphaten* in der Aufschlusslösung und *Di-Natriumsulfat* im Filtrat der zweiten Fällung beobachtet. Diese zufälligen Produkte werden aufgrund der vergleichsweise hohen Reinheit ebenfalls in Pflanzversuchen untersucht.

Bei der Untersuchung ausgewählter Fällungsprodukte über XRD zeigt sich ein hoher amorpher Anteil, so dass die mineralogischen Zusammensetzungen der Produkte nicht eindeutig bestimmt werden können. In Kombination mit einer Bestimmung der Elemente mittels ICP können die in Frage kommenden Verbindungen aber gut eingegrenzt werden.

Die mit ausgewählten Fällungsprodukten durchgeführten Pflanzversuche besitzen aufgrund allgemeiner Wachstumsprobleme nur eine geringe Aussagekraft. Kein Produkt weist eine eindeutig schädliche oder eine eindeutig düngende Wirkung. Die chemische Analytik lässt ebenfalls nicht den Schluss zu, dass die Produkte sich als Dünger eignen.

Aufgrund verschiedener Schwierigkeiten können die Untersuchungen nicht im geplanten Umfang durchgeführt werden und die Laufzeit muss mehrfach verlängert werden. Dennoch werden wichtige Erkenntnisse generiert auf Basis derer eine großtechnische Umsetzung realistisch erscheint. Weitere Versuche zur Optimierung des Verfahrens können gleichzeitig zur Projektierung erfolgen.

## 1 Anlass und Zielsetzung (siehe auch Projektantrag)

In den letzten Jahren ist die Endlichkeit der verfügbaren Phosphatvorkommen zunehmend in den Fokus von Politik und Wissenschaft gerückt. Vor dem Hintergrund sich verknappender Phosphaterzlagertstätten bei gleichzeitig steigendem Bedarf an Düngephosphaten, einer unsicheren geopolitischen Lage und einem gestiegenen Bewusstsein für Nachhaltigkeit soll neben einem ressourcenschonenden Einsatz auch stärker Phosphorrecycling betrieben werden. Dies soll auch Eingang in Gesetze und Verordnungen in verschiedenen Bereichen finden. Im Arbeitsbereich der AVA GmbH betrifft dies vor allem die Novellierung der Klärschlammverordnung, die in Zukunft zwingend die Rückgewinnung von Phosphor vorschreibt. Die AVA GmbH arbeitet intensiv im Feld der Klärschlammverwertung mittels hydrothormaler Karbonisierung und ist bestrebt eine gangbare Lösung für die Rückgewinnung von Phosphor anzubieten.

### 1.1 Hintergrund

Phosphor ist für jegliches Leben essentiell und kann nicht substituiert werden. Derzeitig gelangt Phosphor hauptsächlich als anorganischer Pflanzendünger, welcher aus geogenen Rohphosphaten produziert wird, in die Nahrungskette. Die Lagerstätten sind grundlegend endlich und aufgrund des fortgeschrittenen Abbaugrads sind die noch zu fördernden Erze stärker, insbesondere mit Schwermetallen belastet. Die größten Vorkommen finden sich in Nordafrika, Russland, China und den USA. Deutschland verfügt über keinerlei Rohphosphatvorkommen.

Gleichzeitig steigt die Umweltbelastung durch im Abwasser enthaltene Phosphate die hauptsächlich durch Ausscheidungen und Waschmittelzusätze ins Abwasser gelangen. Phosphat wird in den größeren - Kläranlagen aus dem Wasser eliminiert und in den anfallenden Klärschlamm überführt. Dadurch soll verhindert werden, dass Oberflächenwasser weiter mit Phosphat belastet wird, da dies zu einer Eutrophierung der Gewässer führt.

Durch diese Phosphatelimination liegt der Phosphor fest gebunden im Klärschlamm vor und wird so aus dem Phosphatkreislauf entfernt. Eine direkte Ausbringung von Klärschlamm auf Felder und Äcker soll in Zukunft aus hygienischen und gesundheitlichen Gründen unterbunden werden und wird vielerorts schon heute nicht mehr praktiziert. Neben Schlachtabfällen und tierischen Ausscheidungen bildet Klärschlamm das größte Potential für eine Rückgewinnung von Phosphat.

#### 1.1.1 Phosphorrückgewinnung

In den letzten Jahren wurden aus diesen Gründen zahlreiche Verfahren zur Rückgewinnung aus Abwasser, Klärschlamm und Klärschlamm-Monoverbrennungsgasche erforscht und entwickelt. Nur wenige konnten sich davon in der Praxis durchsetzen, da sich grundsätzlich hohe Kosten oder niedrige Rückgewinnungsraten ergaben.

#### 1.1.2 AVA cleanphos

Der AVA cleanphos Prozess basiert auf der hydrothormalen Karbonisierung von Klärschlamm. Dabei wird durch Behandlung bei  $T > 200$  °C und  $p > 20$  bar im wässrigen Milieu Biomasse aufgeschlossen und der Kohlenstoffgehalt konzentriert. Die dabei erzeugte HTC-Kohle weist gegenüber dem eingesetzten Klärschlamm deutlich bessere Entwässerungseigenschaften auf. Der im Klärschlamm enthaltene Phosphor verbleibt dabei annähernd vollständig in der HTC-Kohle.

Im AVA cleanphos Prozess wird durch Behandlung mit Säure der in der HTC-Kohle enthaltene Phosphor in Form von *Ortho-Phosphat* gelöst und in die flüssige Phase überführt. Aus dieser flüssigen Phase kann das Phosphat durch verschiedene gängige Verfahren zurückgewonnen werden.

---

Gegenüber vergleichbaren Verfahren ergibt sich (basierend auf den frei verfügbaren Daten) ein deutlich niedrigerer Säurebedarf. Außerdem steht die HTC-Kohle weiterhin der Verwertung durch Mitverbrennung in beispielsweise Zementwerken oder einer weiteren Veredelung zur Verfügung.

## 1.2 Projektziele

Ziel des Projektes ist den im Labor entwickelten AVA cleanphos-Prozess in den Pilotmaßstab zu überführen und zu erproben. Zu diesem Zweck soll eine Pilotanlage geplant und gebaut werden. An dieser Anlage sollen Versuche mit HTC-Kohlen aus verschiedenen Klärschlämmen, mit verschiedenen Säuren und verschiedene Prozessschritten durchgeführt werden.

Des Weiteren soll die Möglichkeit der Phosphorrückgewinnung aus der erzeugten Aufschlusslösung mittels Fällung als Calciumphosphat untersucht werden. Die dabei erzeugten phosphorhaltigen Produkte sollen chemisch charakterisiert und auf in Pflanzversuchen auf ihre Düngewirkung hin untersucht werden.

## 2 Arbeitsschritte und Methoden

Im Folgenden sollen die durchgeführten Arbeiten und die dabei angewendeten Methoden vorgestellt werden.

### 2.1 Übersicht

Das Projekt wird in zehn Arbeitspakete unterteilt, die fünf verschiedenen „Aufgabengebieten“ zugeordnet werden. Dies kann der untenstehenden Tabelle entnommen werden.

**Tabelle 2: Übersicht Projektarbeit**

Nr	Name	Tätigkeiten	Verantwortlich	Milestones	Erledigt	Aufgabe
0	Projektmanagement	Controlling	AVA GmbH	Kick-off	01.09.2016	
		Koordination		Abschlussklausur Projektpartner	15.12.2017	
		Dokumentation		Fertigstellung Schlussbericht	28.02.2018	
1	Projektvorbereitung	Projektstruktur festlegen	AVA GmbH	Medienmitteilung	12.10.2015	Projektorganisation
		Projektplanung		Kick-off Projektpartner	05.07.2017	
		Medienmitteilung				
		Kick-off				
2	Sichtung Material	Bestimmung der benötigten Komponenten, insbesondere Langläufer	AVA GmbH			Planung und Bau Pilotanlage
3	Basic-Engineering	Erstellung Planungsunterlagen	AVA GmbH	Auftragserteilung Tipp GmbH	01.12.2015	
		Festlegung Prozessflüsse				
		Aufstellungsentwurf				
		Sicherheitsbetrachtung				
		Schätzung Investitionskosten				
4	Detail-Engineering	Anlagen- und Funktionsbeschreibung	AVA GmbH Tipp GmbH			
		Erstellung RI-Fließbild				
		Festlegung Apparate- und Maschinenspezifikationen				
		Elektroplanung				
		Aufstellungsplanung				
5	Beschaffung	Materialplanung	Tipp GmbH	Baubeginn	01.02.2016	
		Auswahl Lieferanten				
		Angebots- und Bestellwesen				
6	Bau und Montage	Aufbau	Tipp GmbH AVA GmbH	Werksabnahme	20.04.2016	
		Transport		Anlieferung und Installation	29.04.2016	
		Installation				
		Umbauarbeiten				
7	Inbetriebnahme	Funktionstests	AVA GmbH	Testlauf Prozess	26.05.2016	Pilotbetrieb
		Drucktests				
		Inbetriebnahme "kalt"				
		Inbetriebnahme "warm"				
8	Versuchsbetrieb	Versuchsplanung	AVA GmbH	Abschluss Versuchsreihe I	09.06.2016	Pilotbetrieb
		HTC-Batches		Abschluss Versuchsreihe II	29.06.2016	
		Pilotversuche Leaching		Abschluss Versuchsreihe III	22.07.2016	
		Pilotversuche Fällung		Abschluss Versuchsreihe IV	27.07.2017	
		Laborversuche Fällung		Abschluss Versuchsreihe V	13.12.2016	
9	Analytik	Bereitstellung Proben	AVA GmbH Fraunhofer ISC Institut Fresenius	Ergebnisse Versuchsreihe I und II	20.07.2016	Analytik
		Auswahl Analyseverfahren		Ergebnisse Versuchsreihe III und IV	06.09.2016	
		Überprüfung Aufschlussverfahren		Ergebnisse Versuchsreihe V	21.01.2017	
		Durchführung Analysen		Bericht	09.12.2017	
		Auswertung Ergebnisse				
		Beschreibung erzeugte Produkte				
		Berichterstellung				
10	Pflanzversuche	Auswahl Proben	UHOH	Start Versuche	15.04.2017	Pflanzversuche
		Bereitstellung Proben		Schnitt Mais	09.06.2017	
		Versuchsplanung		Letzter Schnitt Weidelgras	11.09.2017	
		Versuche		Bericht	09.12.2017	
		Auswertung Ergebnisse				
		Berichterstellung				

Das Aufgabengebiet Projektorganisation, bestehend aus AP0 – Projektmanagement und AP1 - Projektvorbereitung, befasst sich mit den organisatorischen Tätigkeiten rund um das Projekt. So zum Beispiel Planung der Projektschritte, Koordination der Projektpartner, festlegen von Terminen und Milestones, aber auch Dokumentation und Finanzen.

Das Aufgabengebiet Planung und Bau der Pilotanlage besteht aus den Arbeitspaketen AP2 – Sichtung Material, AP3 – Basic Engineering, AP4 – Detail Engineering, AP5 – Beschaffung sowie AP6 – Bau und Montage. Das Aufgabengebiet befasst sich vornehmlich mit der Übertragung der außerhalb des Projekts erarbeiteten Erkenntnisse aus dem Labormaßstab in den Pilotmaßstab, also Erarbeitung von Prozessfließbildern, Anlagenspezifikationen und Sichtung von Anbietern und Anlagenbauern. Des Weiteren ist der Bau der Anlage Bestandteil des Aufgabengebiets, dieser wird jedoch als Auftragsarbeit vergeben.

Das Aufgabengebiet Pilotbetrieb umfasst AP7 – Inbetriebnahme und AP8 - Versuchsbetrieb, wobei sich AP8 in Pilotversuche und Laborversuche untergliedert. Das Aufgabengebiet umfasst hauptsächlich den Betrieb der Pilotanlage, sowie ergänzende Laborversuche. Innerhalb des Aufgabengebiets wird die Anlage getestet, Versuche geplant und durchgeführt und damit die Proben und Produkte für die weiteren Schritte Analytik und Pflanzversuche erzeugt.

Das Aufgabengebiet Analytik umfasst lediglich AP9 – Analytik und befasst sich im Wesentlichen mit Planung, Durchführung und Auswertung der Analysen der in den Versuchen eingesetzten und erzeugten Materialien. Auf Basis der Ergebnisse werden Produkte für die Pflanzversuche ausgewählt, aber auch die Vorgehensweise im Pilotbetrieb im Sinne der Produktoptimierung angepasst.

Das Aufgabengebiet Pflanzversuche besteht mit AP10 – Pflanzversuche ebenfalls nur aus einem Arbeitspaket und befasst sich mit Planung, Durchführung und Dokumentation der Pflanzversuche.

Die Arbeitspakete beziehungsweise Aufgabengebiete werden teilweise nacheinander abgearbeitet, laufen aber teilweise auch parallel. Ergebnisse eines Aufgabengebiets beeinflussen auch das weitere Vorgehen in anderen Aufgabengebieten. Insbesondere die Analytik ist stark mit dem Pilotbetrieb verzahnt, da die Ergebnisse in die Planung weiterer Versuche einfließen.

Nachfolgende Abbildung stellt das Vorgehen im Projekt, die Abhängigkeiten und Rückwirkungen zwischen den Aufgabengebieten dar. Organisatorische Aspekte werden dabei außer Acht gelassen.

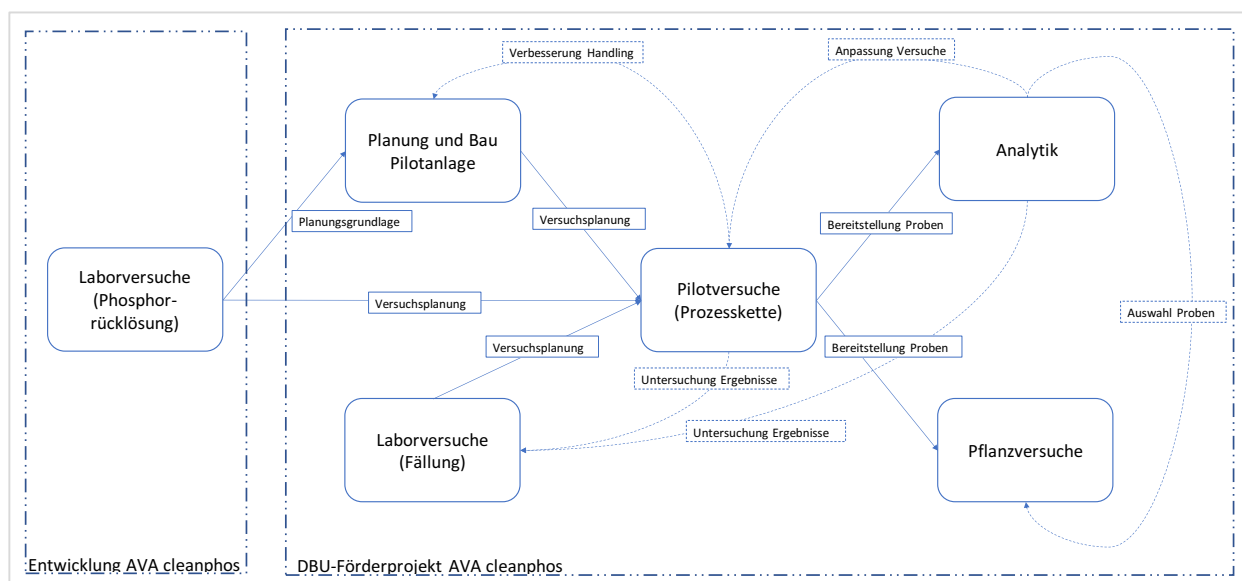


Abbildung 1: Vorgehen im Projekt



In Abbildung 1 werden grundsätzliche Abhängigkeiten als gerade durchgezogene Pfeile dargestellt, wodurch die logische Abfolge der Aufgaben verdeutlicht wird:

Auf Basis der im Vorfeld durchgeführten Laborversuche wird die Pilotanlage geplant und gebaut welche für die Pilotversuche benötigt wird. Die Planung der Pilotversuche wiederum basiert auf den bereits erwähnten Laborversuchen, sowie den Möglichkeiten der Pilotanlage und im Rahmen des Projekts durchgeführter Laborversuche zur Fällung des Phosphats. Die in den Pilotversuchen erzeugten Produkte wiederum werden in der Analytik untersucht und für die Pflanzversuche verwendet.

Die Rückwirkungen werden in Abbildung 1 als geschwungene gestrichelte Pfeile dargestellt.

Wie bereits erwähnt werden die Ergebnisse der Analytik verwendet um weitere Pilotversuche zu planen, aber auch um geeignete Proben für die Pflanzversuche zu bestimmen. Die Ergebnisse der Analytik sowie Beobachtungen aus den Pilotversuchen werden in weiteren Laborversuchen zur Fällung näher untersucht. Außerdem werden an der Anlage Umbau- oder Erweiterungsarbeiten auf Basis der im Pilotbetrieb gemachten Erfahrungen durchgeführt um die Handhabung zu verbessern.

## 2.2 Projektorganisation

Zu Beginn des Projekts wird ein Gantt-Diagramm erstellt, die Arbeitspakete definiert, sowie die Annahmen zur zeitlichen, technischen und personellen Verteilung auf die Arbeitspakete vorgenommen.

Zum Projektstart wird ein internes Kick-off-Meeting durchgeführt bei welchem das Vorgehen besprochen wird. Des Weiteren wird eine Medienmitteilung herausgegeben.

Nach Installation und ersten Tests mit der Pilotanlage wird ein weiteres Kick-off-Meeting mit den Projektpartnern veranstaltet, bei dem die Anlage und die ersten Erkenntnisse vorgestellt werden, sowie das gemeinsame Vorgehen besprochen wird.

Im weiteren Verlauf des Projekts werden Erkenntnisse und Ergebnisse den Projektpartnern in Form von Memos oder Excel-Tabellen bereitgestellt. Diese werde in Telefonkonferenzen besprochen und gemeinsam daraus das weitere Vorgehen, vornehmlich im Bereich Pilotversuche und Analytik, abgeleitet.

Zum Ende des Projekts werden von allen Teilnehmern Berichtsentwürfe zu dem von ihnen bearbeiteten Bereich verfasst und verteilt. In einer Abschlussklausur werden diese diskutiert und Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen gezogen. Außerdem wird der gemeinsame Abschlussbericht und das weitere Vorgehen besprochen sowie das Projekt und die Zusammenarbeit beurteilt.

## 2.3 Planung und Bau der Pilotanlage

Planung und Bau der Pilotanlage sind ein Kernziel des Projektes. Im Zuge der Entwicklung des AVA cleanphos Prozesses wurde die Phosphorrücklösung aus Klärschlamm-HTC-Kohle durch Säureaufschluss ausführlich in Laborversuchen untersucht und optimiert. Auf Basis der dabei gewonnenen Erkenntnisse wird ein Anlagenkonzept erarbeitet, die Anlage ausgelegt, geplant und anschließend gebaut. Ziel ist dabei, nicht nur den Säureaufschluss zu pilotieren, sondern mit der Ausrüstung zur Phosphatfällung auch eine Möglichkeit zur Vervollständigung der Prozesskette zu implementieren. Die Anlage soll gleichzeitig flexibel genug gestaltet sein um alternative Rückgewinnungsverfahren verschalten oder implementieren zu können.

### 2.3.1 Planungsgrundlage

Grundlage der Anlagenplanung ist die Entwicklung des AVA cleanphos Prozesses im Labormaßstab.

In Abwasser enthaltenes Phosphat wird im Zuge der Abwasserreinigung zu üblicherweise  $\sim 90\%$  im Klärschlamm festgelegt. Wird der entwässerte Klärschlamm ( $TR \sim 20 - 25\%$ ) bei  $T = 200 - 220\text{ °C}$  und  $p = 20 - 26\text{ bar}$  hydrothermal karbonisiert, wird die organische Struktur „aufgebrochen“ und „rekombiniert“. Dabei entstehen die HTC-Kohle-Partikel, die nach dem HTC-Prozess in wässriger Suspension vorliegen. Die anorganische Fraktion, zu der die Phosphate zählen, lagert sich dabei in und um die Partikeln an und verbleibt nach der Entwässerung nahezu vollständig in der festen Phase, der HTC-Kohle.

Durch Behandlung einer HTC-Kohle-Suspension mit konzentrierter Säure können bei  $pH < 2$  schwerlösliche Phosphatverbindungen gelöst und Phosphor als *ortho-Phosphat* in die wässrige Phase überführt werden. Nach Entwässerung der Suspension und spülen des Feststoffs liegen üblicherweise bis zu  $> 90\%$  des in der HTC-Kohle enthaltenen Phosphors als *ortho-Phosphat* in der flüssigen Phase vor. Mittels gängiger Verfahren, kann der Phosphor in verschiedenen Formen aus der flüssigen Phase zurückgewonnen werden. Im Sinne der Flexibilität legt sich die AVA GmbH nicht fest und evaluiert verschieden Methoden, welche für verschiedene Anwendungsgebiete unterschiedliche Produkte liefern.

Für die Pilotierung wird entschieden eine Fällung mit Calcium einzusetzen, da nur ein geringer apparativer Aufwand nötig ist und die Anlage gleichzeitig flexibel genutzt werden kann. So können beispielsweise Fällungen mit anderen Reagenzien durchgeführt oder die verwendeten Reaktoren als Vorlage- oder Pufferbehälter für angedockte Prozesse dienen.

#### 2.3.1.1 Vorgehensweise Säureaufschluss im Labor

In den Laborversuchen wurden verschiedene Parameter variiert und eine optimale Vorgehensweise bestimmt:

Durch Verdünnen der entwässerten HTC-Kohle und gründliches Mixen (Standmixer) wird eine HTC-Kohlesuspension mit einem Feststoffgehalt von  $TR = 20\%$  hergestellt.

Über eine Pipette wird  $H_2SO_4$ ,  $96\%$  zugegeben, bis sich  $pH \sim 1,5$  einstellt. Durch Reaktionen der Säure mit Bestandteilen der HTC-Kohle steigt der pH-Wert an.

Für eine Reaktionszeit von  $t = 30\text{ min}$  wird diskontinuierlich Säure nachdosiert um  $pH = 1,5 \pm 0,1$  zu halten. Der pH-Wert-Anstieg flacht mit zunehmender Reaktionszeit ab, so dass am Ende der Reaktionszeit  $pH = 1,5 = \text{const.}$  ist.

Anschließend wird die mit Säure behandelte HTC-Kohlesuspension mittels Wasserstrahlvakuumpumpe über einen Büchnertrichter mit Filtrationspapier separiert. Die flüssige Phase wird dabei in einer Saugflasche aufgefangen.

Die verbleibende feste Phase im Büchnertrichter wird gewaschen. Dazu wird ein Überstand von Wasser, welches mit  $H_2SO_4$ ,  $96\%$  auf  $pH = 1,5$  eingestellt wird, aufgegeben. Dieser wird mittels der Wasserstrahlvakuumpumpe durch den Filterkuchen ebenfalls in die Saugflasche filtriert.

**Tabelle 3: Parameter für den AVA cleanphos-Prozess**

Parameter	Einheit	üblich	sinnvoller Bereich		Auswirkung auf Prozess
			von	bis	
pH-Wert	-	1,5	1	2	höhere P-Ausbeute aber auch höherer Säureverbrauch bei niedrigerem pH-Wert; Optimum für spezifischen Säureverbrauch liegt um pH = 1,5
Reaktionszeit	min	30	20	60	höhere P-Ausbeute bei höherer Reaktionszeit; steigt aber nur geringfügig an wenn kein pH-Anstieg mehr registriert wird
Temperatur	°C	20	5	80	höhere P-Ausbeute bei höherer Temperatur; die exothermen Reaktionen des Mediums mit der Säure führen zu einer Erwärmung um bis zu 20 °C, bei höheren Temperaturen kann es dabei zu unkontrollierten lokalen Verpuffungen oder Sieden kommen, weshalb zu hohe Starttemperaturen vermieden werden sollten
TR-Gehalt	% (w/w)	20	10	30	niedrigere TR-Gehalte führen zu einer geringfügig höheren P-Ausbeute aber auch einem höheren Säureverbrauch; bei niedrigerem TR-Gehalt müssen deutlich höhere Volumina verarbeitet werden; bei hohen TR-Gehalten wird das Handling aufgrund der hohen Viskosität deutlich schwieriger
Säure	-	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 96 %	HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; alle hochkonzentriert		Die Auswahl der Säure hat teilweise große Auswirkungen auf die stattfindenden Reaktionen und damit auf die Ausbeute, Qualität und Zusammensetzung der Produkte, Handling und weitere Verfahrensschritte; nur die genannten Säuren erzielten eine zufriedenstellende P-Ausbeute, wobei HCl bereits deutlich abfällt; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> wurde hauptsächlich aus Kostengründen gewählt
saures Spülen, pH-Wert	-	1,5	1	2	Durch das saure Spülen des Filterkuchens kann die P-Ausbeute nochmals deutlich gesteigert werden, da die im Filterkuchen verbleibende Flüssigkeit hohe Phosphat-Konzentrationen enthält, des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass Phosphate wieder an die feste Phase adsorbieren; liegt der pH-Wert des Spülmediums zu hoch, kommt es zu einer Neutralisierung und die gelösten Phosphate fallen wieder aus und verbleiben somit in der festen Phase; optimalerweise sollte der pH-Wert des Spülmediums dem des Säureaufschlusses entsprechen

### 2.3.1.2 Ergebnisse der Laborversuche

Bei der beschriebenen Vorgehensweise ergibt sich üblicherweise eine Phosphorausbeute von > 90 % als Ortho-Phosphat in der flüssigen Phase bei einem Säurebedarf von  $\sim 6 \text{ gH}_2\text{SO}_4/\text{gP}_{\text{gelöst}}$  oder  $\sim 0,2 \text{ gH}_2\text{SO}_4/\text{gTR}_{\text{behandelt}}$ . Eine Zusammenstellung von Ergebnissen der Laborversuche können untenstehender Tabelle 3 entnommen werden. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Ergebnisse stark von der eingesetzten HTC-Kohle und dem für ihre Herstellung genutzten Klärschlamm abhängig sind. Die als üblich angegebenen Werte sind Erfahrungswerte und keine statistisch ermittelten Werte. Zusätzlich ist ein Bereich von in den Laborversuchen beobachteten Ergebnissen angegeben.

**Tabelle 4: Ergebnisse der Laborversuche**

Parameter	Einheit	üblich	Bereich		Bemerkung
			von	bis	
Säureverbrauch, P-spezifisch	$\text{g/gP}_{\text{gelöst}}$	$\sim 6$	5,4	8,8	bei Verwendung von $\text{H}_2\text{SO}_4$
Säureverbrauch, P-spezifisch	$\text{molH}^+/\text{molP}_{\text{gelöst}}$	3,4	2,1	4,7	bei Verwendung von verschiedenen Säuren; üblicher Wert bei $\text{H}_2\text{SO}_4$
Säureverbrauch, TR-spezifisch	$\text{g/gTR}_{\text{behandelt}}$	$\sim 0,2$	0,12	0,33	bei Verwendung von $\text{H}_2\text{SO}_4$
P-Ausbeute	% (w/w)	> 90	65	98	niedrigere Werte als üblich bei Verwendung von Bio-P-Klärschlamm oder HCl
c ( $\text{PO}_4\text{-P}$ )	g/l	$\sim 8$	5,6	10,5	bei Spülen des Filterkuchens, in der vereinigten flüssigen Phase
c( $\text{P}_{\text{ges}}$ ) <sub>BK</sub>	%TR (w/w)	$\sim 3$	2	6	in der verwendeten HTC-Kohle
c( $\text{P}_{\text{ges}}$ ) <sub>-PBK</sub>	%TR (w/w)	< 1	0,3	1,1	in der verbleibenden phosphorreduzierten festen Phase
Masseverlust	%TR (w/w)	$\sim 15$	11	24	Der Masseverlust ergibt sich hauptsächlich durch das Auflösen von Anorganik im sauren Milieu, darauf ist auch die Brennwerthöhung zurückzuführen; die Zahlen gelten bei der Verwendung von Schwefelsäure; da hierbei Sulfationen der Säure mit in der HTC-Kohle enthaltenem Calcium selbst im Säuren schwerlösliches $\text{CaSO}_4$ bilden, fällt der Verlust an Anorganik (und damit der Gesamtmasseverlust und die Brennwerthöhung) deutlich geringer aus, als bei Verwendung anderer Säuren
a <sub>TR<sub>BK</sub></sub>	%TR (w/w)	$\sim 50$	45	60	
a <sub>TR<sub>-PBK</sub></sub>	%TR (w/w)	$\sim 45$	40	55	
Verlust Anorganik	%TR (w/w)	$\sim 25$	15	35	
Verlust Organik	%TR (w/w)	$\sim 10$	0	14	
Brennwert <sub>BK</sub>	MJ/kgTR	$\sim 13$	10	16	
Brennwert <sub>-PBK</sub>	MJ/kgTR	$\sim 14$	12	18	
Zuahme Brennwert	%	$\sim 12$	9	18	

### 2.3.1.3 Massenbilanz und Prozessschema

Auf Basis der in den Laborversuchen gemachten Erfahrungen und den Ergebnissen wird eine Massenbilanz, sowie ein Prozessschema erarbeitet, welches für die Planung und Auslegung der Anlage genutzt wird. Als Bemessungsgrundlage für die Masseflüsse dient dabei die üblicherweise in der HTC-Pilotanlage K3 in einem Durchgang („Batch“) verarbeitete Menge. Die Anlage soll aber gleichzeitig die Möglichkeit bieten eine Teilmenge der in der HTC-Demonstrationsanlage im industriellen Maßstab *HTC-0* erzeugten Menge zu verarbeiten.

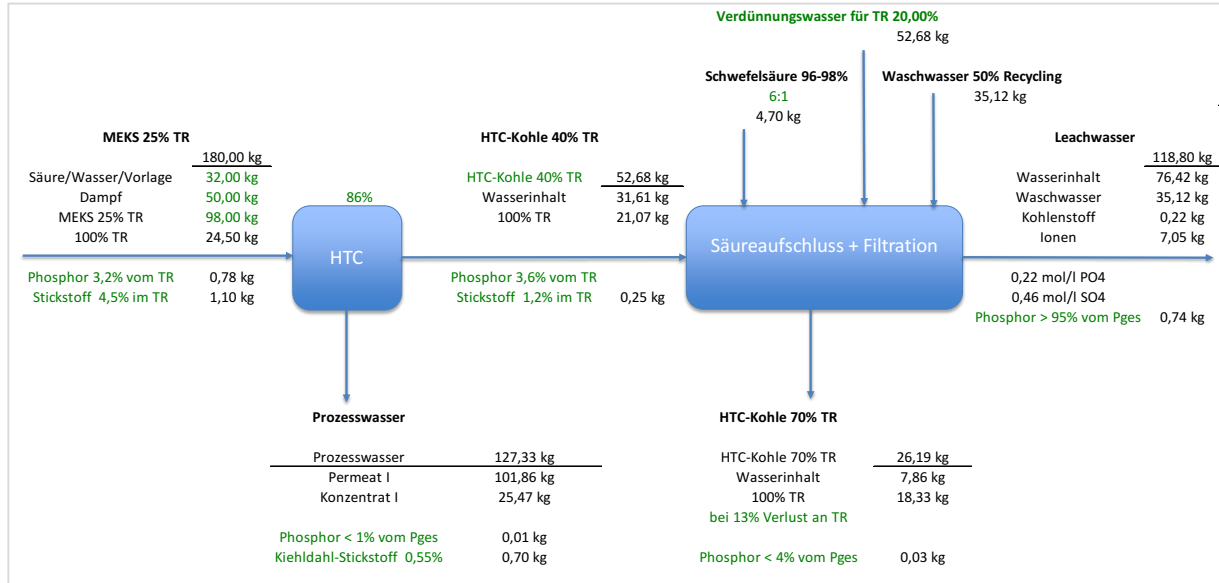


Abbildung 2: Masseflüsse HTC und AVA-cleanphos für die Pilotanlage

Ausgehend von den zu erwartenden Masseflüssen und der Annahme, dass in einer Fällung mittels Calcium neben den vorhandenen Phosphat- auch die enthaltenen Sulfationen quantitativ gefällt werden, können die Masseflüsse für die Fällung berechnet werden. Da bei  $pH = 5 - 8$  gefällt werden soll, wird *Calciumhydroxid* als Reagens bestimmt. Die Darstellung der Masseflüsse wird entsprechend um die Calciumfällung erweitert.

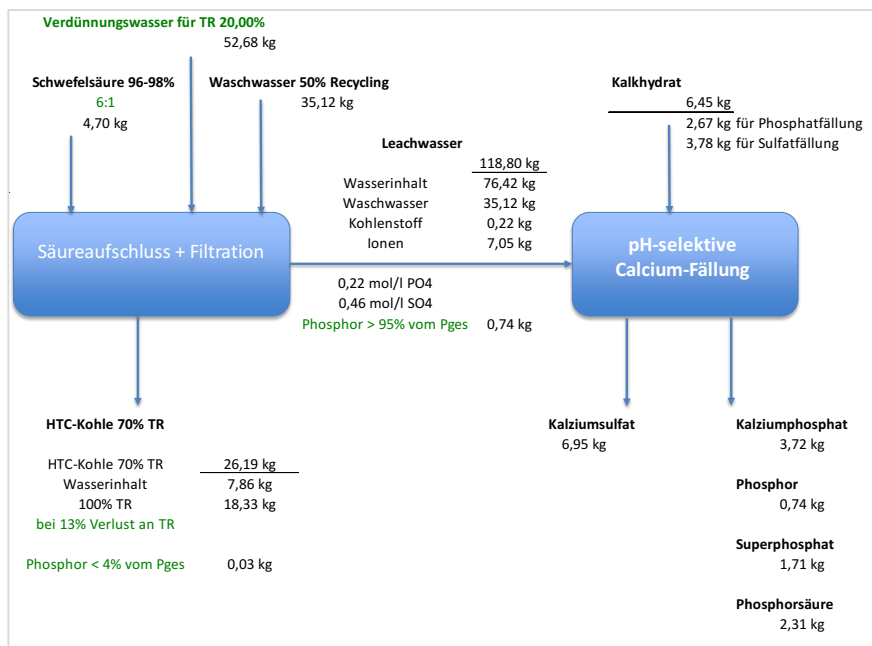


Abbildung 3: Masseflüsse AVA cleanphos mit Calciumfällung für die Pilotanlage

### 2.3.2 Basic Engineering

Auf Basis der auszuführenden Operationen wird ein Prozessschema inklusive der benötigten Komponenten erstellt. Komponenten, die üblicherweise lange Lieferzeiten haben („Langläufer“), wie Behälter, Pumpen und Filter, werden identifiziert und es wird bereits in der Planungsphase nach entsprechenden Lieferanten gesucht.

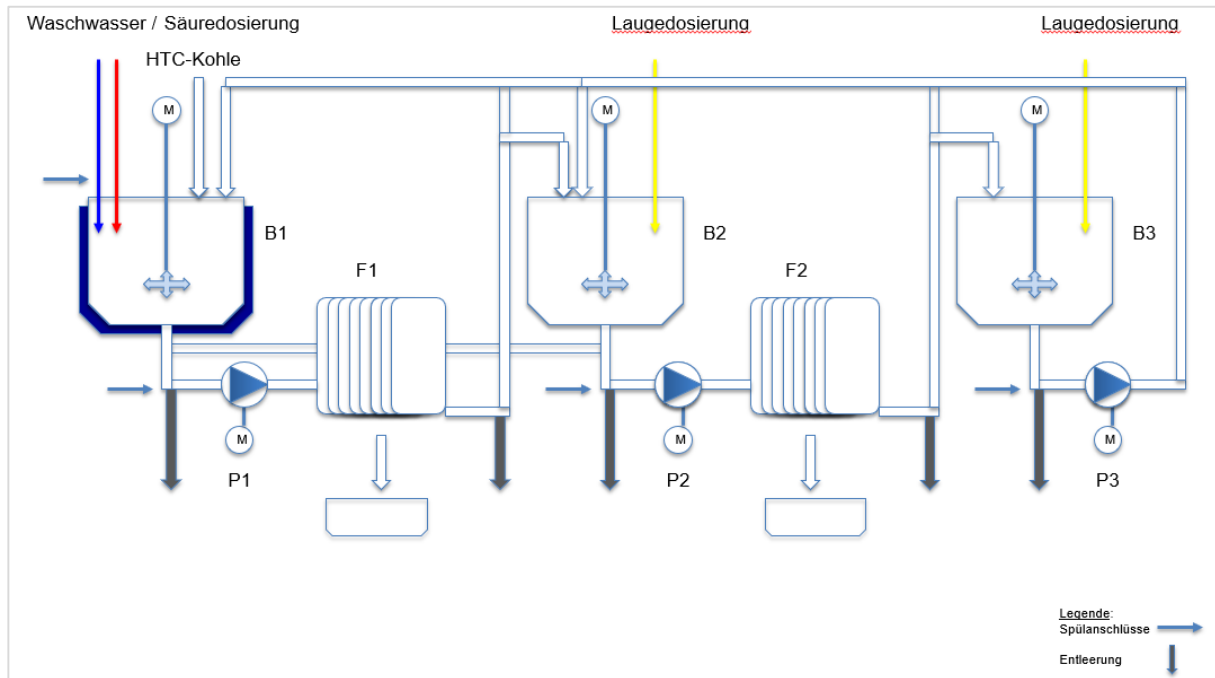


Abbildung 4: Animiertes Prozessschema AVA cleanphos Pilotanlage

Zudem wird eine Risikoanalyse durchgeführt und ein Anforderungsprofil für das Handling der Anlage, die verwendeten Komponenten sowie Mess- und Regeltechnik erstellt.

#### Anforderungsprofil für die Pilotanlage

- Reaktor für den Säureaufschluss
  - Auflösen von HTC-Kohle, mit  $TR = 40 \%$
  - Zugabe von Säure und Lauge für die pH-Regulierung
  - Zugabe von Wasser
  - Rührwerk für Homogenisierung
  - Doppelwandig zum Heizen oder Kühlen
  - Chemikalienbeständig (Säuren und Basen)
  - pH-Wert-, Temperatur- und Füllstandsmessung
- Reaktor für die Fällung
  - Zugabe von Kalkmilch, Lauge und Säure
  - Rührwerk für Homogenisierung
  - Chemikalienbeständig
  - pH-Wert-, Temperatur- und Füllstandsmessung
- Filtratbehälter
  - Zugabe von Kalkmilch, Lauge und Säure
  - Rührwerk für Homogenisierung
  - Chemikalienbeständig
  - pH-Wert-, Temperatur- und Füllstandsmessung
- Vorlagebehälter für Kalkmilch
  - Rührwerk
  - Zugabe von Wasser
- Chemikalienkabinett
- Pumpen für Chemikaliendosierung
- Membrankammerfilterpresse für phosphorreduzierte HTC-Kohle

- Beschickungspumpe
- Filtratpumpe
- Nachpresseinrichtung
- Membrankammerfilterpresse für Fällungsprodukte
  - Beschickungspumpe
  - Filtratpumpe
  - Nachpresseinrichtung
- WHG—Konforme Auffangwannen für alle Komponenten
- Chemikalienbeständigkeit (Säuren und Laugen) aller Komponenten
- Flexible Verbindung aller Apparate mit Schläuchen und Camlock-Kupplungen

Davon ausgehend wird das Prozessschema verfeinert und ein R&I-Schema entworfen.

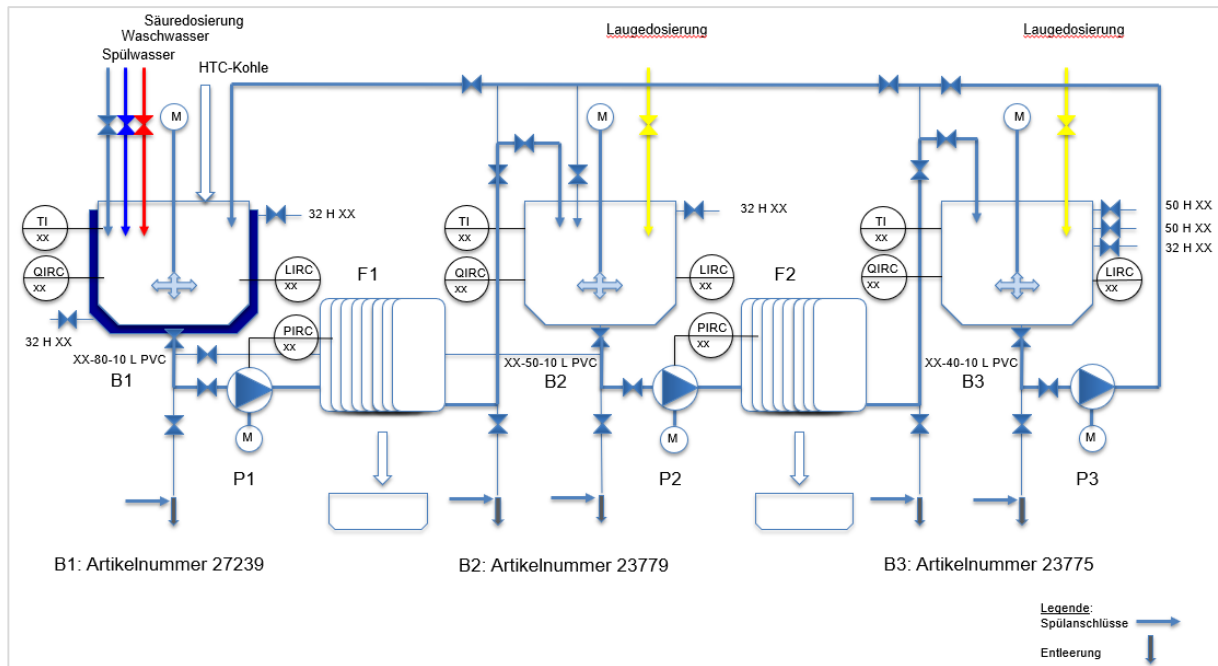


Abbildung 5: R&I-Schema der AVA cleanphos Pilotanlage

Es wird entschieden die Anlage für den einfachen Transport zu containerisieren und ein entsprechender Aufstellungsentwurf erstellt.

Anmerkung: Die Abbildungen 4 und 5 wurden im Laufe des Projekts überarbeitet. Der ursprüngliche Entwurf sah nur zwei Behälter vor, Abbildung 6 wurde jedoch nicht mehr überarbeitet, da die Idee der Containerisierung verworfen wurde.

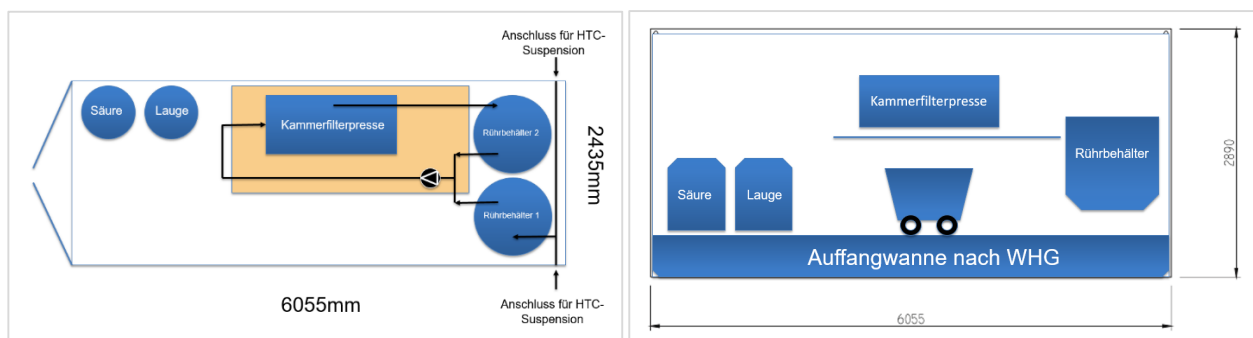


Abbildung 6: Aufstellungsentwurf im Container, Draufsicht und Seitenansicht

### 2.3.3 Recherche Langläufer

Aus Kosten- und Zeitgründen wird entschieden beim Bau der Anlage möglichst auf Gebraucht Komponenten zurückzugreifen. Im Zuge der Recherche in diese Richtung kommt der Kontakt zur *Tipp International Verfahrens- und Umwelttechnik GmbH* in Warburg zustande.

Nach ersten Gesprächen wird eine Zusammenarbeit entschieden und beschlossen, die Pilotanlage komplett von der Tipp GmbH fertigen zu lassen.

### 2.3.4 Detail Engineering, Beschaffung und Bau der Anlage

Detailplanung, Beschaffung der Komponenten und Fertigung der Anlage werden durch die Tipp GmbH in engem Kontakt und in Rücksprache mit der AVA GmbH geleistet.

Für den Bau der Anlage kommen nach Möglichkeit Gebraucht Komponenten aus dem Bestand der Tipp GmbH zum Einsatz. Die Detailplanung der Anlage richtet sich daher, neben den von der AVA GmbH festgelegten Anforderungen, auch nach dem verfügbaren Material.

Auf Anraten der Tipp GmbH wird entschieden, die Idee der Containerisierung aus Platzgründen zu verwerfen. Stattdessen wird ein modulares Konzept erarbeitet das ebenfalls eine einfache Transportmöglichkeit, aber zudem flexiblere Aufstellungs- und Einsatzmöglichkeiten bietet.

#### 2.3.4.1 Werksabnahme

Am 20.04.2016 erfolgt die Werksabnahme der Anlage am Standort der Tipp GmbH in Warburg durch die AVA GmbH. Dabei erfolgt auch eine Einweisung in die Anlage, die Übergabe der Betriebsanleitung, sowie einige kleinere Tests. Außerdem werden noch einige kleinere Änderungen besprochen.

Im Folgenden wird die komplette Agenda der Abnahme dargestellt:

1. Einleitung und Übergabe einer Arbeitsversion der Betriebsanleitung
2. Allgemeine Gefahren im Umgang mit derartigen Anlagen
3. Personenkreis, der zur Bedienung ausgebildet sein muss
4. Übersicht über die Gesamtanlage und deren verfahrenstechnische Verwendung
5. Erforderliche Medien zum Betrieb
6. Modularer Aufbau der Anlage und die Verbindung der Module untereinander
7. Übersicht über die an den einzelnen Modulen verbauten Hauptkomponenten und deren Eigenschaften sowie Hinweise auf den bestimmungsgemäßen Gebrauch
8. Hinweise zu den eingesetzten Materialien und deren chemischen Beständigkeit zum bestimmungsgemäßen Gebrauch
9. Hinweise zum Abladen und Aufstellen der Anlage an einem geeigneten Ort
10. Hinweise zum Standortwechsel
11. Maßnahmen zur Wiederinbetriebnahme nach einem Standortwechsel und zur Erstinbetriebnahme
12. Montagemaßnahme zur Erstinbetriebnahme
13. Komponenten und deren Zweck und Bedienung der Module im Einzelnen (Behälter, Rührwerke, Pumpen etc.)
14. Bedienelemente am Schaltschrank und an den einzelnen Modulen und deren mögliche Auswirkungen
15. Medien zur Erstinbetriebnahme



16. Einstellung und Kalibrierung der Einzelkomponenten pH-Wert und Niveaumessung
17. Schutzausrüstung
18. Einzusetzende Chemikalien und der Gefährlichkeit
19. Druck- und Leckageprüfung mit Wasser
20. Verfahrenstechnische Zusammenhänge
21. Mess- und Regeltechnik im Zusammenhang mit der Steuerung
22. Sicherheitsschaltungen und deren Auswirkungen auf den Betrieb
23. Bedienung der Anlage im Handbetrieb
24. Bedienung der Anlage im Automatikbetrieb
25. Entnahme von Reststoffen und Restentleerungen
26. Überblick über die zusätzliche Bedienungsmöglichkeiten
27. Protokollierung der Nacharbeiten und Mängel
28. Abzeichnungen des Einweisungs- und Abnahmeprotokolls

#### 2.3.4.2 Anlieferung und Installation

Am 29.04.2016 wird die Anlage am ehemaligen Standort der AVA GmbH in Karlsruhe angeliefert und durch die AVA GmbH entladen und anschließend positioniert. Alle für den Transport gelösten Verbindungen und demontierten Komponenten und Kabel werden wieder montiert

Des Weiteren werden die benötigten Versorgungsleitungen (Strom, Wasser, Druckluft) verlegt und nach Installation der Anlage, wie vorgesehen, verbunden.



**Abbildung 7: Hauptmodule und Filtermodule bei Anlieferung und positioniertes Hauptmodul**



Abbildung 8: Positioniertes Hauptmodul

#### 2.3.4.3 Überarbeitung der Anlage

Auf Basis der während der Inbetriebnahme und den Pilotversuchen gemachten Erfahrungen werden von der AVA-GmbH einige kleinere Änderungen, Umbauten und Ergänzungen an der Anlage geplant und ausgeführt.

### 2.4 Versuchsbetrieb

Der Versuchsbetrieb bildet das zweite Kernstück des Projekts und umfasst neben Inbetriebnahme der Pilotanlage und Pilotversuchen zum Säureaufschluss und der Fällung auch die Herstellung geeigneter HTC-Kohle sowie Laborversuche zur Phosphorrückgewinnung.

#### 2.4.1 Laborversuche

Im Rahmen des Projekts werden einige ergänzende Laborversuche durchgeführt. Im Mittelpunkt steht dabei die Fällung von Phosphor aus der Aufschlusslösung. So wird die grundlegende Vorgehensweise getestet, aber auch ergänzende Versuche zu den in den Pilotversuchen gemachten Beobachtungen durchgeführt. Es werden aber auch Versuche zur Gegenionenentfrachtung mittels Ionentauscher durchgeführt, da diese Möglichkeit zu Beginn des Projekts intern ebenfalls diskutiert wird. Außerdem werden vergleichende Laborversuche zum Aufschluss mit verschiedenen Säuren durchgeführt.

#### 2.4.2 Inbetriebnahme

Für die Inbetriebnahme der Anlage wird zunächst die nötige Versorgung wie Druckluft (10 bar), Stadtwasser (6 bar) und Strom (16 A) hergestellt.

Zur Überprüfung der Dichtigkeit der Anlage wird ein Drucktest mit Wasser durchgeführt. Hierfür werden alle Rohrleitungen mit dem maximalen Druck der einzelnen Pumpen beaufschlagt und alle Behälter befüllt.

Nach dem Dichtigkeitstest können die Rührer der einzelnen Behälter einem Funktionstest unterzogen werden. Dafür werden alle Rührwerke einzeln angesteuert und verschiedene Leistungen vorgegeben, sowie die Not-Aus-Schalter getestet.

Anschließend wird der *Behälter 1* mit einer Wasservorlage von etwa  $V = 300\text{ L}$  befüllt. Die Vorlage wird zum Testen der Beschickung der Kammerfilterpressen sowie der Rückspüleinrichtungen der Ablaufleitungen an den Behältern 1 bis 3 genutzt.

Die pH-Sonden und Füllstandsregler werden gemäß Bedienungsanleitung kalibriert und validiert. Da die Füllstandsregler einen Prozentwert ausgeben, wird eine Tabelle für die einfache Bestimmung des Füllvolumens erstellt. Außerdem werden alle Pumpen mit Wasser „ausgelitert“, um ein Gefühl für die Fördermenge bei Standardeinstellungen zu bekommen.

#### 2.4.2.1 Inbetriebnahme kalt

Nachdem die grundlegende Funktion der Anlage sichergestellt ist, wird ein Versuchsablauf ohne Verwendung von Reagenzien (HTC-Kohle, Säure, Kalkmilch) simuliert.

Um den entsprechenden TR-Gehalt im Aufschlussreaktor einzustellen und so auch die Funktionsfähigkeit der Kammerfilterpressen und der Rührwerke, insbesondere des Dissolver-Rührwerks im Aufschlussbehälter, bei viskosem Medium testen zu können, wird *Cellulose-Filterhilfsmittel* eingesetzt. Dazu wird in den Aufschlussbehälter eine Wasservorlage von  $V = 120\text{ L}$  gegeben und mit der entsprechenden Menge,  $m = 30\text{ kg}$ , Filterhilfsmittel versetzt. Da dieses jedoch stark quillt, muss auf insgesamt  $V = 300\text{ L}$  Füllvolumen verdünnt werden. Damit liegt zwar nur ein TR-Gehalt von  $TR = 10\%$  vor, es kann jedoch von einer ähnlichen Viskosität wie bei der Verwendung von HTC-Suspension mit  $TR = 20\%$  ausgegangen werden.

Das so erstellte Gemisch wird mittels des Dissolver-Rührwerks homogenisiert und anschließend Wasser, sowohl über die Säureleitung als auch über die Laugeleitung mit der entsprechenden Pumpe, zugegeben. Dies ist für die Funktion zwar nicht notwendig, aber um gleichzeitig ein Gefühl für das Vorgehen zu bekommen, wird es dennoch durchgeführt.

Nach dem Homogenisieren des Gemischs und simulierter Chemikalienzugabe werden die beiden Kammerfilterpressen beschickt und das Gemisch separiert. Das Filtrat wird dabei in die beiden dafür vorgesehenen Behälter gepumpt. In diesen wird dann die Zugabe von Kalkmilch mit Wasser simuliert und die Rührwerke getestet. Anschließend an die Beschickung wird Nachpressluftdruck ( $p = 10\text{ bar}$ ) angelegt bis kein Filtrat mehr nachtropft und anschließend die Filterkuchen und Filtratkanäle ausgeblasen.

Für einen weiteren Inbetriebnahme-Test der Kammerfilterpressen wird HTC-Suspension, welche mit der HTC-Pilotanlage *K3* erzeugt wurde und bereits am Standort vorhanden ist, verwendet. Die Kammerfilterpressen werden dabei aus einem 220 Liter Stahlfass beschickt in dem die HTC-Suspension gelagert wird. Vor der Beschickung wird die Suspension homogenisiert. Das Filtrat wird in ein weiteres 220 Liter Stahlfass abgeführt. Nach der Beschickung wird Nachpressluftdruck ( $p = 10\text{ bar}$ ) angelegt bis kein Filtrat mehr nachtropft und anschließend die Filterkuchen und Filtratkanäle ausgeblasen.

#### 2.4.2.2 Inbetriebnahme heiß

Für die „heiße“ Inbetriebnahme, also mit Verwendung aller vorgesehenen Medien und Reagenzien, kommt eine Teilmenge Klärschlamm-HTC-Kohle, die in der industriellen Demo-HTC-Anlage *HTC-0* erzeugt wurde und bereits am Standort vorhanden ist, zum Einsatz. Als Säure für den Aufschluss kommt technische Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 96 %) zum Einsatz. Die Fällung im Filtrat der ersten Separation (der -P-HTC-Kohle) erfolgt mit Kalkmilch ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 20 %).

Insgesamt werden zwei Versuche durchgeführt um Sicherheit im Umgang mit der Anlage zu gewinnen und sie ausgiebig unter Realbedingungen zu testen. Für den ersten Versuch werden Filterkuchen aus der MKFP der *HTC-0* verwendet. Es handelt sich dabei um Bruchstücke mit Kantenlängen zwischen *50 mm* und *200 mm*. Da dies zu Schwierigkeiten führt (Verblockung der Auslassleitung *B3*) werden für den zweiten Versuch auf eine maximale Kantenlänge von *20 mm* gemahlene Filterkuchen verwendet. Ansonsten werden die Versuche gleich ausgeführt. Ziel der Versuche ist es, die Vorgehensweise an der Anlage zu erarbeiten. Daher werden keine Analysen durchgeführt, lediglich die Beobachtungen notiert und entsprechende Schlussfolgerungen gezogen.

### 2.4.3 Pilotversuche

Ziel der Pilotversuche ist es, das im Labor etablierte Verfahren technisch umzusetzen und im Pilotmaßstab genauer zu untersuchen und zu optimieren. Dafür werden verschiedene in der HTC verarbeitete Klärschlämme, sowie verschiedene Vorgehensweisen getestet.

Des Weiteren soll die Rückgewinnung des nach dem Säureaufschluss gelösten Phosphats durch Fällung mit Calcium untersucht werden. Hierfür werden verschiedene Vorgehensweisen getestet und optimiert.

Zu diesen Zwecken werden verschiedene Versuchsreihen durchgeführt und die erzeugten Produkte analytisch (AP9) untersucht und anhand der Ergebnisse ausgewertet. Diese Auswertung fließt dann in das Design weiterer Versuche ein.

#### 2.4.3.1 Säureaufschluss

Auf Basis der Laborversuche und der Erfahrung in der Inbetriebnahmephase wird das in der folgenden Tabelle dargestellte Vorgehen bestimmt.

**Tabelle 5: Vorgehen Säureaufschluss**

Schritt	Nr.	Beschreibung
Aufschluss	1	HTC-Kohle in Wasser homogenisieren
	2	Unter Rühren Säure zugeben bis pH erreicht
	3	Für Reaktionszeit unter Rühren durch Zugabe von Säure pH halten
Separation	4	Beschickung
	5	Nachpressdruck anlegen
	6	Filterkuchen spülen
	7	Filterkuchen und anschließend Filtratkanäle ausblasen
	8	Filterkuchen entnehmen
	9	Schritte wiederholen bis Vorlagebehälter leer

In fünf Versuchsreihen werden verschiedene HTC-Kohlen und verschiedene Säuren getestet. Die verwendeten Stoffe und Reaktionsparameter sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.



**Tabelle 6: Parameter für die durchgeführten Aufschlussversuche**

Parameter	Versuchsreihe				
	I	II	III	IV	V
HTC-Kohle	Bio-P	Bio-P	Chem-P	Chem-P	Chem-P
TR-Gehalt HTC-Kohle / %	52	52	53	53	37
P-Gehalt HTC-Kohle / %TR	3,2	3,8	5,6	5,6	(ca. 5)
m HTC-Kohle / kg	115	115	113	113	162
Gesamtmenge Säureaufschluss / kg	300	300	300	300	300
Säure	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 96 %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 96 %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 96 %	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 96 %
pH-Wert	1,4	1,4	1,5	1,3	1,5
Temperatur	20	20	25	25	10
Reaktionszeit / min	45	45	30	60	30

Es werden grundsätzlich drei Parallelversuche je Versuchsreihe durchgeführt. In Versuchsreihe V werden aus betrieblichen Gründen nur zwei Parallelversuche durchgeführt.

#### 2.4.3.1 Fällung

Das Vorgehen für die Fällung wird zwischen den einzelnen Parallelversuchen auf Basis der Erkenntnisse der gewonnenen Erkenntnisse leicht variiert. Grundlegend wird die untenstehende Vorgehensweise bestimmt.

**Tabelle 7: Vorgehen einstufige Fällung**

Schritt	Nr.	Beschreibung
Fällung	10	Ca(OH) <sub>2</sub> , 20 % Zugabe unter Rühren
	11	Reaktionszeit unter sanftem Rühren
Separation	12	Beschickung
	13	Nachpressdruck anlegen
	14	Filterkuchen und anschließend Filtratkanäle ausblasen
	15	Filterkuchen entnehmen
Ende	16	Anlage entleeren und reinigen

Im Zuge des Projekts wird neben der einstufigen eine zweistufige Fällung entwickelt, wodurch eine bessere Produktqualität erzielt werden soll. Die etablierte Vorgehensweise ist der folgenden Tabelle dargestellt.

**Tabelle 8: Vorgehen bei der sequentiellen Fällung**

Schritt	Nr.	Beschreibung
Fällung I	10	NaOH, 50 % Zugabe bis pH unter Rühren
	12	Reaktionszeit unter sanftem Rühren
Separation I	12	Beschickung
	13	Nachpressdruck anlegen
	14	Filterkuchen und anschließend Filtratkanäle ausblasen
	15	Filterkuchen entnehmen
Fällung II	16	Ca(OH) <sub>2</sub> , 20 % Zugabe unter Rühren
	17	Reaktionszeit t untersanftem Rühren
Separation II	18	Beschickung
	19	Nachpressdruck anlegen
	20	Filterkuchen und anschließend Filtratkanäle ausblasen
	21	Filterkuchen entnehmen
Ende	22	Anlage entleeren und reinigen

Die Versuchsparameter können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden.

**Tabelle 9: Versuchsparameter einstufige Fällung**

Parameter	pH-Wert	Reaktionszeit	Anmerkung
Versuch	Fällung	Fällung / min	
VI-1	5	60	
VI-2	5	5	
VI-3	5	60	
VII-1	8	60	Zugabe von NaOH
VII-2	10	60	Zugabe von NaOH
VII-3	12	60	Zugabe von NaOH
VIV-1	5	5	

Tabelle 10: Versuchsparameter sequentielle Fällung

Parameter Versuch	Fällung I			Fällung II		
	pH-Wert Fällung	Reaktionszeit Fällung / min	Anmerkung	pH-Wert Fällung	t Fällung / min	Anmerkung
VIII-1	11	60		12	60	
VIII-2	12	60		13	60	
VIII-3	12	30		12	5	
VIV-2	12	30		13	60	
VIV-3	12	30		13	60	
VV-1	13	5		10	30	Zugabe von H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
VV-2	14	5		10	5	Zugabe von H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

#### 2.4.4 Produktion von HTC-Kohle

Neben den im AVA cleanphos Verfahren eingestellten Parametern spielt für die erzielten Ergebnisse auch die Zusammensetzung der eingesetzten HTC-Kohle (und damit der für die HTC verwendete Klärschlamm) eine Rolle. Die Vermutung, dass die HTC-Prozessführung ebenfalls einen Einfluss hat liegt nahe, konkrete Zusammenhänge sind aber nicht bekannt.

Eine dahingehende Untersuchung ist nicht Bestandteil des Projekts, es ist allerdings geplant mehrere HTC-Versuche, sowohl an der Anlage K3 im halbtechnischen Maßstab, als auch an der Versuchsanlage im technischen Maßstab HTC-0, für die Produktion von Klärschlamm-HTC-Kohle für die Versuche sowie die Abbildung der kompletten Prozesskette durchzuführen.

Entgegen dieser Planung werden aus Zeit und Kapazitätsgründen nur Versuche für die Kohleproduktion an der HTC-0 durchgeführt (keiner an der K3). Da die üblicherweise mit dem vorhandenen System (Membrankammerfilterpresse) erzeugten Filterkuchen (-bruchstücke) sich in der AVA cleanphos Pilotanlage nicht ausreichend dispergieren lassen, werden mehrere Chargen Klärschlamm-HTC-Kohle ausgewählt und bei einem externen Dienstleister auf eine maximale Partikelgröße von 2 mm gemahlen.

Es besteht allerdings die Vermutung, dass diese gemahlene HTC-Kohle ebenfalls nicht ausreichend dispergiert wird und Abweichungen in der P-Ausbeute gegenüber den Laborversuchen darauf zurückzuführen sind. Für eine industrielle Umsetzung der Prozesskette ist geplant, die im Kernprozess erzeugte HTC-Suspension bei Verwendung für den AVA cleanphos-Prozess nur auf einen geringeren TR-Gehalt von  $TR \approx 30\%$  zu entwässern. Bei Verwendung einer Membrankammerfilterpresse, wie sie im Downstream der HTC-0 installiert ist, werden leicht Werte von  $TR > 50\%$  und üblicherweise Werte von  $TR > 60\%$  bis  $TR > 70\%$  erreicht.

Um sich diesen Werten anzunähern und eine damit besser dispergierbare HTC-Kohle für die AVA cleanphos Pilotversuche zu erzeugen, wird ein HTC-0-Versuch durchgeführt, bei dem der Fokus auf Erzeugung einer feuchten Kohle liegt. Hierfür wird Klärschlamm gemäß der hierfür üblichen Prozessführung in der HTC-0 verarbeitet. Die Hauptparameter liegen dabei bei einer Reaktionstemperatur von  $T = 210\text{ °C}$  einem Druck von  $p = 24\text{ bar}$  und einer Reaktionszeit von  $t = 5\text{ h}$ .

Nach Abkühlen der HTC-Suspension wird diese über eine Membrankammerfilterpresse entwässert. Um einen niedrigeren TR-Gehalt zu erzielen (also eigentlich schlechte Ergebnisse), werden die üblichen Betriebsparameter abgeändert. So wird mit geringeren Drücken und für kürzere Zeiten

operiert. Auf das „Nachpressen“ wird vollständig verzichtet, so dass nach einigen Versuchen eine ausreichend feuchte Kohle erzeugt werden kann.

## 2.5 Analytik

Das Themengebiet Analytik ist für die Auswertung der Versuche unverzichtbar und hat somit auch eine sehr große Relevanz für das Projekt. Das Thema wird innerhalb des Projekts auf verschiedenen Ebenen und von verschiedenen Seiten behandelt.

Die Analytik innerhalb des Projekts wird federführend von dem Fraunhofer ISC betreut. Insbesondere die Phasenanalytik der erzeugten (festen) Phosphorprodukte/Rückgewinnungsprodukte inklusive Bestimmung der konkret enthaltenen Verbindungen bildet hier das Kernstück.

Zusätzlich wird von der AVA GmbH üblicherweise im Rahmen der Qualitätssicherung und Forschungs- und Entwicklungstätigkeit extern beim Institut Fresenius vergebene Analytik durchgeführt.

Außerdem werden einige Analysen der flüssigen Phasen mittels photometrischer Testkits im hauseigenen Labor durchgeführt. Diese Ergebnisse dienen dazu eine schnelle Einschätzung abgeben zu können und sollen hier nicht weiter besprochen werden.

### 2.5.1 Externe Analytik

Die AVA GmbH lässt im üblichen Produktions- sowie Forschungs- und Entwicklungsbetrieb regelmäßig extern Analysen nach einem intern erarbeiteten Standard durchführen. Diese Ergebnisse werden zur Erstellung von Stoffbilanzen, der Prozessvalidierung und zur Qualitätssicherung genutzt. Aufgrund der Vergleichbarkeit und zur Entlastung (des Budgets) der Projektpartner werden diese Analysen auch im Rahmen des Projekts durchgeführt.

**Tabelle 11: Standardanalysen, Feststoffe**

Parameter	Einheit	BG	Methode
Trockensubstanz	Masse-% ar	0,1	DIN EN 14774-1
Asche (550°C)	Masse-% d	0,1	DIN EN 14775
Asche (815°C)	Masse-% d	0,1	DIN 51719
Brennwert Ho, v	MJ/kg ar	0,5	DIN EN 14918
Brennwert Ho, v	MJ/kg d	0,5	DIN EN 14918
Heizwert Hu, p	MJ/kg ar	0,5	DIN EN 14918
Heizwert Hu, p	MJ/kg d	0,5	DIN EN 14918
Kohlenstoff	Masse-% ar	0,1	DIN CEN/TS 15104
Wasserstoff	Masse-% ar	0,1	DIN CEN/TS 15104
Stickstoff	Masse-% ar	0,1	DIN CEN/TS 15104
Schwefel	Masse-% ar	0,01	DIN EN 15289
Sauerstoff	Masse-% ar	--	DIN EN 15296
Kohlenstoff	Masse-% d	0,1	DIN CEN/TS 15104
Wasserstoff	Masse-% d	0,1	DIN CEN/TS 15104
Stickstoff	Masse-% d	0,1	DIN CEN/TS 15104
Schwefel	Masse-% d	0,01	DIN EN 15289
Sauerstoff	Masse-% d	--	DIN EN 15296
Chlor	Masse-% ar	0,01	DIN EN 15289
Chlor	Masse-% d	0,01	DIN EN 15289
Phosphor	Masse-% d	0,001	DIN EN 15290
Kalium	mg/kg d	50	DIN EN 15290
Natrium	mg/kg d	50	DIN EN 15290
Magnesium	mg/kg d	20	DIN EN 15290
Calcium	mg/kg d	100	DIN EN 15290
Eisen	mg/kg d	10	DIN EN 15290



Aluminium	mg/kg d	100	DIN EN 15290
Silizium	mg/kg d	100	DIN EN 15290
Molybdän	mg/kg d	5	DIN EN 15297
Thallium	mg/kg d	0,4-0,5	DIN EN ISO 11885
Vanadium	mg/kg d	1	DIN EN 15297
Zinn	mg/kg d	10	DIN EN ISO 11885
Quecksilber	mg/kg d	0,05	DIN EN 15297
Blei	mg/kg d	3	DIN EN 15297
Cadmium	mg/kg d	0,3	DIN EN 15297
Chrom	mg/kg d	1	DIN EN 15297
Kupfer	mg/kg d	1	DIN EN 15297
Nickel	mg/kg d	1	DIN EN 15297
Zink	mg/kg d	2	DIN EN 15297

**Tabelle 12: Standardanalysen, Flüssigkeiten**

Parameter	Einheit	BG	Methode
Trockensubstanz	Masse-% ar	0,1	DIN ISO 11465
Asche (550°C)	Masse % ar	--	DIN 38414-3
Asche (550°C)	mg/kg ar	--	DIN 38414-3
Asche (550°C)	Masse % d	0,1	DIN 38414-3
Wasserdampf­flüchtige organische Säuren, berechnet als Essigsäure	mg/kg	10	DIN 38414-19
DOC	mg/l	0,5	DIN EN 1484
TOC	mg/l	0,5	DIN EN 1484
TIC	mg/l	400	DIN EN 1484
Chlorid	mg/l	0,5	DIN EN ISO 10304-1
Sulfat	mg/l	4	DIN EN ISO 10304-1
Nitrat	mg/l	2	DIN EN ISO 10304-1
Ammonium	mg/l	0,16	DIN EN ISO 11732
Ammonium-N	mg/l	0,16	DIN EN ISO 11732
Kjeldahl-Stickstoff	mg/l	4	DIN EN 25663
Quecksilber	mg/l	0,0008	DIN EN 1483
Silicium	mg/l	0,2	DIN EN ISO 11885
Aluminium	mg/l	0,4	DIN EN ISO 11885
Blei	mg/l	0,04	DIN EN ISO 11885
Cadmium	mg/l	0,008	DIN EN ISO 11885
Calcium	mg/l	4	DIN EN ISO 11885
Chrom	mg/l	0,04	DIN EN ISO 11885
Eisen, ges.	mg/l	0,1	DIN EN ISO 11885
Kalium	mg/l	4	DIN EN ISO 11885
Kupfer	mg/l	0,04	DIN EN ISO 11885
Magnesium	mg/l	0,4	DIN EN ISO 11885
Molybdän	mg/l	0,08	DIN EN ISO 11885
Natrium	mg/l	4	DIN EN ISO 11885
Nickel	mg/l	0,04	DIN EN ISO 11885
Phosphor, ges.	mg/l	0,32	DIN EN ISO 11885
Phosphat berechnet	mg/l	1	DIN EN ISO 11885
Thallium	mg/l	0,002	DIN EN ISO 11885
Vanadium	mg/l	0,04	DIN EN ISO 11885
Zink	mg/l	0,08	DIN EN ISO 11885
Zinn	mg/l	0,08	DIN EN ISO 11885

Die Ergebnisse werden zusätzlich zu den vom Fraunhofer ISC zur Auswertung der Versuchsergebnisse genutzt.

### 2.5.1.1 Aufklärung von Diskrepanzen in den Analyseergebnissen

Teilweise zeigen sich in der Bilanzierung der Versuche Diskrepanzen, insbesondere für Phosphor und die damit in Verbindung stehenden Elemente (Eisen, Aluminium, Calcium).

In Diskussion mit den Projektpartnern und dem externen Labor wird vereinbart dies durch die Verwendung und anschließenden Vergleich verschiedener Analyse- und Aufschlussmethoden genauer zu untersuchen. Dies soll auch dazu dienen, den internen Analyseplan der AVA GmbH besser an die Bedürfnisse anzupassen. Zum Einsatz kommt dabei die Standardmethode, ICP-MS mit Mikrowellenaufschluss nach DIN, dieselbe Methode mit einem Vollaufschluss mit Flusssäure und eine optische Methode, RFA.

**Tabelle 13: Vergleichsanalysemethoden**

Parameter	Einheit	ICP		RFA	
		BG	Methode	BG	Methode
Phosphor	Masse-% d	0,001	DIN EN 15290	--	SOP M 1936
Kalium	mg/kg d	50	DIN EN 15290	--	SOP M 1936
Natrium	mg/kg d	50	DIN EN 15290	--	SOP M 1936
Magnesium	mg/kg d	20	DIN EN 15290	--	SOP M 1936
Calcium	mg/kg d	100	DIN EN 15290	--	SOP M 1936
Eisen	mg/kg d	10	DIN EN 15290	--	SOP M 1936
Aluminium	mg/kg d	100	DIN EN 15290	--	SOP M 1936
Silizium	mg/kg d	100	DIN EN 15290	--	SOP M 1936
Molybdän	mg/kg d	5	DIN EN 15297	--	SOP M 1936
Thallium	mg/kg d	0,4- 0,5	DIN EN ISO 11885	--	SOP M 1936
Vanadium	mg/kg d	1	DIN EN 15297	--	SOP M 1936
Zinn	mg/kg d	10	DIN EN ISO 11885	--	SOP M 1936
Quecksilber	mg/kg d	0,05	DIN EN 15297	--	SOP M 1936
Blei	mg/kg d	3	DIN EN 15297	--	SOP M 1936
Cadmium	mg/kg d	0,3	DIN EN 15297	--	SOP M 1936
Chrom	mg/kg d	1	DIN EN 15297	--	SOP M 1936
Kupfer	mg/kg d	1	DIN EN 15297	--	SOP M 1936
Nickel	mg/kg d	1	DIN EN 15297	--	SOP M 1936
Zink	mg/kg d	2	DIN EN 15297	--	SOP M 1936

### 2.5.2 Charakterisierung der P-Phasen (siehe auch Bericht Fraunhofer)

Ausgewählte, in den Pilotversuchen erzeugte Fällungsprodukte werden durch das Fraunhofer ISC untersucht. Im Fokus steht dabei die mineralische Charakterisierung mittels *Röntgendiffraktometrie (XRD)*. Ergänzend werden die Produkte auf ihre elementare Zusammensetzung mittels *ICP-OES/MS* hin untersucht. Insbesondere ist hierbei der Schwermetallgehalt im Hinblick auf die *DüMVO* von Interesse.

Tabelle 14: Für die Analytik bei Fraunhofer ISC bereitgestellte Proben

Name	Beschreibung
FPI-H2SO4-160720	Fällungsprodukt der ersten Fällung nach Aufschluss mit Schwefelsäure, VIII-1
FPII-H2SO4-160720	Fällungsprodukt der zweiten Fällung nach Aufschluss mit Schwefelsäure, VIII-1
FPI-H2SO4-160721	Fällungsprodukt der ersten Fällung nach Aufschluss mit Schwefelsäure, VIII-2
FPII-H2SO4-160721	Fällungsprodukt der zweiten Fällung nach Aufschluss mit Schwefelsäure, VIII-2
FPI-H2SO4-160722	Fällungsprodukt der ersten Fällung nach Aufschluss mit Schwefelsäure, VIII-3
FPII-H2SO4-160722	Fällungsprodukt der zweiten Fällung nach Aufschluss mit Schwefelsäure, VIII-3
FPI-HCl-160725	Fällungsprodukt nach Aufschluss mit Salzsäure, VIV-1
FPI-HCl-160726	Fällungsprodukt der ersten Fällung nach Aufschluss mit Salzsäure, VIV-2
FPII-HCl-160726	Fällungsprodukt der zweiten Fällung nach Aufschluss mit Salzsäure, VIV-2
FPI-HCl-160727	Fällungsprodukt der ersten Fällung nach Aufschluss mit Salzsäure, VIV-3
FPII-HCl-160727	Fällungsprodukt der zweiten Fällung nach Aufschluss mit Salzsäure, VIV-3
FPI-161109	Fällungsprodukt der ersten Fällung nach Aufschluss mit Schwefelsäure, VIII-1
FPII-161109	Fällungsprodukt der ersten Fällung nach Aufschluss mit Schwefelsäure, VIII-1
FPI-161213	Fällungsprodukt der ersten Fällung nach Aufschluss mit Schwefelsäure, VV-2
FKI-161213	Kristallines Produkt in Probe vor erster Fällung nach Aufschluss mit Schwefelsäure, VV-1
FPII-161213	Fällungsprodukt der zweiten Fällung nach Aufschluss mit Schwefelsäure, VV-2
FKII-161213	Kristallines Produkt in Probe nach zweiter Fällung nach Aufschluss mit Schwefelsäure, VV-1

## 2.6 Pflanzversuche (siehe auch Bericht Uni Hohenheim)

Auf Basis der Charakterisierung in der Analytik ausgewählte Fällungsprodukte werden durch die Universität Hohenheim in Pflanzversuchen untersucht.

**Tabelle 15: Für die Pflanzversuche verwendete Proben**

Name	Beschreibung	P-Gehalt / %TR
FPII-H2SO4-160722	Fällungsprodukt der zweiten Fällung nach Aufschluss mit Schwefelsäure, VIII-3	11,4
FPI-HCl-160725	Fällungsprodukt nach Aufschluss mit Salzsäure, VIV-1	10,4
FKI-161213	Kristallines Produkt in Probe vor erster Fällung nach Aufschluss mit Schwefelsäure, VV-1	14,2
FPII-161213	Fällungsprodukt der zweiten Fällung nach Aufschluss mit Schwefelsäure, VV-2	9,8
KS-BEM_BK	In Versuchsreihe III und IV eingesetzte HTC-Kohle	4,9
Calciumdihydrogenphosphat	Tripelsuperphosphat, Referenzdünger	26,5

Für die Versuche (CPV1) wird ein phosphatarmer Boden (Klasse A) verwendet. Die Düngung beträgt *15 mgP/100g Boden*, des Weiteren wird eine Nullprobe angesetzt. Im ersten Schritt wird Maiskeimlinge angepflanzt, die nach acht Wochen geerntet wird. Anschließend wird Weidelgras ausgesät. Nach fünf, vier und vier Wochen, findet ein Grasschnitt statt.

Da es im ersten Ansatz zu diversen Problemen mit allen Maispflanzen kommt, unter anderem Schädlingsbefall, aber insbesondere einer starken Wuchsdepression, wird ein weiterer Versuch (CPV2) angesetzt. Da kein geeigneter Boden verfügbar ist, kommt hierbei ein weniger phosphatarmer Boden zum Einsatz (Klasse C). Hier werden ebenfalls im Maiskeimlinge angepflanzt, welche nach acht Wochen geerntet werden. Anschließend wird ebenfalls Weidelgras ausgesät, aufgrund der fortgeschrittenen Zeit findet jedoch nur ein Grasschnitt nach vier Wochen statt.

**Tabelle 16: Versuchsparameter der beiden Pflanzversuche**

Parameter	CPV1	CPV2
Dauer	21 Wochen (8W Mais; 5+4+4W Gras)	12 Wochen (8W Mais; 4W Gras)
CAL-P-Boden	0,5 mg/100g (Klasse A)	8,8 mg/100g (Klasse C)
	1,6 mg/100g (Klasse A)	8,6 mg/100g (Klasse C)
Boden-pH	5,0; 5,7	7,9; 7,7

Nach der jeweiligen Ernte wird das Pflanzen Material getrocknet und gewogen und anschließend der Phosphorgehalt der Biomasse mittels ICP-OES bestimmt (nur CPV2). Außerdem werden Zitronensäureauszüge der Böden gemacht um den P-Gehalt zu bestimmen.

*Weitere Details zur Methodik können dem Bericht der Universität Hohenheim entnommen werden.*

## 3 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des Projekts dargestellt.

### 3.1 Projektorganisation

Planung und Bau der Anlage nehmen mehr Zeit in Anspruch als veranschlagt, da außerdem die Pflanzversuche nicht wie ursprünglich geplant in Klimakammern durchgeführt werden können, muss die Vegetationsperiode (Frühling bis Herbst) abgewartet werden. Dies führt zu einer Verschiebung des Zeitplans, weshalb das Projekt um 15 Monate verlängert wird.

Im *Oktober 2016* wird die AVA GmbH vom Eigentümer veräußert. Der Standort in Karlsruhe, Baden-Württemberg, an dem die Versuche durchgeführt werden, wird geschlossen, abgebaut und komplett in den Innovationspark Vorpommern nach 17390 Murchin, Mecklenburg-Vorpommern verlagert. Zu diesem Zeitpunkt sind alle notwendigen Versuchsreihen an der Anlage durchgeführt und die Proben anschließend den beiden Partnern zur Verfügung gestellt worden. Aufgrund der Situation können keine weiteren Proben mehr erstellt werden sodass sich die weiteren Tätigkeiten auf die Aufbereitung der Proben, der Versuchsergebnisse und der Dokumentation erstrecken.

### 3.2 Planung und Bau der Pilotanlage

Wie bereits beschrieben wird im Projektverlauf das Anlagenkonzept geändert. Es wird eine mobile, modulare überwiegend manuell zu bedienende Anlage gebaut.

Die Anlage besteht aus drei einzelnen Modulen, die jeweils auf einer WHG-konformen Auffangwanne montiert sind. Bei den Modulen 2 und 3 handelt es sich jeweils um eine Membrankammerfilterpresse mit Filtratablauf, Filtratauffangbehälter und jeweils einer Druckluftmembranpumpe für die Beschickung und die Filtratabführung. Die Filter verfügen über eine Nachpresseinrichtung mittels Druckluft. Modul 1, das Hauptmodul, besteht aus einem vierteiligen Kabinett mit Türen dass den Schaltschrank mit Bedienpanel, die Chemikalienbehälter, den Kalkmilch-Vorlagebehälter mit Rührwerk, sowie die Chemikaliendosierpumpen beinhaltet. Außerdem sind drei ca. 500 L fassende Behälter montiert. Ein Behälter besteht aus PP und verfügt über einen Doppelmantel zur Kühlung oder Beheizung. Als Rührwerk kommt ein DissolVERRührwerk zum Einsatz. Dieser Tank wird für den Säureaufschluss genutzt. Die beiden anderen Tanks sind baugleich aus PE gefertigt und verfügen jeweils über ein Flügelrührwerk. Diese Behälter werden für die Fällung und als Filtratauffangbehälter genutzt. Alle Behälter verfügen über ein Thermometer mit externem Display (am jeweiligen Tank befestigt, einen Füllstandssensor mit integriertem Display, sowie eine mit der Steuerung verbundene pH-Elektrode. Alle Behälter können mit zwei Chemikalien, Kalkmilch und Wasser beschickt werden. Das Hauptmodul verfügt des Weiteren über Anschlüsse für Strom, Druckluft und Wasser, die intern in der Anlage verteilt werden. Die beiden Filtermodule werden mittels Kabeln und Schläuchen mit dem Hauptmodul verbunden und können so über das Bedienpanel angesteuert werden.





Abbildung 9: Hauptmodul, Behälter und Chemikaliendosierkabinett mit Schaltschrank

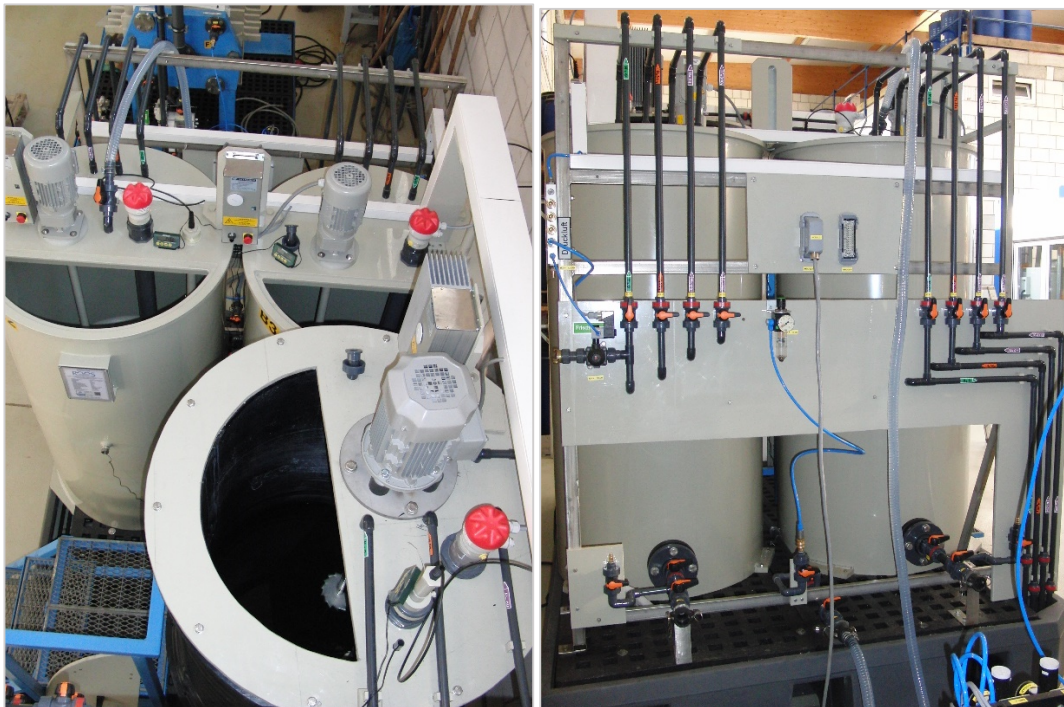
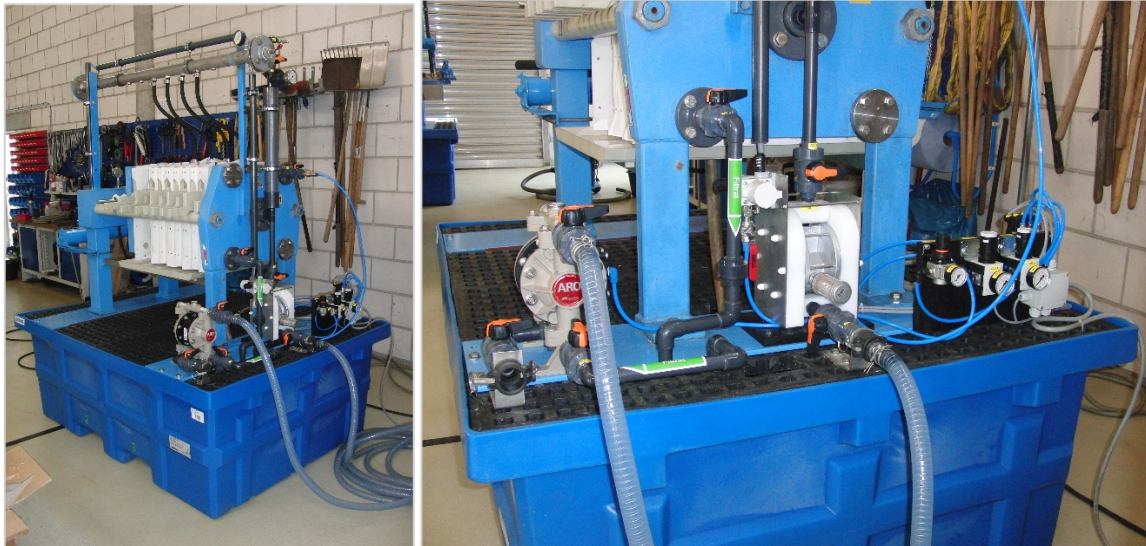


Abbildung 10: Aufsicht Behälter und Rückansicht Hauptmodul mit Versorgungsanschlüssen



**Abbildung 11: Membrankammerfilterpresse, Übersicht und Detailansicht Pumpen und Druckluftversorgung**

Auf Basis der im Projekt gemachten Erfahrungen finden an der Anlage noch einige kleinere Umbauten statt und einige Verbesserungen werden eingeführt.

Zur Entleerung der Chemikalienleitungen werden Druckluftanschlüsse installiert, so dass diese ausgeblasen werden können, da es beim Ausspülen mit Wasser zu starker Erwärmung kommt. Im Auslass des Aufschlussreaktors wird ein Sieb installiert um das Absinken größerer Partikeln zu verhindern. Diese können in den Beschickungspumpen oder im Auslass selbst zu Blockaden führen. Außerdem werden am Druckluftauslass der Nachpresseinrichtung der Filter Schalldämpfer installiert, was die Lärmbelastung massiv verringert.

Beim erwähnten Umzug nach Mecklenburg-Vorpommern erleidet die Anlage durch einen Sturz vom LKW beim Entladen einen schwerwiegenden Transportschaden und muss vollständig restauriert werden. Bei dieser Gelegenheit sollen weitere Änderungen und Verbesserungen eingepflegt werden.

Es wird diskutiert, ob dies in Zusammenarbeit mit der Tipp GmbH durchgeführt werden soll. Aufgrund des logistischen Aufwands (Transport zwischen Mecklenburg-Vorpommern und Nordrhein-Westfalen) und der zu erwartenden hohen Kosten wird jedoch dagegen entschieden. Die Anlage soll vom Team der AVA GmbH in Zusammenarbeit mit geeigneten Firmen vor Ort in Stand gesetzt werden. Aufgrund des Umzugs und des Aufbaus des neuen Standorts kann dies nicht mehr in der Laufzeit des Projekts erfolgen.

### 3.3 Versuchsbetrieb

Für die Auswertung des Versuchsbetriebs wird zum Großteil auf die Ergebnisse des Arbeitspakets 9 Analytik zurückgegriffen. Diese werden dadurch zum Großteil mit abgehandelt und nicht mehr separat dargestellt. Des Weiteren werden die im Betrieb der Pilotanlage gemachten Erfahrungen beschrieben.

#### 3.3.1 Laborversuche

Die Laborversuche werden im Vorfeld der oder ergänzend zu den Pilotversuchen durchgeführt und stehen nicht im Mittelpunkt des Projekts. Die Ergebnisse werden im Wesentlichen für das Design der Pilotversuche genutzt und sollen hier nicht detailliert dargestellt werden.

In den Laborversuchen zur Fällung mit Kalkmilch zeigt sich, dass bei einem pH-Wert von  $\text{pH} = 5$  Phosphat vollständig aus Lösung eliminiert werden kann, worauf das erste Design der einstufigen Fällung basiert.

Bei Zugabe von Natronlauge zeigt sich, dass bei hohem pH-Wert Eisen ausfällt, Phosphat jedoch zu einem relevanten Anteil in Lösung verbleibt. Die Trennung von Eisen und Phosphat nimmt dabei mit steigendem pH-Wert und kürzerer Reaktionszeit zu.

Die Versuche mit Kationenaustauscher zeigen, dass selbst bei der Verwendung einer exorbitanten Menge Kationenaustauschers keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefern. Der Ansatz wird daher nicht weiter verfolgt.

Die in den Versuchen mit verschiedenen Säuren generierten Werte werden zum Vergleich mit den Pilotversuchen und für die Auswahl der in der Pilotanlage zu verwendeten Säuren genutzt. Es zeigen sich, wie in untenstehender Abbildung dargestellt, teils deutliche Unterschiede in der Phosphorausbeute.

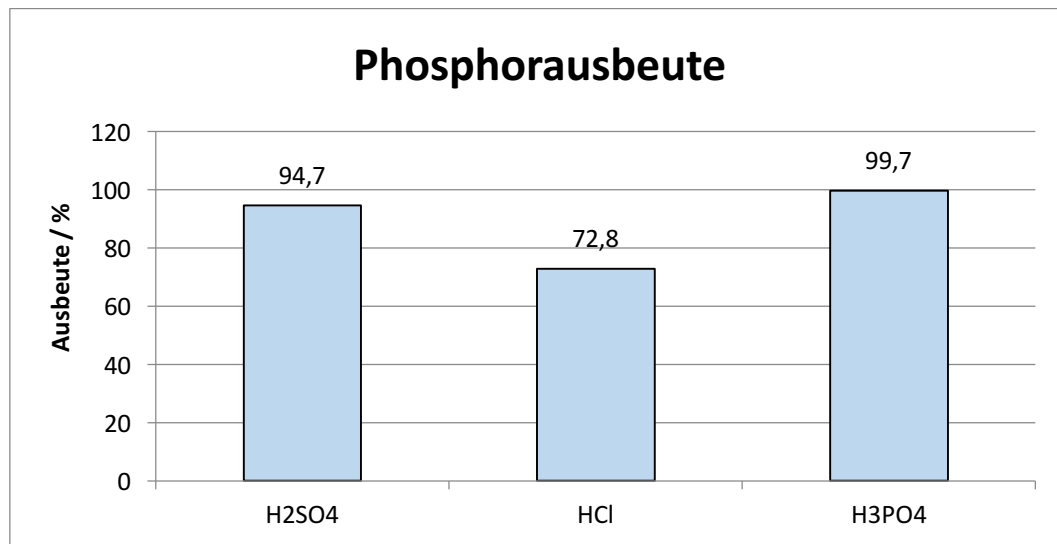


Abbildung 12: Ausbeuten in den Laborversuchen mit verschiedenen Säuren

Gleiches gilt für den Säureverbrauch. Direkt vergleichbar sind die Werte aufgrund der unterschiedlichen *Molekülmassen* und *Normalitäten* der Säuren nicht. Die Werte beziehen sich aufgrund der verschiedenen Konzentrationen der Säuren auf reine Säure.



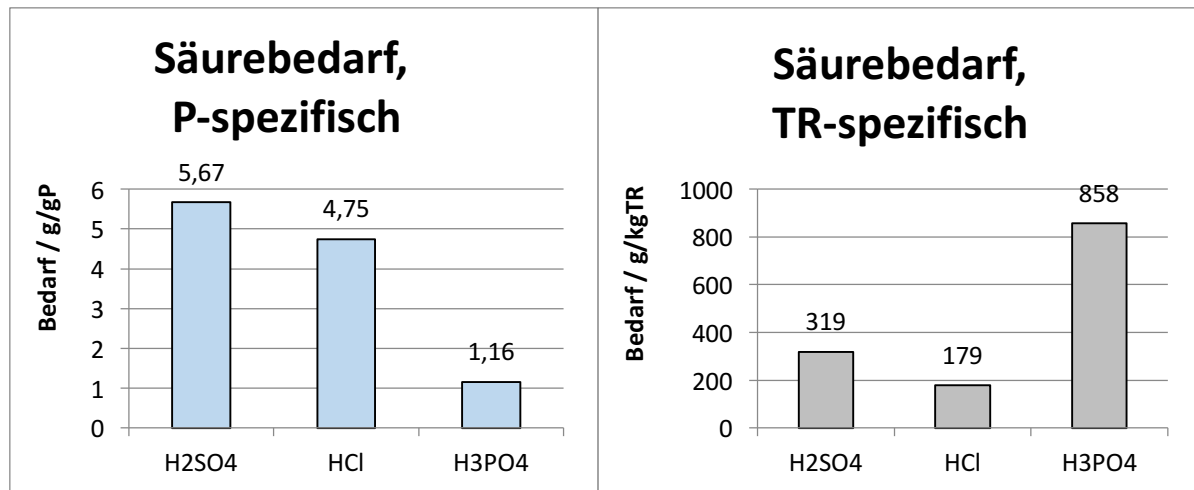


Abbildung 13: Säurebedarfe bei den Laborversuchen mit verschiedenen Säuren

### 3.3.2 Inbetriebnahme

Ziel der Inbetriebnahme ist hauptsächlich die Anlage kennenzulernen. Von den durchgeführten Versuchen (mit HTC-Kohle) werden keine Analysen gemacht oder ausgewertet.

Alle Sensoren lassen sich einfach kalibrieren, im Bereich der pH-Sonden kommt es aber in einem Fall zu anfänglichen Problemen aufgrund eines feuchten elektrischen Kontakts. Trocknen der Verbindung behebt das Problem. Allerdings wird festgestellt, dass die Einstellung der pH-Regler recht umständlich und die daraus resultierende Ansteuerung der Pumpen im Automatikmodus etwas unflexibel ist. Die Ansteuerung der Rührer entspricht ebenfalls nicht den Vorstellungen der AVA GmbH. Aus diesen Gründen und da für eine Kalibrierung des Automatikmodus sowieso intensive Kenntnis des Systems notwendig ist, wird entschieden im Lauf des Projekts die Anlage ausschließlich manuell zu fahren. Mit den dadurch gewonnenen Erkenntnissen kann der Automatikmodus den Anforderungen entsprechend geändert und dann kalibriert werden.

Beim Drucktest werden einige kleinere Undichtigkeiten registriert, die aber problemlos behoben werden können. Ansonsten treten während der Inbetriebnahmetests keine größeren Schwierigkeiten auf. Alle Operationen können wie gewünscht durchgeführt werden und die Anlage kann „eingefahren“ und das Personal geschult werden.

### 3.3.3 Pilotversuche

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Pilotversuche dargestellt. Die Ergebnisse basieren dabei auf größtenteils auf dem Arbeitspaket 9 Analytik. Für die Versuche werden die relevanten Kennzahlen und Beobachtungen aufgeführt. Auf Beobachtungen zum Handling wird dabei größtenteils verzichtet, sofern es sich nicht um Prozessrelevante Dinge handelt.

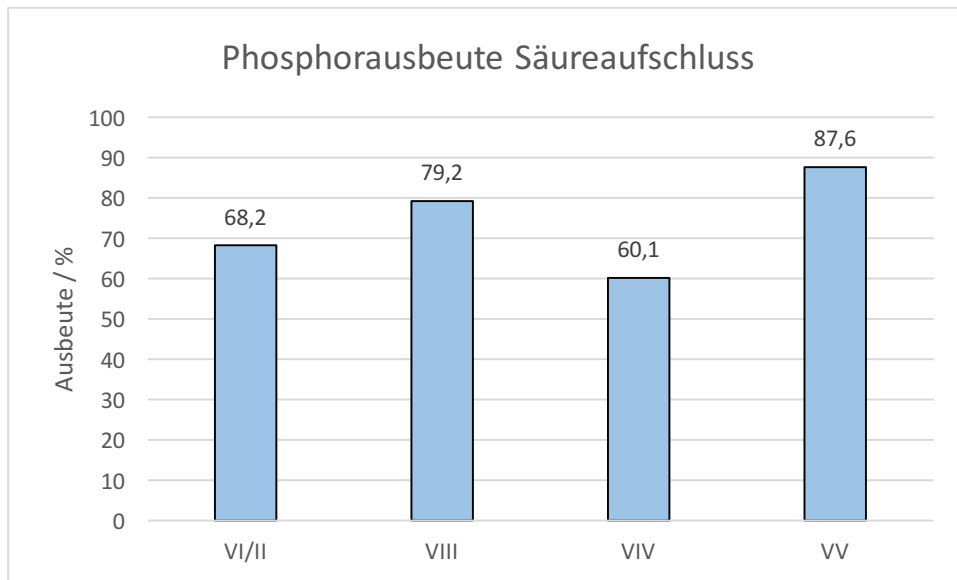
Wurden mehrere Parallelversuche durchgeführt, werden als Ergebnisse die entsprechenden Mittelwerte abgebildet, sofern keine großen Abweichungen auftreten.

#### 3.3.3.1 Säureaufschluss

Bezüglich der Phosphorausbeute zeigen sich recht deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen verwendeten HTC-Kohlen und Säuren. Die Ergebnisse verhalten sich dabei ähnlich wie bereits in Laborversuchen bekannt.

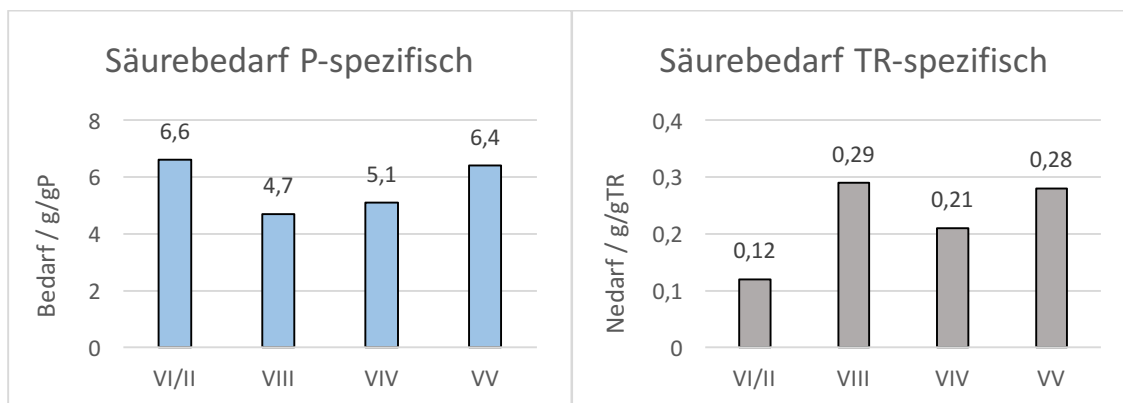
Es ist anzumerken, dass für die in Versuchsreihe V verwendete HTC-Kohle und phosphorreduzierte HTC-Kohle keine Analyse gemacht wird. Die dargestellten Werte beruhen daher auf dem Meridian des Phosphorgehalts von HTC-Kohlen die aus dem gleichen Klärschlamm erzeugt werden, sowie der

Analyse der Fällungsprodukte und der flüssigen Phasen. Die Werte sind dementsprechend unter Vorbehalt zu betrachten.



**Abbildung 14: Phosphorausbeuten im Säureaufschluss**

Der phosphorspezifische Säurebedarf korreliert nicht mit der Phosphorausbeute, die Werte liegen aber durchweg auf dem aus Laborversuchen bekanntem Niveau.



**Abbildung 15: Säurebedarfe im Säureaufschluss**

Der TR-spezifische Säurebedarf richtet sich hauptsächlich nach dem P-Gehalt der verwendeten HTC-Kohle und weniger nach dem P-spezifischen Verbrauch, wobei dieser natürlich auch eine Rolle spielt. Auch diese Werte liegen in dem aus den Laborversuchen bekannten Bereich. Die Werte für Versuchsreihe IV sind aufgrund der Verwendung von Salzsäure nicht direkt vergleichbar. Die Werte beziehen sich aufgrund der verschiedenen Konzentrationen der Säuren auf reine Säure.

### 3.3.3.2 Fällung

In der einstufigen Fällung kann Phosphor in allen Fällen nahezu vollständig aus der flüssigen Phase eliminiert werden.

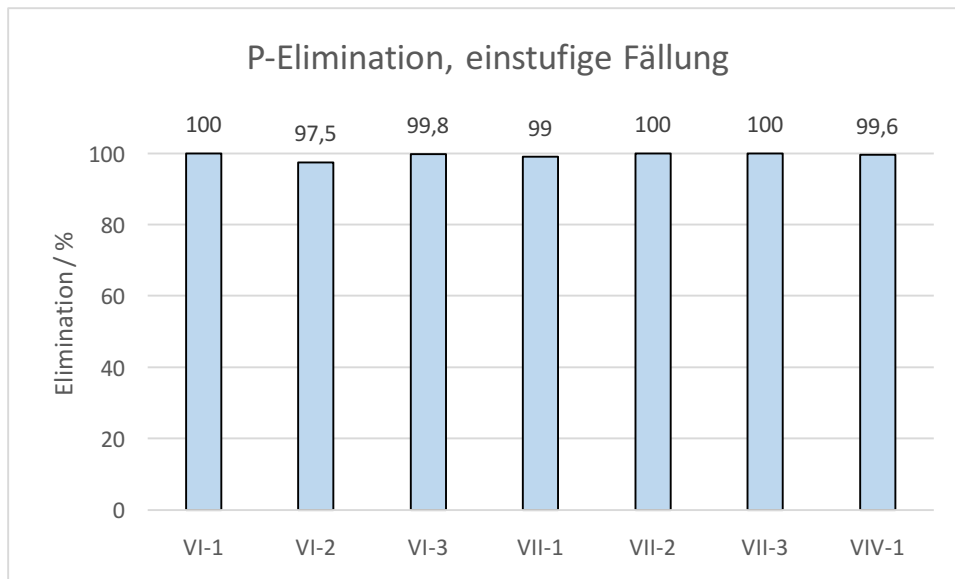


Abbildung 16: Phosphorelimination in der einstufigen Fällung

Eisen zeigt in der ersten Versuchsreihe nur eine hohe Elimination von 80 bis 90 %, wohingegen in den Versuchsreihen II und IV eine vollständige Elimination erreicht wird. Schwefel weist hingegen in den Versuchsreihen II und IV eine deutlich niedrigere Elimination als in der ersten Versuchsreihe auf.

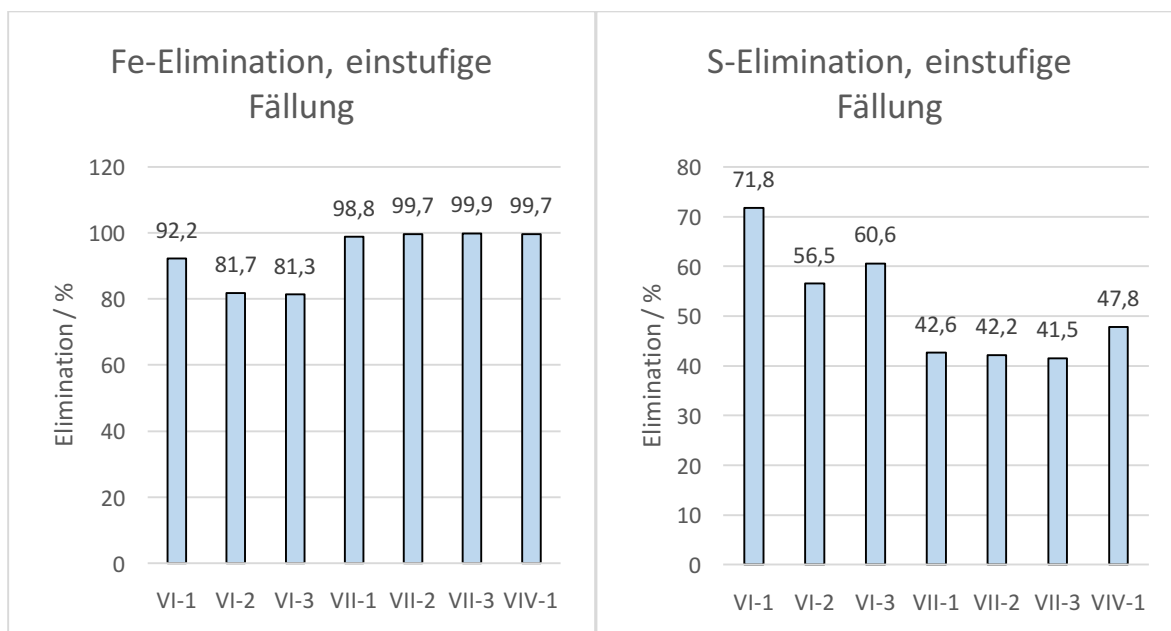
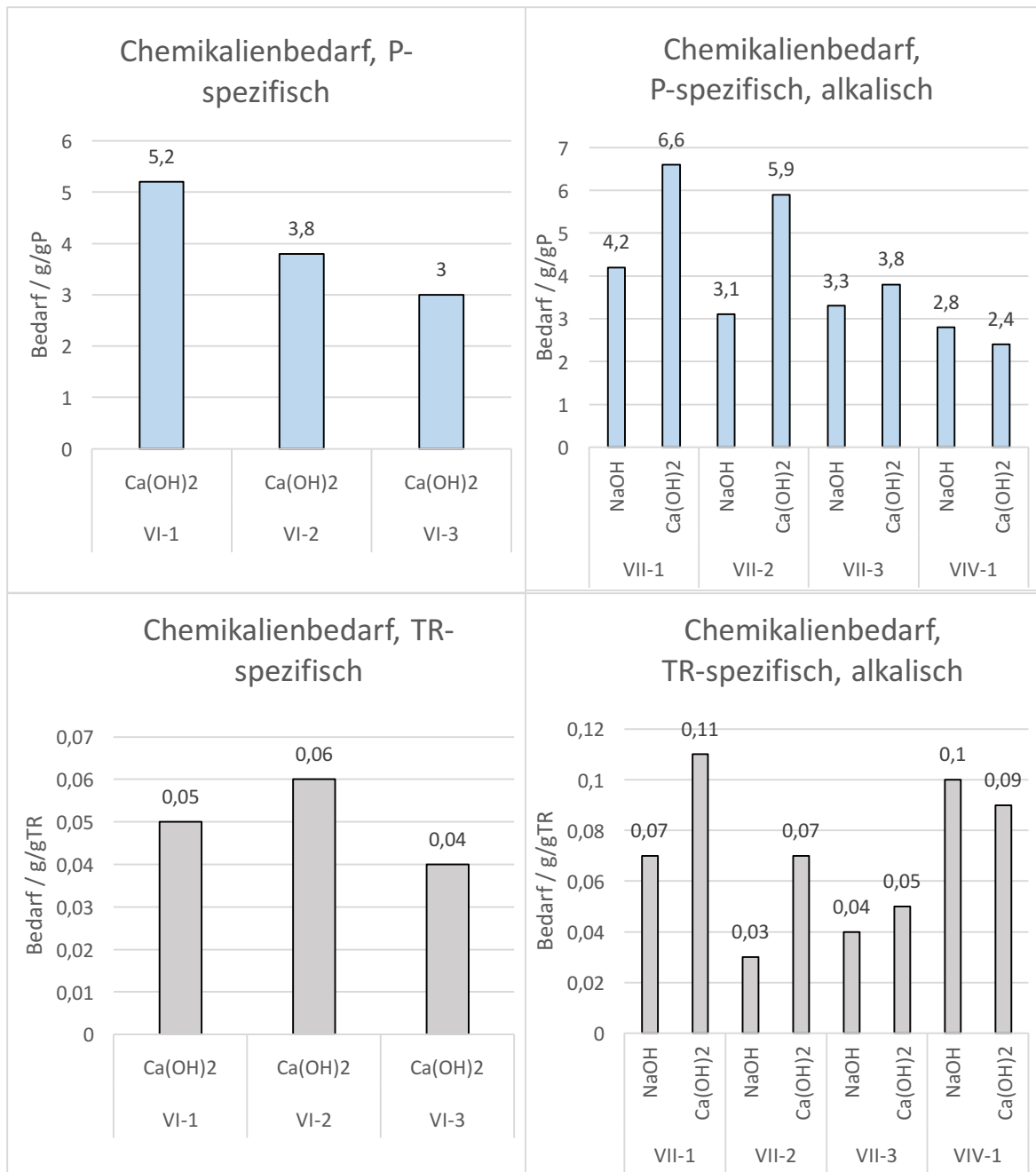


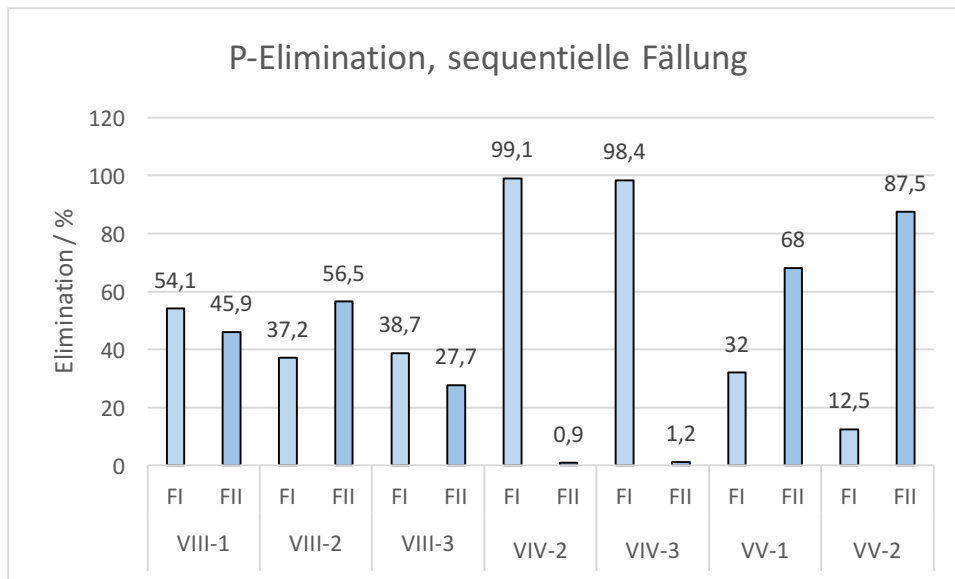
Abbildung 17: Eisen- und Schwefelelimination

Der resultierende Chemikalienbedarf kann Abbildung 18 entnommen werden. Die „P-spezifischen“ Werte sind hier jeweils auf die gefällte Phosphormenge normiert. Die „TR-spezifischen“ Werte sind auf die eingesetzte Menge HTC-Kohle normiert.



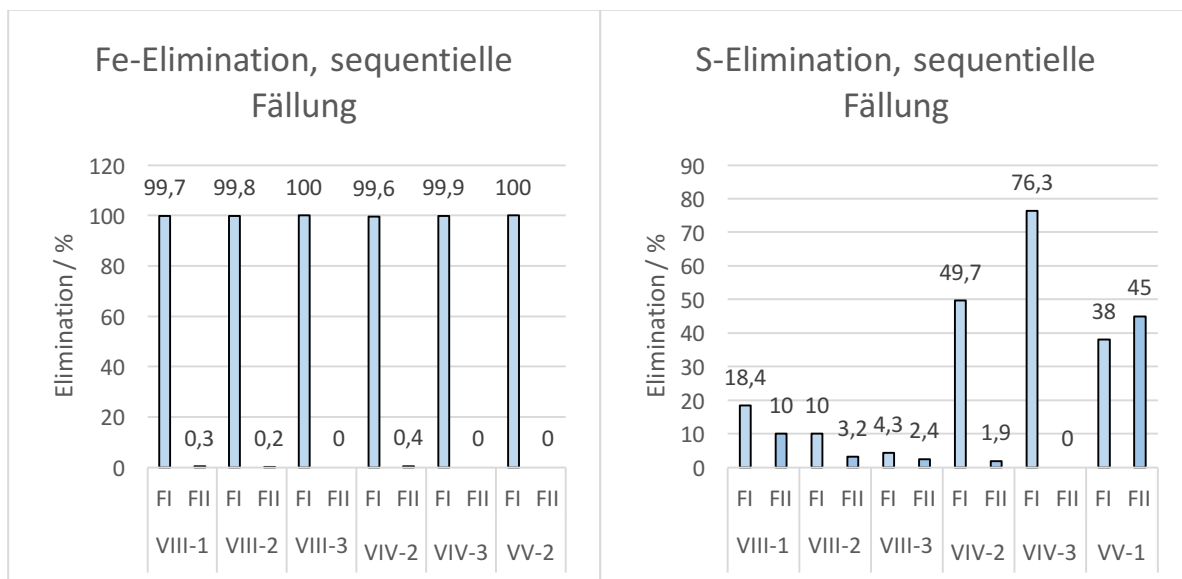
**Abbildung 18: Chemikalienbedarf bei einstufiger Fällung**

Für die sequentielle Fällung fällt auf, dass in *Versuchsreihe IV* bereits in der ersten Fällung Phosphor nahezu vollständig eliminiert wird. Für *Versuchsreihe III* ergibt sich ein durchwachsenes Bild, prinzipiell kann die P-Elimination aber über die Versuche optimiert werden, was sich insbesondere in *Versuchsreihe V* zeigt.



**Abbildung 19: Phosphorelimination in der sequentiellen Fällung**

Eisen kann in der sequentiellen Fällung bereits in der ersten Fällung vollständig eliminiert werden. Die Elimination von Schwefel kann in *Versuchsreihe III* optimiert werden, nimmt in *Versuchsreihe V* aber wieder zu. In *Versuchsreihe IV* ergeben sich hohe S-Eliminationen in der ersten Fällung, wobei hier zu beachten ist, dass aufgrund der Verwendung von Salzsäure die Schwefelkonzentration deutlich niedriger liegt.



**Abbildung 20: Eisen- und Schwefelelimination in der sequentiellen Fällung**

Für den Chemikalienverbrauch ergeben sich die unten dargestellten Werte.

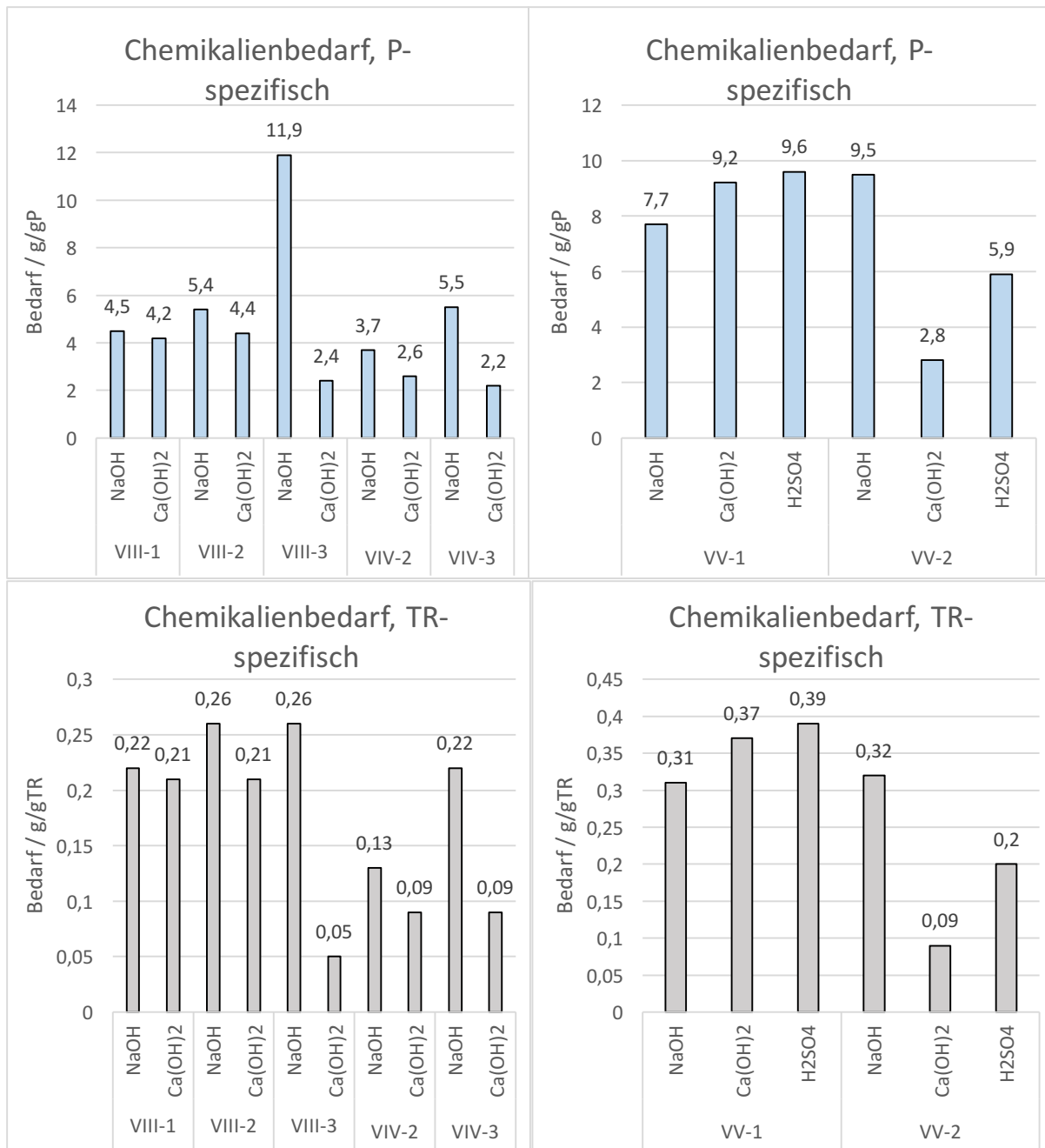


Abbildung 21: Chemikalienbedarf in der sequentiellen Fällung

Neben den gezielt in der Pilotanlage erzeugten Produkten finden sich in den genommenen Proben der Aufschlusslösung sowie des Filtrats der zweiten Fällung große Mengen eines kristallinen Produkts. Diese Produkte werden ebenfalls analysiert.

### 3.4 Analytik

#### 3.4.1 Externe Analytik

Durch Vergleich verschiedener Analyseverfahren in Kombination mit verschiedenen Aufschlussverfahren, sowie im Gespräch mit den Projektpartnern und dem Analytiklabor zeigt sich, dass die ursprünglich gewählte Standardvorgehensweise ungeeignet ist. Sowohl *RFA* als auch *ICP* mit Vollaufschluss liefern plausible und mit den Ergebnissen der Projektpartner vergleichbare Ergebnisse. Die zuvor gewählte Aufschlussmethode Mikrowellenaufschluss nach DIN kann die schwerlöslichen Phosphatverbindungen nicht in Lösung bringen.

Tabelle 17: Vergleichsanalyse Phosphorgehalt eines Fällungsprodukts nach verschiedenen Methoden

Parameter	Einheit	ICP-MS, Mikrowellenaufschluss	ICP-MS, Vollaufschluss	RFA
Phosphor	%TR	2,8	7	8,3

### 3.4.2 Charakterisierung der P-Phasen (siehe auch Bericht Fraunhofer)

Im Folgenden sind die Zusammensetzungen der Fällungsprodukte, welche am Fraunhofer Institut untersucht dargestellt. Weitere Details können dem Bericht des Fraunhofer Instituts entnommen werden.

#### 3.4.2.1 Hauptbestandteile

In *Versuchsreihe III* weist das jeweils erste Fällungsprodukt insbesondere einen hohen Eisengehalt auf, während das jeweils zweite Produkt einen besonders hohen Calciumgehalt aufweist. Der Phosphorgehalt kann über die Versuche zwischen den Fällungsprodukten optimiert werden.

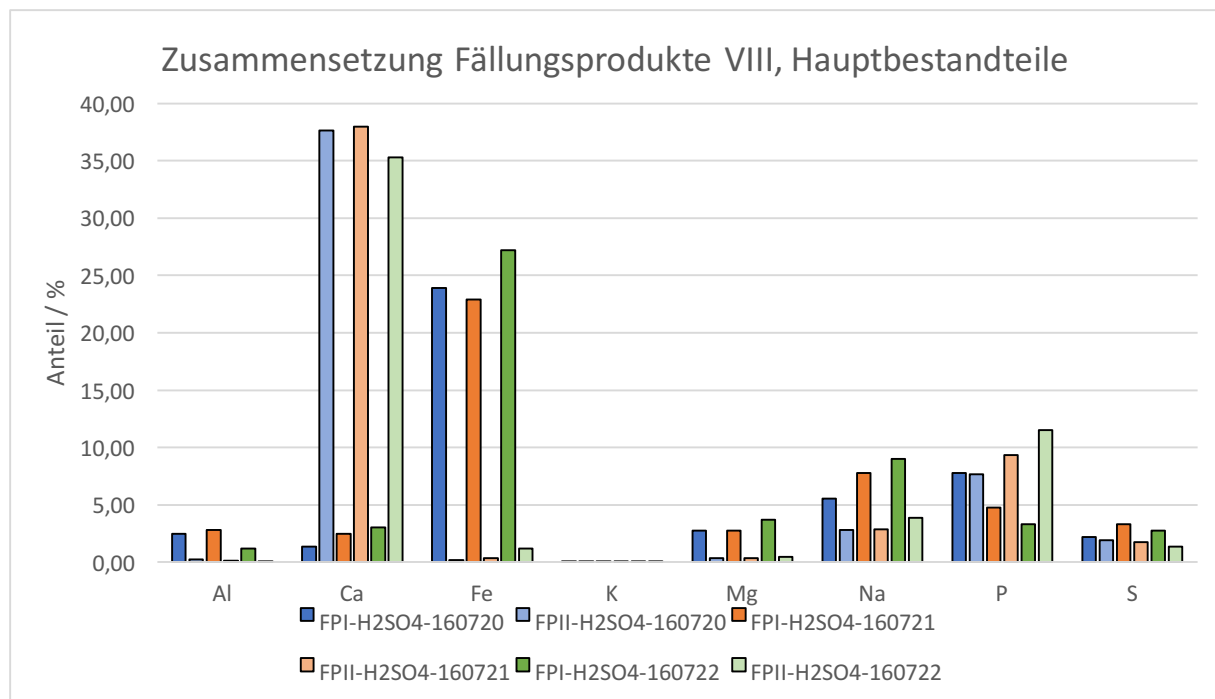


Abbildung 22: Zusammensetzung der Fällungsprodukte in Versuchsreihe III

Demgegenüber zeigt sich in *Versuchsreihe IV* bereits im jeweils ersten Fällungsprodukt ein deutlich höherer Calciumgehalt, Eisen und Phosphor liegen auf einem ähnlichen Niveau, wobei der Phosphorgehalt gegenüber den Metallen etwas abfällt. Das jeweils zweite Fällungsprodukt besteht zu > 45 % aus Calcium, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass es sich um nicht dissoziierten Kalk handelt.

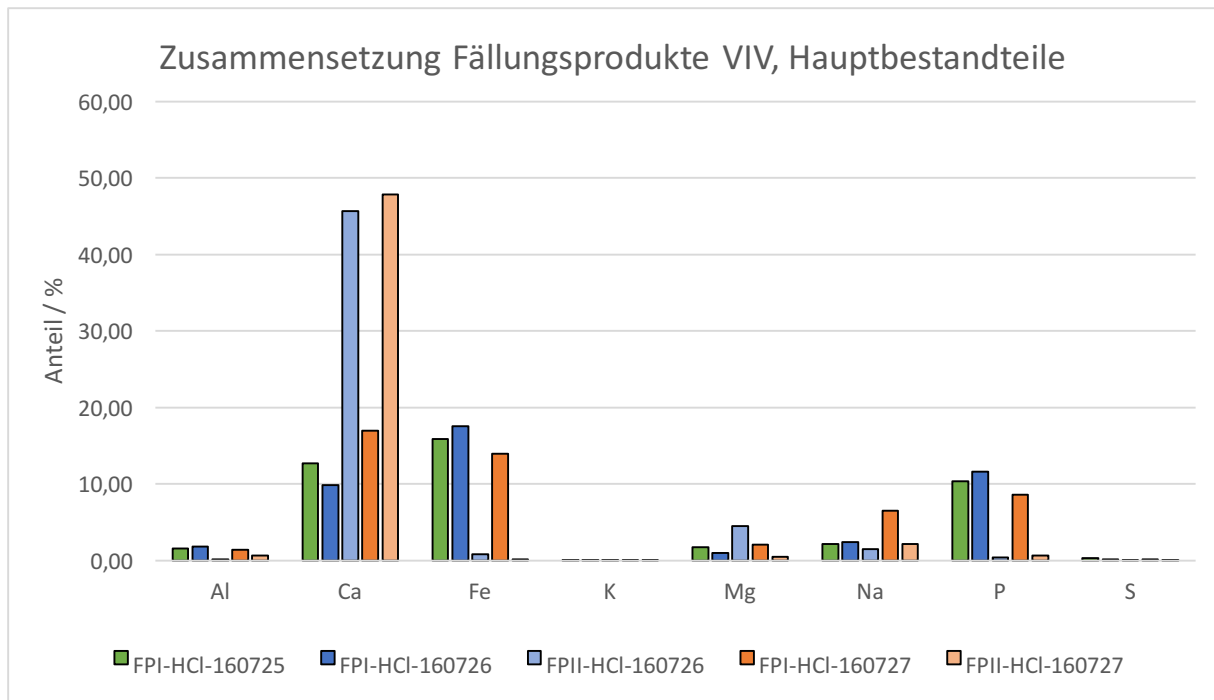


Abbildung 23: Zusammensetzung der Fällungsprodukte in Versuchsreihe IV

Für Versuchsreihe V ergibt sich ein ähnliches Bild wie in Versuchsreihe III, wobei, zumindest im zweiten Versuch, eine schärfere Trennung zwischen Eisen und Phosphor erreicht werden kann. Es fällt auch der hohe Schwefelgehalt in den jeweils zweiten Fällungsprodukten auf, was auf die Verwendung von Schwefelsäure in der zweiten Fällung zurückzuführen ist.

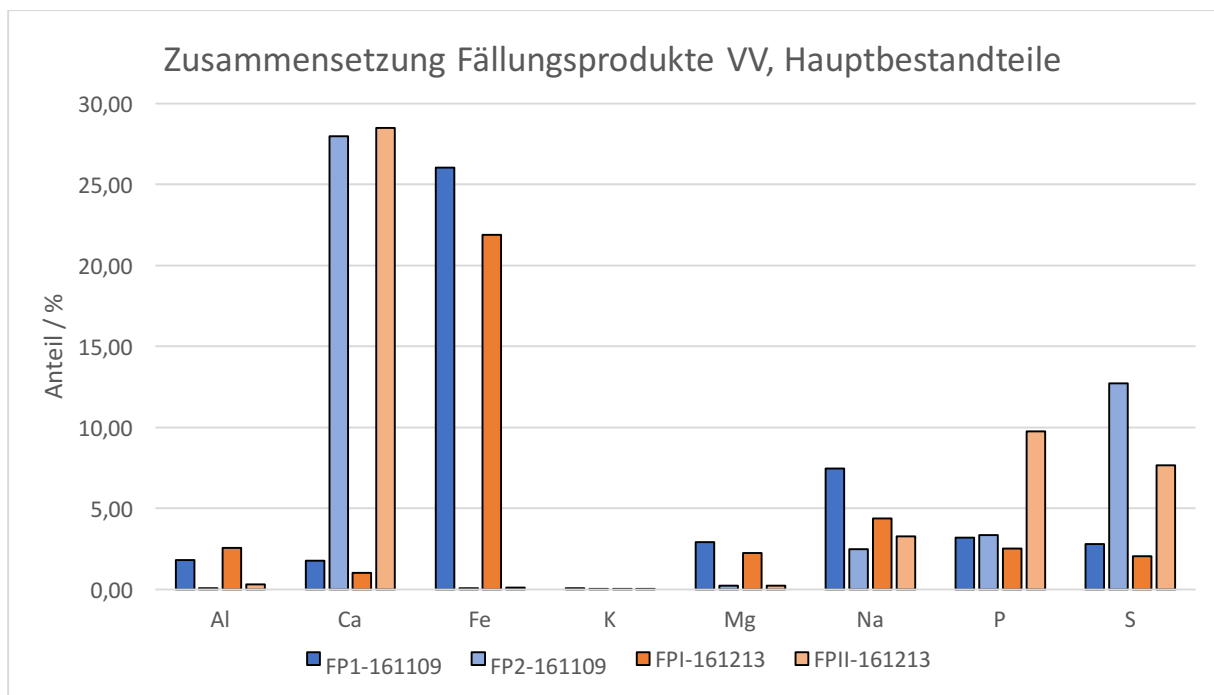


Abbildung 24: Zusammensetzung der Fällungsprodukte in Versuchsreihe V

Für die kristallinen Produkte, die in Versuch V-2 beobachtet werden, zeigt sich eine vergleichsweise sehr definierte Zusammensetzung. So handelt es sich bei den Kristallen in der Säureaufschlusslösung wohl um *Natriumphosphate* und um die in dem Filtrat der zweiten Fällung auftretenden um *Natriumsulfat*, was auch durch die *XRD-Analyse* bestätigt wird.



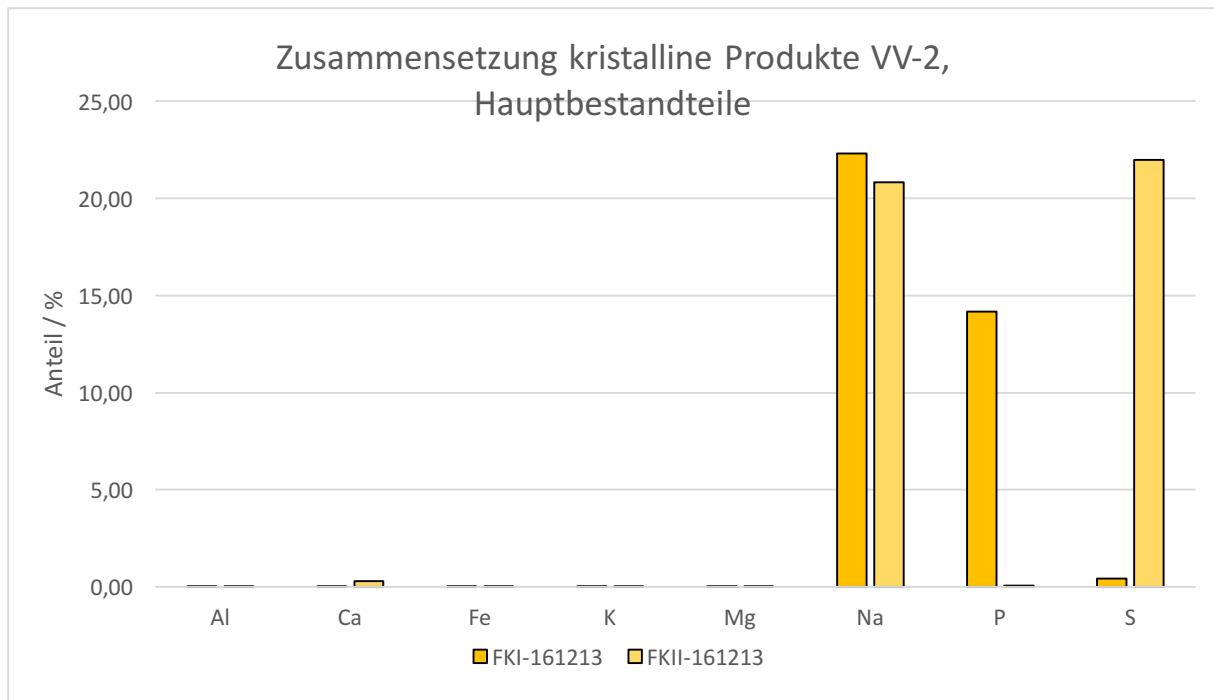


Abbildung 25: Zusammensetzung der kristallinen Produkte in Versuch V-2

### 3.4.2.4 Schwermetalle

Schwermetalle werden in allen Proben nur in Ausnahmefällen überhaupt nachgewiesen.

In Versuchsreihe III zeigen sich in allen jeweils ersten Fällungsprodukten verhältnismäßig hohe Zinkgehalte, während in den jeweils zweiten Fällungsprodukten nur deutlich geringere Gehalte vorliegen. Ansonsten werden noch minimale Gehalte an Kupfer, Nickel, Chrom und Arsen nachgewiesen. Dabei liegen Kupfer und Chrom ebenfalls nur in den jeweils ersten Fällungsprodukten vor.

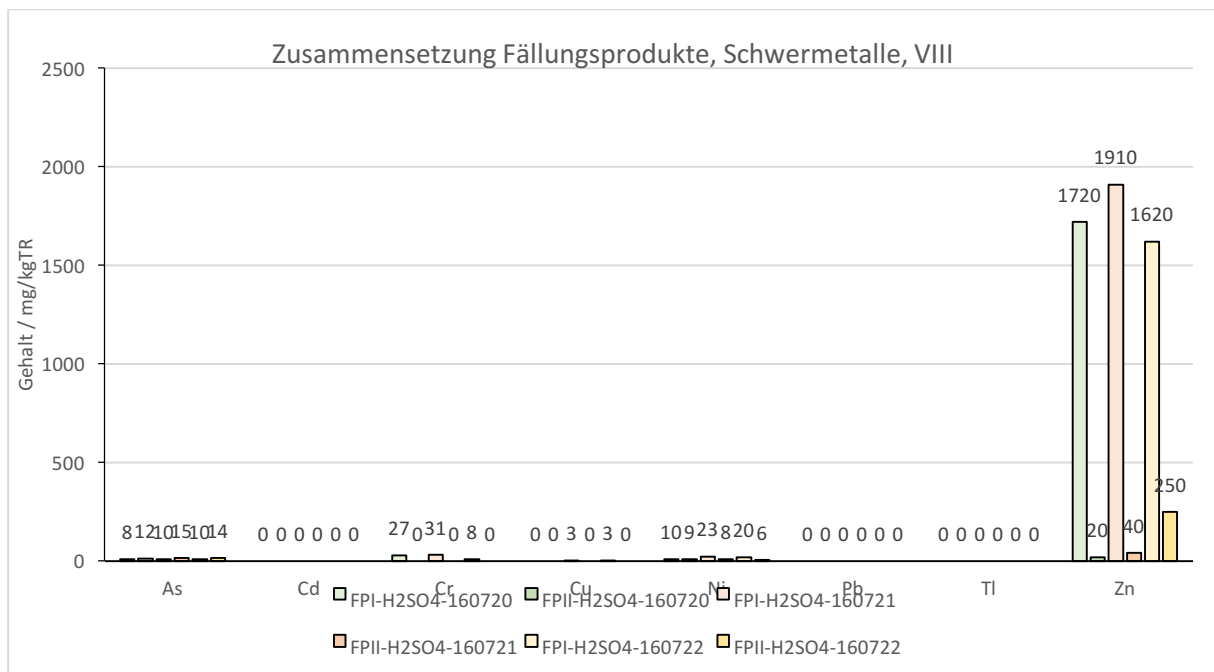


Abbildung 26: Schwermetallgehalte der Fällungsprodukte, VIII

Für die Fällungsprodukte der Versuchsreihe IV ergibt sich im Wesentlichen das gleiche Bild, allerdings wird hier auch noch Blei in den jeweils ersten Fällungsprodukten nachgewiesen.

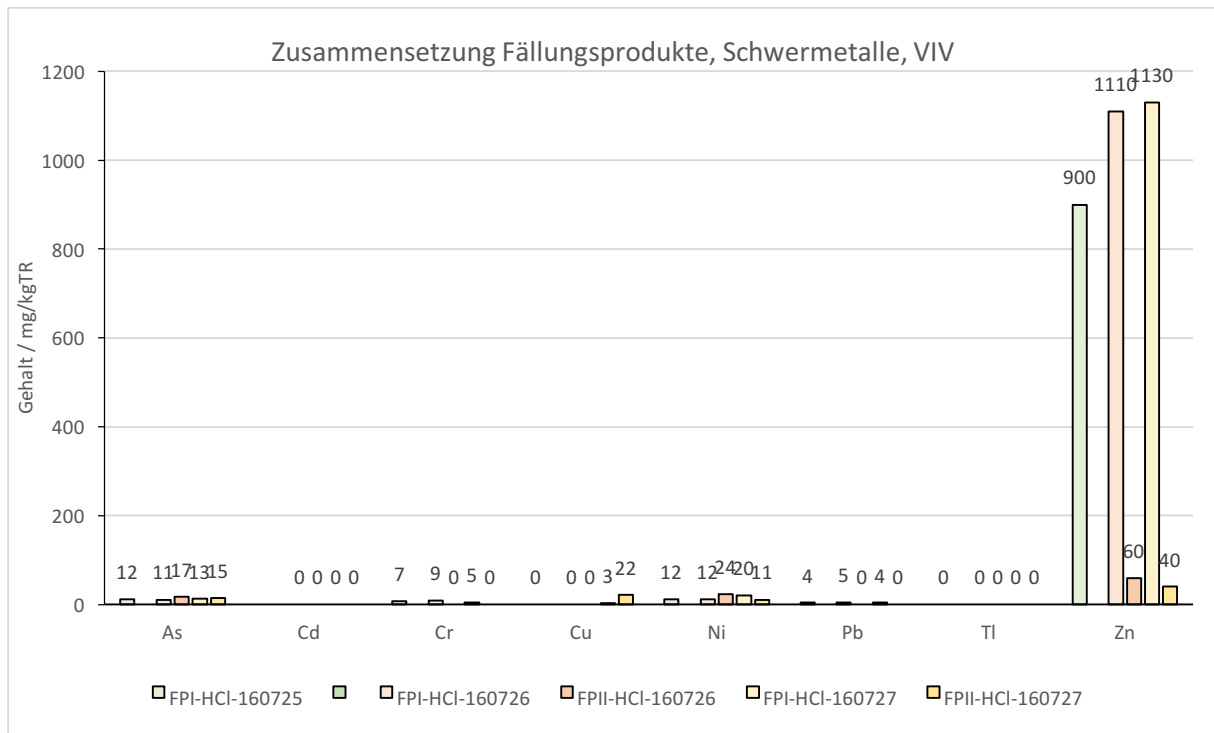


Abbildung 27: Schwermetallgehalte der Fällungsprodukte, VIV

Für die Fällungsprodukte der Versuchsreihe V gilt das gleiche. Die kristallinen Produkte weisen nur geringe Gehalte an Arsen, Chrom, Kupfer und Nickel auf.

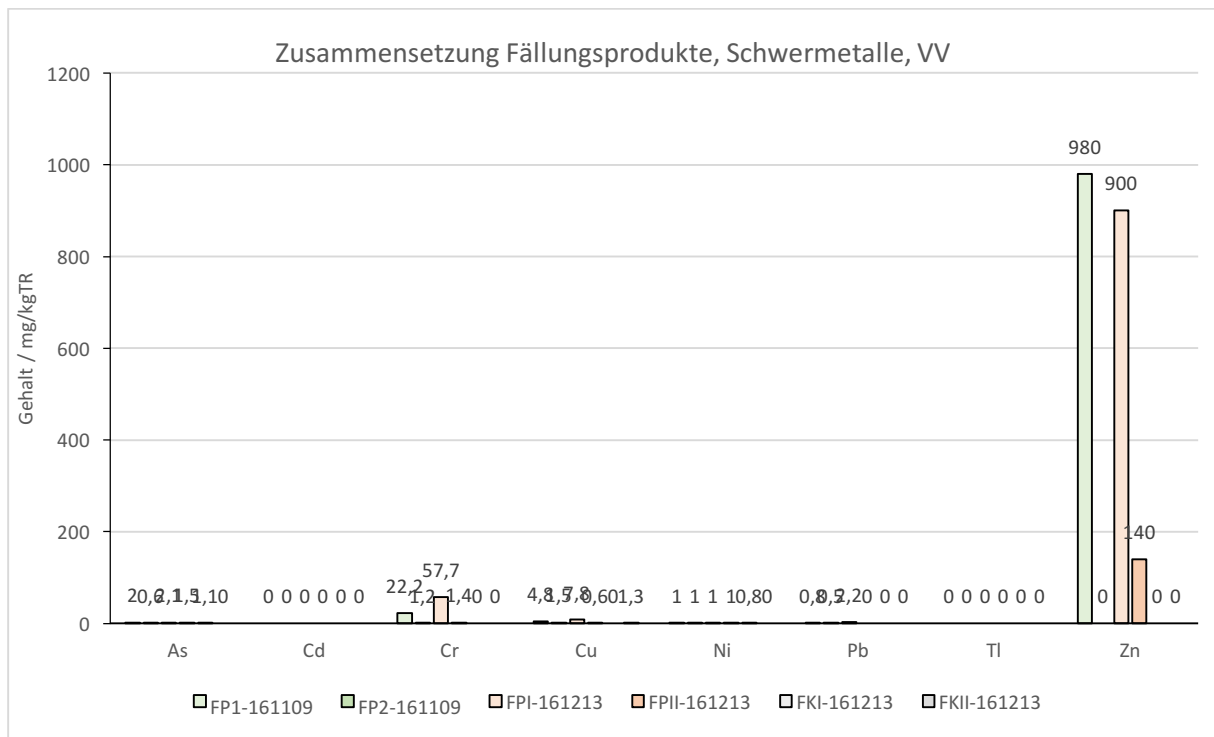


Abbildung 28. Schwermetallgehalte der Fällungsprodukte, VV

Alle Schwermetallgehalte liegen unterhalb der in der DümVO genannten Grenzwerte.

### 3.4.2.5 Röntgendiffraktometrie

Einerseits aufgrund des hohen amorphen Anteils der Fällungsprodukte, als auch aufgrund der komplexen Zusammensetzung, können die enthaltenen Substanzen nicht eindeutig bestimmt werden. Eine Ausnahme bilden die kristallinen Fällungsprodukte. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

**Tabelle 18: Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie ausgewählter Fällungsprodukte**

Probenbezeichnung	Bemerkung	Identifizierte Mineralphasen	Anteile	Vermutete Mineralphasen
FKI_161213	- relativ hoher Untergrund → amorphe Anteile  - Hauptbestandteil gut identifizierbar, scharfe Reflexe  - restlichen Reflexe oft stark überlappend und schwach	Nahpoite, $\text{Na}_2(\text{PO}_3\text{OH})$	Hauptbestandteil	Unterschiedliche Natrium-Phosphatverbindungen → schwer eindeutig zu identifizieren  - möglich sind u. a.: Natriumdiphosphat-dekahydrat; Pentanatrium-Triphosphat;...
FKII_161213	- Sehr gut identifizierbar  - gut kristallin	Thenardit, $\text{Na}_2\text{SO}_4$	~ 100%	
FP1_161109	- sehr hoher Untergrund → großer amorpher Anteil  - sehr breite Reflexe erschwert Identifizierung	Magnetit, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Burkeit, $\text{Na}_4(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$	Hauptbestandteil  Hauptbestandteil ( <i>Untergeordnet</i> )	- Natrium-Phosphatverbindungen: Wahrscheinlich v. a. Nahpoite, $\text{Na}_2(\text{PO}_3\text{OH})$  - Evtl. auch wenig Hydroxylapatit
FP2_161109	- relativ hoher Untergrund → amorphe Anteile  - Phasen jedoch gut identifizierbar	Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Portlandit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Hydroxylapatit, $\text{Ca}_5[(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$	Hauptbestandteil  Hauptbestandteil ( <i>Untergeordnet</i> )  Nebenbestandteil	
FPI_161213	- sehr hoher Untergrund → großer amorpher Anteil  - sehr breite Reflexe	Magnetit, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Thenardit, $\text{Na}_2\text{SO}_4$		
FPII_161213	- sehr hoher Untergrund → großer amorpher Anteil  - dennoch relativ scharfe Reflexe für Gips aber breite für Apatit	Hydroxylapatit, $\text{Ca}_5[(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$  Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Hauptbestandteil  Hauptbestandteil ( <i>Untergeordnet</i> )	Unterschiedlich gut kristalline Formen von Hydroxylapatit

### 3.5 Pflanzversuche (siehe auch Bericht Uni Hohenheim)

Im ersten Versuch *CPV1* kommt es bereits zu Beginn des Versuchs zu Problemen beim Wachstum des Mais, das alle Versuchspflanzen betrifft, und somit nicht auf eines der verwendeten Düngeprodukte zurückzuführen ist. Die Probleme können durch verschiedene Lösungsansätze nicht behoben werden und setzen sich bis zum Ende fort. Daher wird gegen Ende der ersten Phase (Mais) ein weiterer Versuch *CPV2* angesetzt. Der erste Versuch wird dabei parallel wie geplant zu Ende geführt. Allerdings zeigen sich auch im zweiten Versuch starke Probleme beim Pflanzenwachstum.

Sowohl die Trockenmasseerträge aller Ernten, als auch die Analysen der Phosphatgehalte des Bodens und der Pflanzen weisen zwar geringfügige Unterschiede auf, diese folgen allerdings keinem Muster. Eine statistische Auswertung der Ergebnisse zeigt keine statistische Relevanz der Ergebnisse.

Auf eine Darstellung der Ergebnisse wird deshalb an dieser Stelle verzichtet. Details können dem Versuchsbericht der Universität Hohenheim entnommen werden.

## 4 Diskussion

Im Folgenden Kapitel sollen die erzielten und im vorigen Abschnitt darstellten Ergebnisse diskutiert und Zusammenhänge dargestellt werden.

### 4.1 Projektorganisation

Der überwiegende Teil der Tätigkeiten im Projekt liegt bei der AVA GmbH, alle anderen Beteiligten Partner werden als Sub-Unternehmer beschäftigt. Die interne Projektorganisation und -strukturierung funktioniert gut. Allerdings kommt es zu einigen Verzögerungen, die jedoch durch internes Umschichten von Tätigkeiten außerhalb des Projekts gut kompensiert beziehungsweise überbrückt werden können.

Der Kontakt zu den Projektpartnern erfolgt in der Regel auf bilateraler Ebene und Tätigkeitsbezogen. Zur Besprechung der Ergebnisse und des Weiteren Vorgehens werden einige Telefonkonferenzen abgehalten. Generell wäre ein etwas engerer Kontakt und mehr Input der Projektpartner wünschenswert gewesen. Dies hätte beispielsweise durch die Einrichtung eines „jour-fixe“ realisiert werden können.

Alles in allem kann die Zusammenarbeit aber als gut und fruchtbar gesehen werden. Die wichtigsten Projektziele werden erreicht und die dafür notwendigen Tätigkeiten zur Zufriedenheit der Beteiligten ausgeführt. Der Kontakt war auch stets angenehm und vertrauensvoll. Die im Projekt geknüpften Kontakte bleiben bestehen und eine weitere Zusammenarbeit im Rahmen geeigneter Projekte ist angestrebt.

### 4.2 Planung und Bau der Pilotanlage

Auf Basis der Laborergebnisse kann ein stimmiges Konzept für die Pilotanlage entworfen werden. Die frühzeitige Planung der durchzuführenden Versuche, auch über das Projekt hinausgehend, führt zu der Entscheidung zu einem möglichst flexiblen Design. Dies erweist sich, nicht nur im Hinblick auf im Anschluss an das Projekt durchzuführende Forschungs- und Entwicklungstätigkeiten, als gute Entscheidung. Durch die Flexibilität der Pilotanlage kann schnell und ohne großen Aufwand auf Schwierigkeiten mit oder Umstellung aufgrund neuer Erkenntnisse der ursprünglichen Versuchsplanung reagiert werden.

Die Entscheidung die Tipp GmbH als Fertiger der Anlage auszuwählen und insbesondere die enge Zusammenarbeit bei der Planung erweist sich ebenfalls als wahrer Glücksgriff. Durch die Diskussion des Anlagenkonzepts und gemeinsame Planung wird schlussendlich eine hochflexible Anlage entworfen (und umgesetzt). Außerdem können durch die Verwendung von Gebraucht Komponenten die Kosten massiv gesenkt werden. Allerdings kommt es hierdurch auch zu einer gewissen Verzögerung, da zunächst geeignete Komponenten gesucht werden müssen und nicht alle direkt am Lager der Tipp GmbH vorhanden sind. Des Weiteren müssen die Komponenten teilweise umgebaut und restauriert werden, was ebenfalls Zeit in Anspruch nimmt.

Der Verzicht auf eine Containerisierung der gesamten Anlage führt zu einer leichteren Zugänglichkeit der Anlagenkomponenten und damit zu einem besseren Handling. Es können außerdem mehr und größere Komponenten verbaut werden, was zu einer weiteren Flexibilisierung der Anlage führt. Allerdings muss dafür in Kauf genommen werden, dass die Anlage nicht, wie ursprünglich geplant, nahezu überall aufgestellt werden kann, sondern in einem Gebäude platziert werden muss. Die bessere Zugänglichkeit wird aber an dieser Stelle, gerade auch aufgrund der daraus resultierenden höheren Arbeitssicherheit, als wichtiger bewertet.

Durch die modulare Ausführung der Anlage (Hauptmodul mit Reaktoren, 2 separate Filtermodule) und die Kopplung der Module über Schläuche, lässt sich die Anlage auch bei schwierigen

Platzverhältnissen aufstellen. Es wird lediglich die Aufstellfläche für das Hauptmodul benötigt. Die Filtermodule können je nach Gegebenheiten variabel platziert werden und bei Nichtbenutzung platzsparend verstaut werden. Die Filtermodule können auch unabhängig von der Pilotanlage, beispielsweise für die Entwässerung von HTC-Schlamm aus der HTC-Pilotanlage, genutzt werden.

### 4.3 Versuchsbetrieb

Der Versuchsbetrieb bildet das Herzstück des Projekts und wird an dieser Stelle entsprechend ausführlich diskutiert. Die Bewertung der Versuchsergebnisse geschieht hier auf Basis der Analyseergebnisse der erzeugten Produkte sowie der gemachten Beobachtungen.

#### 4.3.1 Laborversuche

Durch die ergänzenden Laborversuche werden einige für die weitere Versuchsplanung wichtige Erkenntnisse gewonnen.

Durch die Versuche zur Calciumfällung kann die grundlegende Vorgehensweise zur Calciumfällung verifiziert werden. Durch die Versuche zur sequentiellen Fällung wird bestätigt, dass sich Eisen in einer ersten Fällung von dem gelösten Phosphat getrennt werden kann, und dass die Schärfe der Trennung bei höherem pH-Wert und kürzerer Reaktionszeit zunimmt. Daraufhin wird das Vorgehen in den Pilotversuchen zur Fällung designt.

Die Versuche zur Verwendung von Ionenaustauscher zur Eisenabtrennung liefern keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Der Ansatz wird daher nicht weiter verfolgt.

Bei der Verwendung von verschiedenen Säuren für die Rücklösung des Phosphats zeigen sich teilweise deutliche Unterschiede. Vermutlich zeigen die höherprotonigen Säuren eine größere Affinität zu den Gegenionen des Phosphats und führen so zu einem besseren Aufschluss. Dies wäre auch eine Erklärung für die nahezu vollständige, mit Phosphorsäure erreichte Ausbeute.

Betrachtet man den P-spezifischen Säurebedarf in Bezug auf die Normalität, zeigt sich, dass Schwefel- und Salzsäure auf vergleichbarem Niveau liegen. Phosphorsäure liegt deutlich niedriger. Da sich der Bedarf auf den gesamten Phosphatgehalt der Aufschlusslösung bezieht spricht dies für eine Bildung von überwiegend *Hydrogenphosphat* in Lösung.

Betrachtet man den TR-spezifischen Verbrauch in Bezug auf die Normalität, so zeigt sich, für Salzsäure der geringste Verbrauch, was auf die niedrigere Ausbeute zurückzuführen ist. Für Schwefelsäure liegt der Bedarf auf einem ähnlichen Niveau, wohingegen der Bedarf an Phosphorsäure um ein Vielfaches höher ist. Dies zeigt, dass die hohe Effizienz hauptsächlich auf die sehr hohe P-Konzentration in der Aufschlusslösung zurückzuführen ist, die aber zum weit überwiegenden Teil aus der zugegebenen Säure stammt. Da der Gesamtverbrauch extrem hoch ist, werden trotz hoher Ausbeute und sehr guter Effizienz keine Pilotversuche mit Phosphorsäure durchgeführt.

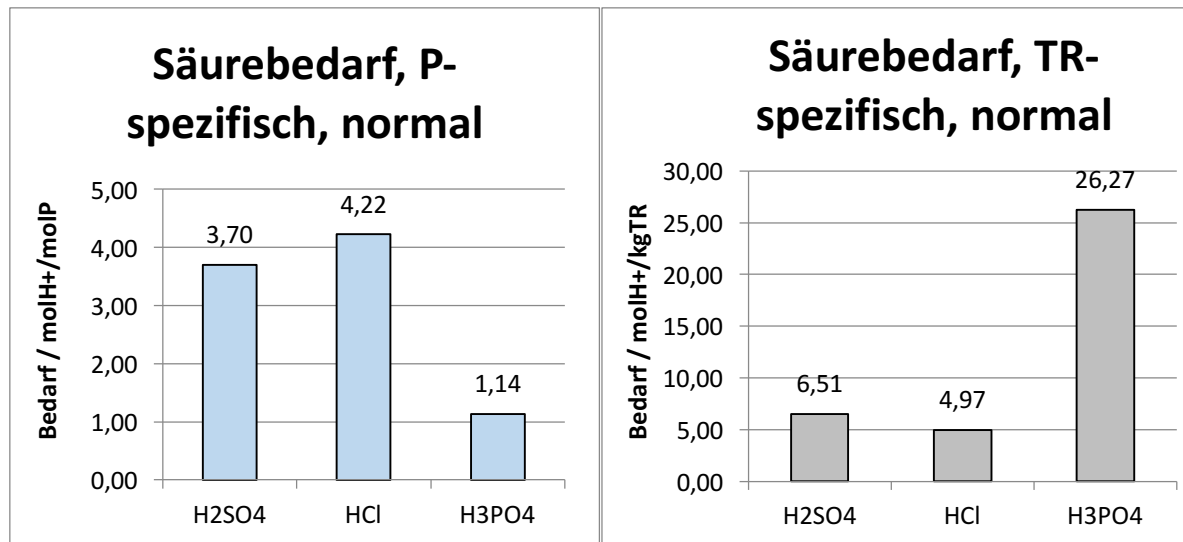


Abbildung 29: Säurebedarfe (normal) in den Laborversuchen mit verschiedenen Säuren

Bezüglich der Heizwertsteigerung, zeigt sich, dass Salzsäure und Phosphorsäure auf einem ähnlich hohen Niveau liegen, während Schwefelsäure stark abfällt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass praktisch der gesamte Calciumgehalt der HTC-Kohle beim Aufschluss mit Schwefelsäure als Calciumsulfat in der festen Phase verbleibt. Dadurch fällt nicht nur der Ascheanteil der phosphorreduzierten HTC-Kohle deutlich höher aus, es wird obendrein eine Menge Schwefel festgelegt. Die phosphorreduzierten HTC-Kohlen weisen demnach bei Behandlung mit Salz- und Phosphorsäure einen deutlich niedrigeren Asche-, Calcium- und Schwefelanteil auf.

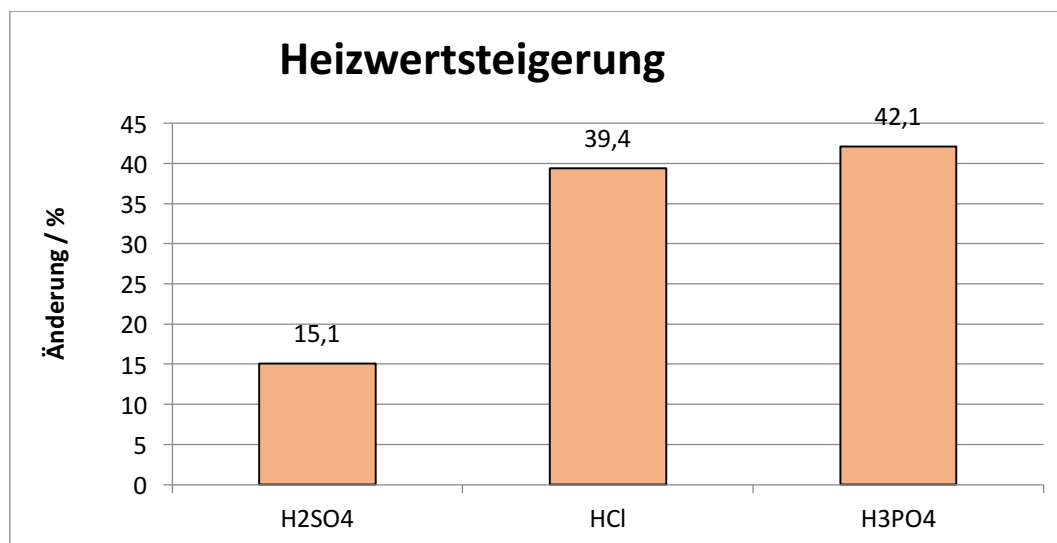


Abbildung 30: Heizwertsteigerung bei Laborversuchen mit verschiedenen Säuren

Die drei Säuren bieten somit verschiedene Vor- und Nachteile. So liefert Schwefelsäure zwar eine hohe Ausbeute, aber weniger hochwertige HTC-Kohle, Salzsäure zwar höherwertige HTC-Kohle aber niedrigere Ausbeuten. Phosphorsäure bietet zwar beide Vorteile, kommt aber aufgrund des extrem hohen Gesamtverbrauchs, wie bereits erwähnt, nicht für weitere Versuche in Frage. Pilotversuche werden daher nur mit Salz- du Schwefelsäure durchgeführt.

#### 4.3.2 Inbetriebnahme

Die Inbetriebnahmephase verläuft ohne größere Probleme. Kleinere Schwierigkeiten, wie sie in Inbetriebnahmeprozessen praktisch immer auftreten, können schnell überwunden oder beseitigt



werden. Des Weiteren können die Einsatzgrenzen der Anlage getestet und festgelegt werden und die im Labor praktizierte Vorgehensweise praktikabel in den Pilotmaßstab überführt und um die Phosphat-Fällung ergänzt werden.

Einige kleinere Unzulänglichkeiten und Fehler können durch einfache Optimierungen, Umbauten und Reparaturen leicht beseitigt werden. Die Lösungen bewähren sich auch im Versuchsbetrieb.

Die Inbetriebnahmephase nimmt bezogen auf die Arbeitsstunden, nur eine verhältnismäßig kurze Zeit in Anspruch. Dies ist neben der geringen Komplexität des Systems auch auf die gute Planung und Ausführung der Anlage und natürlich das professionelle Team zurückzuführen.

### 4.3.3 Pilotversuche

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Pilotversuche diskutiert werden. Im Sinne der Übersichtlichkeit werden die beiden Hauptprozesse, Säureaufschluss und Fällung, separat besprochen.

#### 4.3.3.1 Säureaufschluss

In diesem Kapitel sollen die in den Pilotversuchen erzielten Ergebnisse, hinsichtlich des Säureaufschlusses, genauer betrachtet, diskutiert und bewertet werden. Dies soll auch mit Hinblick auf eine großtechnische Umsetzung des Verfahrens geschehen.

##### *Allgemeines und Technik*

Es kann mit Sicherheit gesagt werden, dass der Säureaufschluss im Pilotmaßstab funktioniert und nahe an der Laborpraxis umgesetzt werden kann. Aufgrund der technischen Umsetzung ergeben sich allerdings einige Abweichungen zum Vorgehen im Labor und einige anlagenspezifische Besonderheiten.

So dauert es aufgrund des geringen Durchsatzes der Chemikaliendosierpumpen deutlich länger den pH-Wert initial abzusenken. Hierdurch wird die Reaktionszeit, insbesondere in einem höheren pH-Wert-Bereich, unnötig verlängert. Welchen Einfluss dies auf die konkreten Ergebnisse der Versuche hat, kann nur spekuliert werden. Allerdings ist im Hinblick auf eine großtechnische Umsetzung zu beachten, dass das Verfahren möglichst kontinuierlich umgesetzt werden soll, was eine schnelle Absenkung des pH-Werts bedingt, da deutlich kleinere Behälter eingesetzt werden können.

Für das Konstanthalten des pH-Werts hingegen sind die eingesetzten Chemikaliendosierpumpen sehr gut geeignet. Daher sollten in zukünftigen Anlagen größer dimensionierte Pumpen mit einem breiten Regelbereich eingesetzt werden.

Ein weiterer Unterschied zu dem Vorgehen im Labor, ist die Dispergierung der eingesetzten HTC-Kohle. Im Labor wird hierfür ein starker Küchenmixer verwendet, wodurch hinsichtlich des TR-Gehalts ein deutlich breiterer Bereich verarbeitet werden kann. In der Pilotanlage können nur TR-Gehalte von  $< 50\%$  verarbeitet werden. Um ebenfalls höhere TR-gehalte verarbeiten zu können müsste wohl ein anderes, größeres Rührwerk mit stärkerem Antrieb verbaut werden oder ein separater Häcksler oder dergleichen eingesetzt werden.

Dieser Sachverhalt spielt für eine großtechnische Umsetzung allerdings keine Rolle. Da für den Säureaufschluss ein niedriger TR-Gehalt von ca.  $20\%$  eingestellt wird, soll die HTC-Suspension deutlich weniger entwässert werden, als dies üblicherweise bei dem an der *HTC-0* in Karlsruhe verbauten System der Fall ist. Um Spielraum für die Kreislaufführung zu haben wird derzeit mit einem TR-Gehalt von ca.  $40\%$  kalkuliert.

Für die Pilotanlage selbst besitzt der geringere einsetzbare TR-Bereich nur eine untergeordnete Relevanz, da die Anlage ebenfalls für einen TR-Gehalt der zu verarbeitenden HTC-Kohle von ca. 40 % ausgelegt.

Einen weiteren gravierenden Unterschied stellt das verbaute Filtersystem dar. Im Labor wird eine Vakuumfiltration eingesetzt, wodurch nur TR-Gehalte in der phosphorreduzierten HTC-Kohle von etwas über 40% erreicht werden. Allerdings ist das entsprechende Filtrationssystem (verhältnismäßig) deutlich größer dimensioniert, so dass ein Reaktionsansatz in einem Schritt komplett separiert werden kann. In der Pilotanlage kommen Membrankammerfilterpressen zum Einsatz, wodurch deutlich höhere TR-Gehalte von ca. 60% bis 70 % erreicht werden. Des Weiteren besteht die Annahme, dass das Waschen des Filterkuchens in der Membrankammerfilterpresse nur bedingt funktioniert, wodurch natürlich die Phosphorausbeute gemindert werden würde.

Im Hinblick auf eine großtechnische Umsetzung ist der Einsatz einer Membrankammerfilterpresse (in der Pilotanlage) jedoch unabdingbar. Die sehr gute Entwässerbarkeit der HTC-Kohle stellt einen der gewichtigsten Vorteile des Prozesses dar, da sich dadurch ein deutlich geringerer Trocknungsaufwand ergibt. Ist eine Trocknung beziehungsweise ein hoher TR-Gehalt für die weitere Verarbeitung der phosphorreduzierten HTC-Kohle notwendig, hat dies auch einen großen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses. Frühere interne Untersuchungen haben gezeigt, dass Membrankammerfilterpressensysteme im Bereich HTC das beste Gesamtpaket liefern, wenn der Fokus auf einem möglichst hohen TR-Gehalt liegt.

Natürlich besteht auch die Möglichkeit andere Filtrationssysteme einzusetzen, wenn andere Anforderungen bestehen, die Membrankammerfilterpresse stellt bis dato aber intern einen Quasi-Standard dar, weswegen mit der Pilotanlage auch die entsprechenden Erfahrungen gesammelt werden müssen. Inwiefern Ergebnisse wie die Phosphorausbeute durch das eingesetzte Filtrationssystem tatsächlich beeinflusst wird kann im Rahmen des Projekts nicht mehr untersucht werden.

Die integrierte Automatisierung wird im Rahmen des Projekts nicht genutzt, muss aber in eine großtechnische Umsetzung natürlich implementiert werden. Die hierfür nötigen Regel- und Steuerparameter können auf Basis der gewonnenen Erfahrung bestimmt werden. Bezüglich der pH-Wert-Einstellung lassen sich diese im Rahmen der verbauten Komponenten direkt an der Pilotanlage testen.

Abschließend lässt sich sagen, dass die Pilotanlage den gestellten Anforderungen mehr als genügt und die technische Umsetzung des Säureaufschlusses sehr gut gelungen ist. Es werden wertvolle Erkenntnisse sowohl für den Pilotbetrieb als auch ein zukünftig anstehendes *Upscaling* gesammelt. Da es sich um die erste Anlage dieser Art handelt sollten einige Prozessschritte wie die Filtration und Automatisierung modifiziert und optimiert werden. Hierbei handelt es sich aber nicht um gravierenden Mängel im Design der Anlage.

#### *Vergleich Pilot- und Laborversuche*

Zwischen den im Labormaßstab und den im Pilotmaßstab erzielten Ergebnissen zeigt sich teilweise eine deutliche Abweichung, obwohl die gleichen Parameter angelegt werden. Diese Unterschiede sollen im Folgenden genauer beleuchtet und diskutiert werden.

#### Säureaufschluss mit Schwefelsäure

Die Phosphorausbeute liegt bei Verwendung von Schwefelsäure im Pilotmaßstab ca. 17 % niedriger als im parallel durchgeführten Laborversuch.

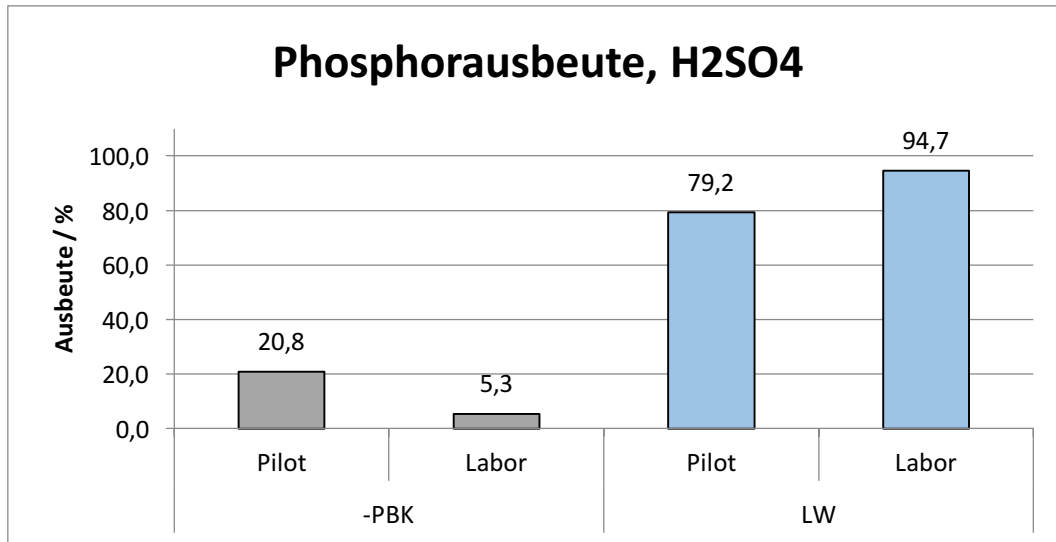


Abbildung 31: Vergleich der Phosphorausbeute zwischen Pilot- und Laborversuchen mit Schwefelsäure

Ähnliches gilt für den Säureverbrauch, dieser liegt in den Pilotversuchen phosphorspezifisch ca. 14 % und TR-spezifisch ca. 11 % niedriger als im Laborversuch.

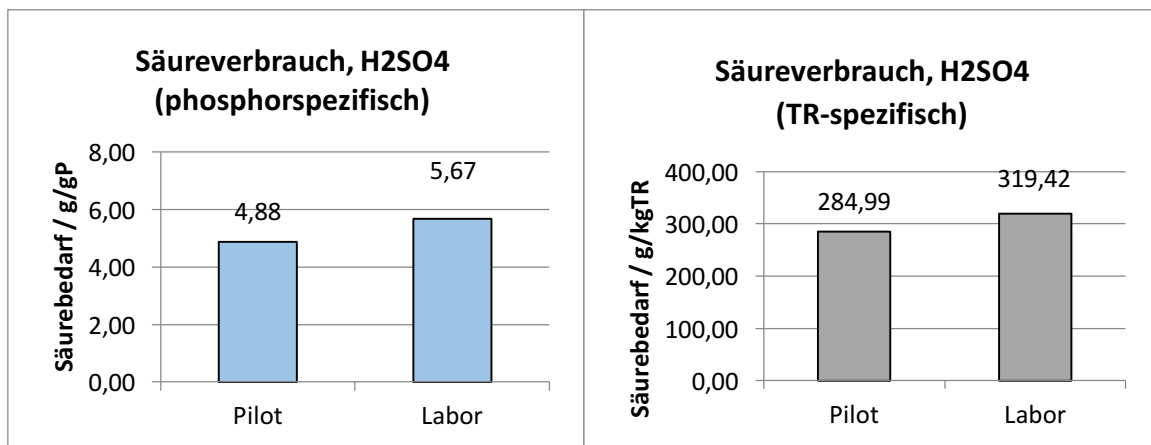


Abbildung 32: Vergleich des Säureverbrauchs zwischen Pilot- und Laborversuchen bei Verwendung von Schwefelsäure

Die tatsächlichen Gründe hierfür sind nicht bekannt und eine Deutung ist auf Basis der Datenlage schwierig. Es bestehen mehrere Möglichkeiten für die niedrigere Ausbeute, die auch durchaus gemeinsam auftreten könnten. Die deutlich niedrigere Ausbeute fällt direkt bei Vorliegen der ersten Analyseergebnisse auf. Der erste Erklärungsversuch war die in dieser Versuchsreihe festgestellte unvollständige Dispergierung. Durch das Verbleiben einer nicht unbedeutenden Menge von nicht aufgelösten Partikeln, könnte ein relevanter Anteil des Phosphats für den Säureaufschluss (im Inneren der Partikeln) nicht zugänglich gewesen sein. Diese Hypothese hätte eigentlich im Rahmen der letzten durchgeführten Versuchsreihe mit besser dispergierbaren HTC-Kohle überprüft werden sollen. Aufgrund unglücklicher Umstände liegen hierfür nicht alle nötigen Analysen vor, so dass hierzu keine abschließende Aussage getroffen werden kann.

Ein weiterer möglicher Grund für die geringere Phosphorausbeute könnte in der schlechteren Spülbarkeit der in der Membrankammerfilterpresse erzeugten Filterkuchen liegen. In den Laborversuchen zeigt sich, dass durch das Spülen der Filterkuchen die Phosphorausbeute massiv gesteigert werden kann. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die restliche enthaltene Feuchte den selben hohen Phosphorgehalt (ca. 5 – 12 g/l) enthält, wie das erzeugte Filtrat. Verbleibt ein Anteil dieses Filtrats in der festen Phase, wirkt sich dies selbstverständlich auf die zurückgewonnene

Phosphormenge aus. Da für die phosphorreduzierte HTC-Kohle über die Membrankammerfilterpresse ein deutlich höherer TR-Gehalt erreicht wird, würde natürlich auch ohne Spülen eine höhere Phosphorausbeute erreicht werden. Eine theoretische Berechnung anhand eines Einzelversuchs zeigt jedoch, dass selbst wenn der gesamte in der verbleibenden Feuchte enthaltene Phosphor entfernt werden könnte, die P-Ausbeute nur um 5,5 % gesteigert werden könnte, was nicht die 17 % gegenüber den Laborversuchen geringere Ausbeute kompensiert. Außerdem spricht der geringere Säurebedarf, insbesondere TR-bezogen, gegen die Hypothese des verbleibenden Filtrats. Der Säurebedarf spräche eher dafür, dass tatsächlich weniger der HTC-Kohle behandelt oder weniger intensiv behandelt wird.

Die Beobachtungen könnten prinzipiell auch auf die eingesetzte Messtechnik zurückzuführen sein. So besteht einerseits die Möglichkeit, dass der pH-Wert im Reaktor unzureichend genau bestimmt wird und eigentlich etwas höher liegt. Dies führt gemäß der bisherigen Erfahrung zu einer geringeren Phosphorrücklösung bei einem niedrigeren gesamten Säureverbrauch (TR-bezogen). Sofern der Bereich noch unter  $pH = 2$  liegt, kann trotzdem eine hohe Phosphorausbeute erzielt werden. Eine höhere Effizienz der eingesetzten Säure kann dabei ebenfalls erreicht werden. Allerdings werden die pH-Elektroden vor jedem Versuch kalibriert, weshalb hier die prinzipielle Vorgehensweise als mögliche Fehlerquelle ausgeschlossen werden kann. Ein Vergleich zwischen den Messergebnissen der in der Pilotanlage verbauten und der im Labor genutzten pH-Elektroden wird nicht durchgeführt, allerdings werden beide Möglichkeiten zur Messung verschiedener Stoffe im Projekt genutzt wobei nicht der Eindruck entsteht, dass hier Abweichungen auftreten.

Andererseits beruhen die berechneten Ausbeuten auf den erstellten Massebilanzen. Durch die insgesamt eher simple Messtechnik, insbesondere im Bereich der Volumenbestimmung, kann es zu Abweichungen kommen, die sich dann dementsprechend durch die weitere Auswertung fortpflanzen. Dies müsste durch einen geordneten Vergleich mit externer Messtechnik überprüft werden, was im Rahmen des Projekts nicht mehr geleistet werden kann. Im Hinblick auf die technische Umsetzung ist es natürlich nicht zweckmäßig, gerade auch wegen der Kosten, in einem simplen Prozess hochgenaue Messtechnik zu verbauen, weshalb darauf hier auch verzichtet wird. Sollte sich allerdings zeigen, dass sich zu große Abweichungen ergeben, muss überdacht werden, wie ein korrektes Qualitätsmanagement hinsichtlich der Messtechnik umgesetzt werden kann.

Im Bereich der eingesetzten chemischen Analytik kommt es zwar immer wieder zu kleineren Fehlern und Abweichungen, da aber für die Labor- und Pilotversuche die gleichen Methoden zum Einsatz kommen, dürfte darin nicht der Grund für die Abweichungen in den Ergebnissen der beiden Setups liegen.

Bezüglich der Schwermetallverteilung ergibt sich bei der Verwendung von Schwefelsäure ein weniger differenziertes Bild. Die meisten analysierten Schwermetalle liegen hier im Wesentlichen auf demselben Niveau. Lediglich für Zinn, Blei und Chrom ergibt sich ein deutlich höherer Anteil in der flüssigen Phase der Laborversuche im Gegensatz zu den Pilotversuchen. Für Quecksilber, Cadmium und Zink zeigt sich sogar ein etwas höherer Anteil in der Aufschlusslösung der Pilotversuche, wobei hier die Unterschiede deutlich geringer sind.

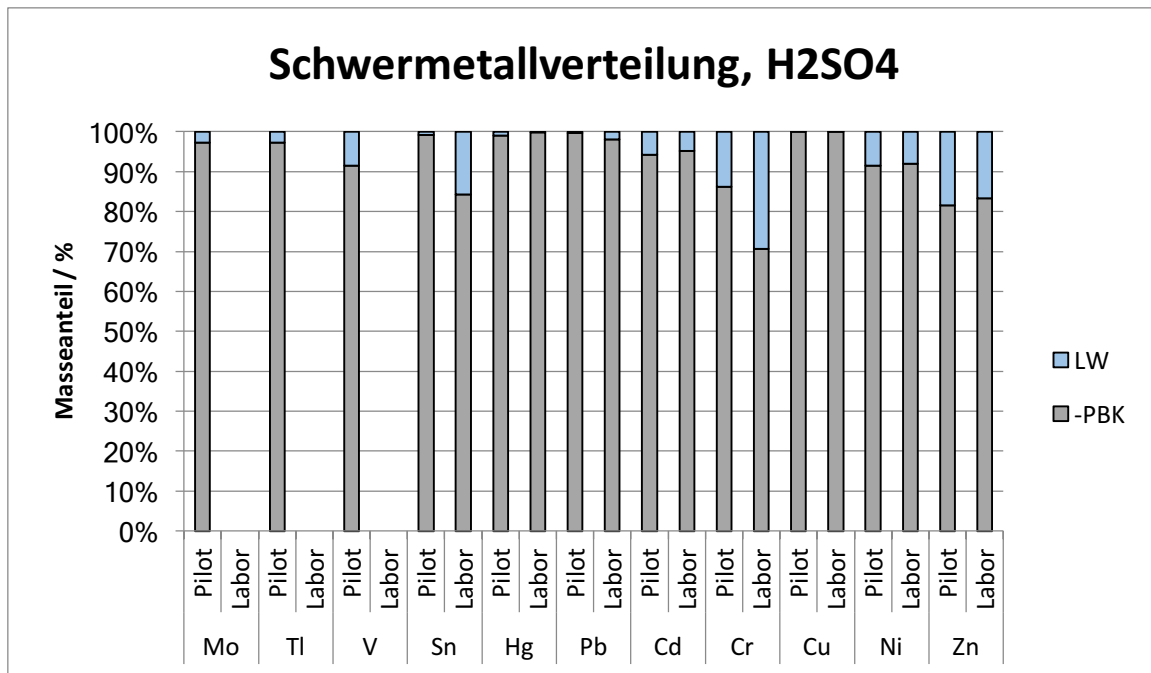


Abbildung 33: Vergleich der Schwermetallverteilung zwischen Labor- und Pilotversuchen bei Verwendung von Schwefelsäure

Die deutlich sichtbaren Unterschiede weisen in die gleiche Richtung wie die Ergebnisse der Phosphorausbeute, weshalb hierfür die gleichen Gründe angenommen werden können. Zeigen sich keine großen Abweichungen kann dies darauf zurückzuführen sein, dass die analysierten Schwermetalle teilweise unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen. Ist dies der Fall, wird die Bestimmungsgrenze als Gehalt angenommen, wodurch sich natürlich sehr ähnliche Werte ergeben.

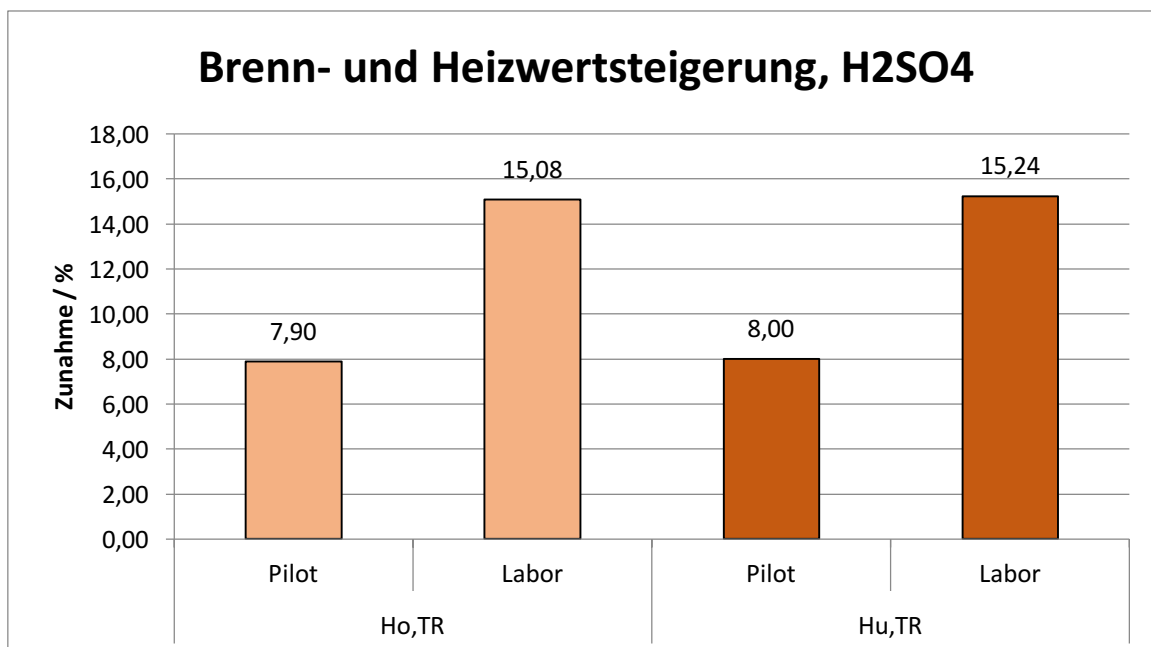
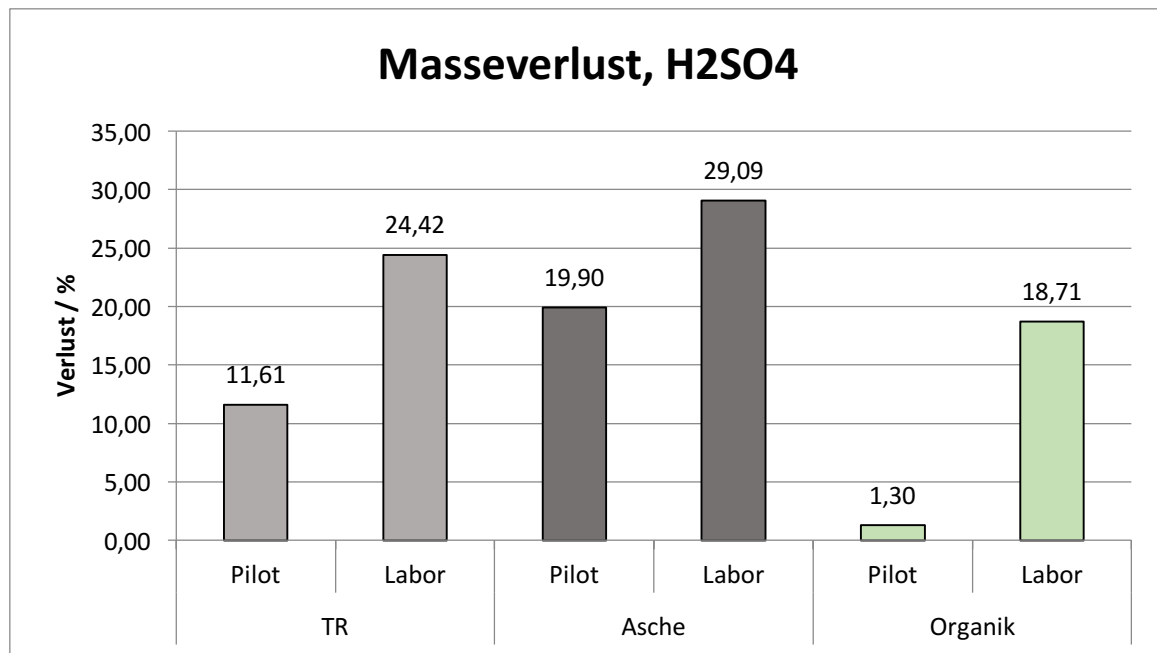


Abbildung 34: Vergleich der Heizwertsteigerung durch Behandlung mit Schwefelsäure in Pilot- und Laborversuchen

In den Pilotversuchen mit Schwefelsäure als Aufschlussäure ist auch ein geringerer Anstieg des oberen und unteren Heizwerts zu verzeichnen, was auf einen geringeren Anteil gelöster anorganischer Bestandteile zurückzuführen ist. Die Gründe hierfür sind im Wesentlichen die gleichen, wie für die Metall-Phosphate, die ja zu den anorganischen Bestandteilen zählen und den größten

Anteil des Masseverlustes ausmachen. Ein weiterer Faktor bezüglich des gesamten Verlustes an Anorganik, spielt auch die Ausfällung von Sulfat durch Bildung von *Calciumsulfat*, was deutlich wird, wenn man den Vergleich zum Aufschluss mit anderen Säuren zieht. Hierfür kann unter Umständen die Reaktionszeit eine Rolle spielen. In der Pilotanlage sind die Standzeiten in der Filtration aufgrund des anderen eingesetzten und (verhältnismäßig) kleiner dimensionierten Systems deutlich höher als bei den Laborversuchen. Womöglich fällt dadurch ein größerer Anteil an *Calciumsulfat* aus, wodurch nicht nur der geringere entfernte Phosphatanteil für den geringeren Masseverlust verantwortlich wäre. Andere anorganische Bestandteile spielen in der Regel nur eine geringe Rolle.



**Abbildung 35: Vergleich des Masseverlusts bei Behandlung mit Schwefelsäure in den Labor- und Pilotversuchen**

#### Säureaufschluss mit Salzsäure

Vergleicht man die Ergebnisse der Säureaufschlüsse mit Salzsäure im Labor und in der Pilotanlage ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei der Verwendung von Schwefelsäure.

So liegt insbesondere die Phosphorausbeute ebenfalls niedriger, ca. 18 %, als in den parallel durchgeführten Laborversuchen. Für die Gründe hierrüber können somit die gleichen Schlüsse gezogen werden, die bereits oben erörtert werden.

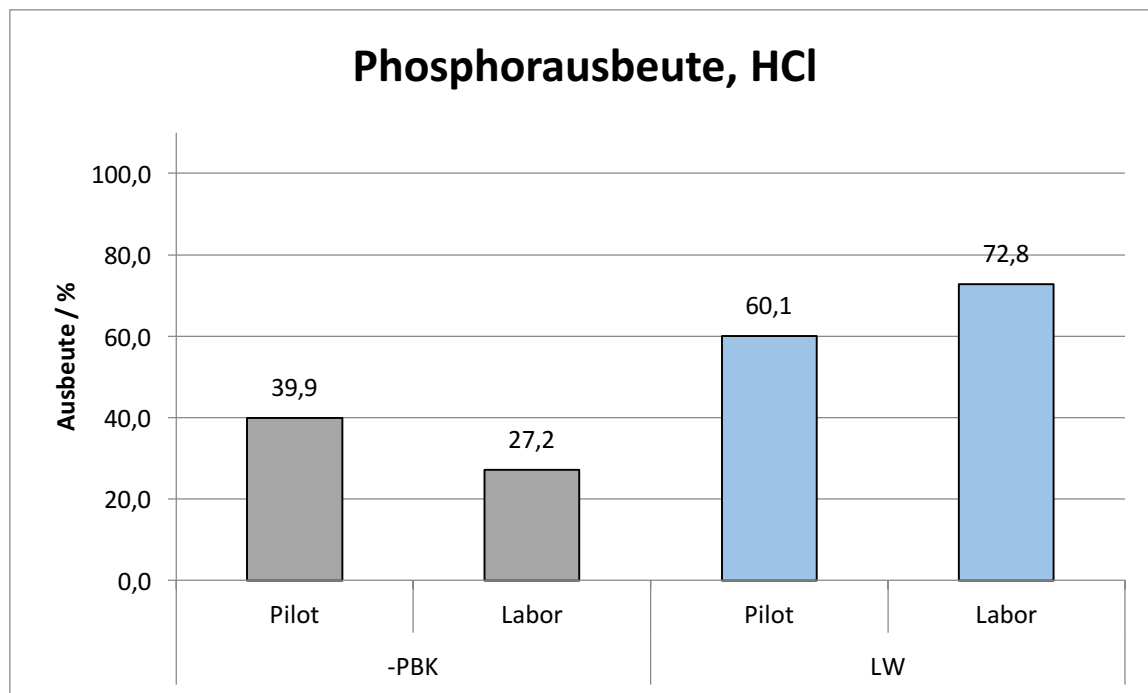


Abbildung 36: Vergleich der Phosphorausbeuten bei Behandlung mit Salzsäure in Labor- und Pilotversuchen

Ein recht deutlicher Unterschied zeigt sich allerdings beim Säureverbrauch. Sowohl TR- als auch P-spezifisch liegt der Säureverbrauch trotz der niedrigeren Ausbeute in den Pilotversuchen deutlich höher als im Laborversuch. Dies könnte ein weiteres Indiz dafür sein, dass nicht die gesamte HTC-Kohle aufgrund der nicht dispergierten Partikeln mit der Säure reagiert. Gleichzeitig erscheint es unwahrscheinlicher, dass eine Abweichung (nach oben) der pH-Wertmessung der Grund für die Abweichungen zwischen Labor- und Pilotversuchen ist.

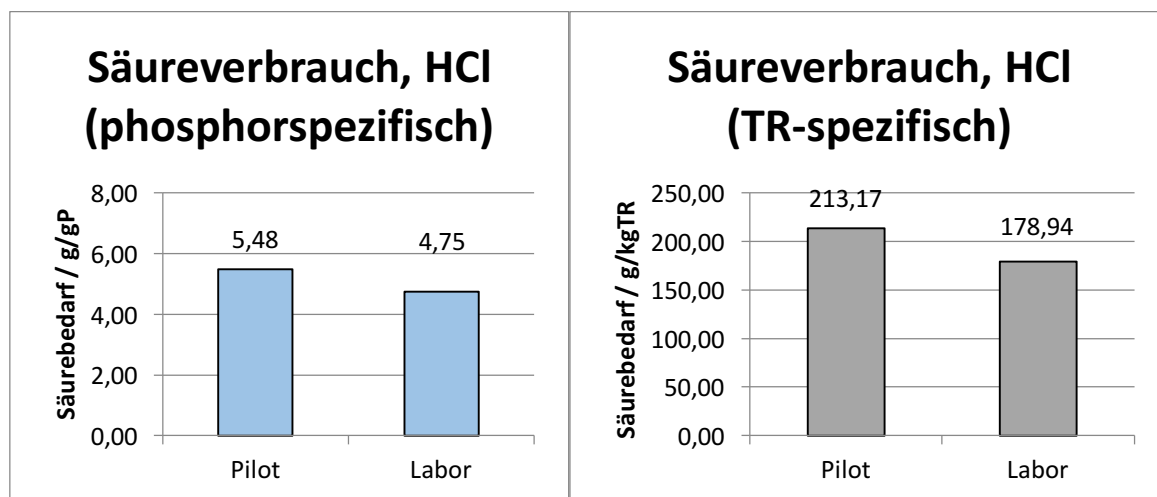


Abbildung 37: Vergleich der Säureverbräuche bei Behandlung mit Salzsäure im Pilot- und Labormaßstab

Für die Schwermetallverteilung zeigt sich bei Behandlung mit Salzsäure wiederum das gleiche Bild, wie bei der Verwendung von Schwefelsäure. Wobei, sofern ein Unterschied feststellbar ist, jeweils die Laborversuche einen höheren Anteil in der flüssigen Phase aufweisen, so dass die Ergebnisse insgesamt konsistenter sind.



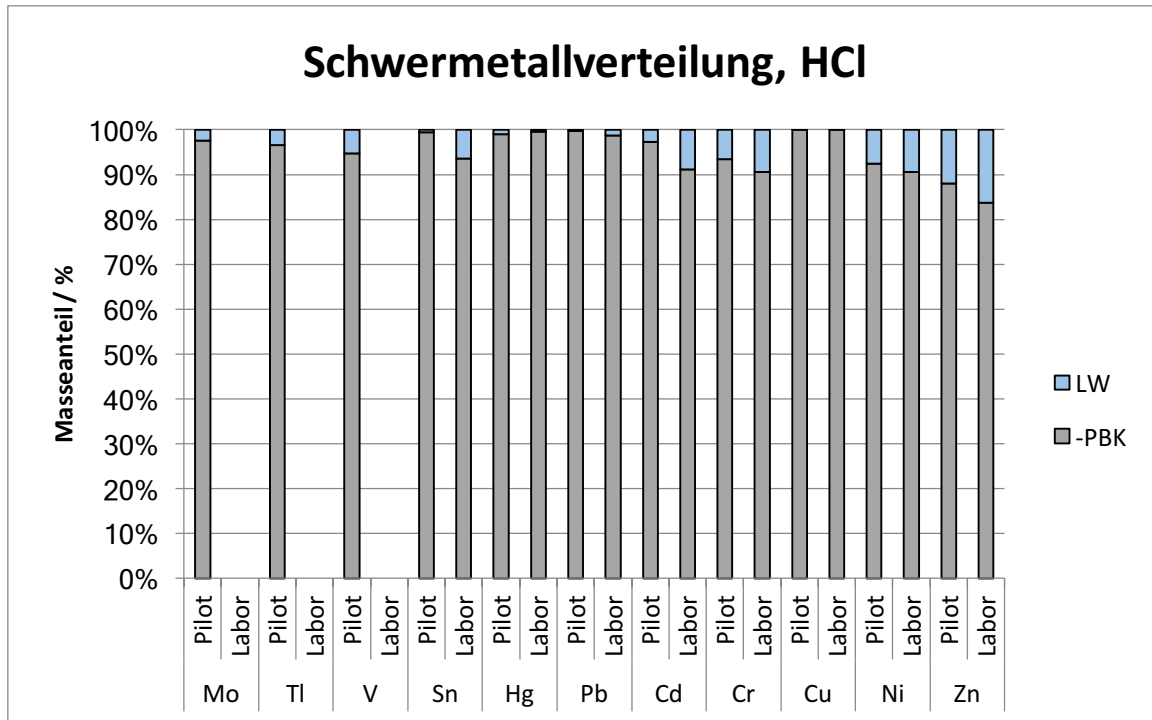


Abbildung 38: Vergleich der Schwermetallverteilung bei Verwendung von Salzsäure in den Labor- und Pilotversuchen

Gleiches, wie für die Phosphorausbeute, gilt für den Anstieg der oberen und unteren Heizwerte der festen Phase und den Masseverlust auf dem dieser Anstieg beruht.

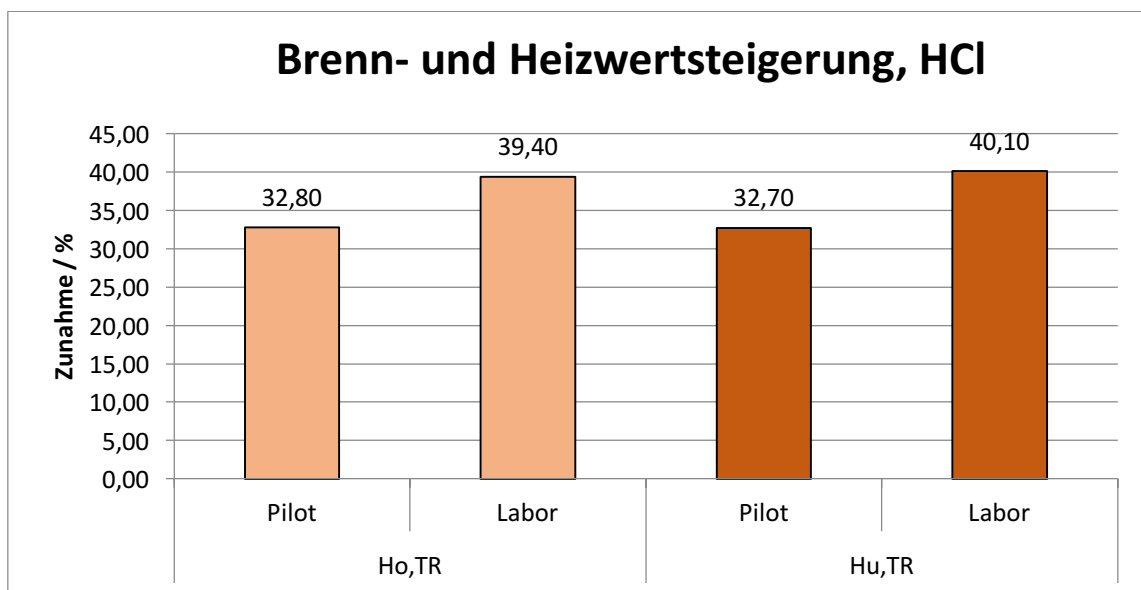
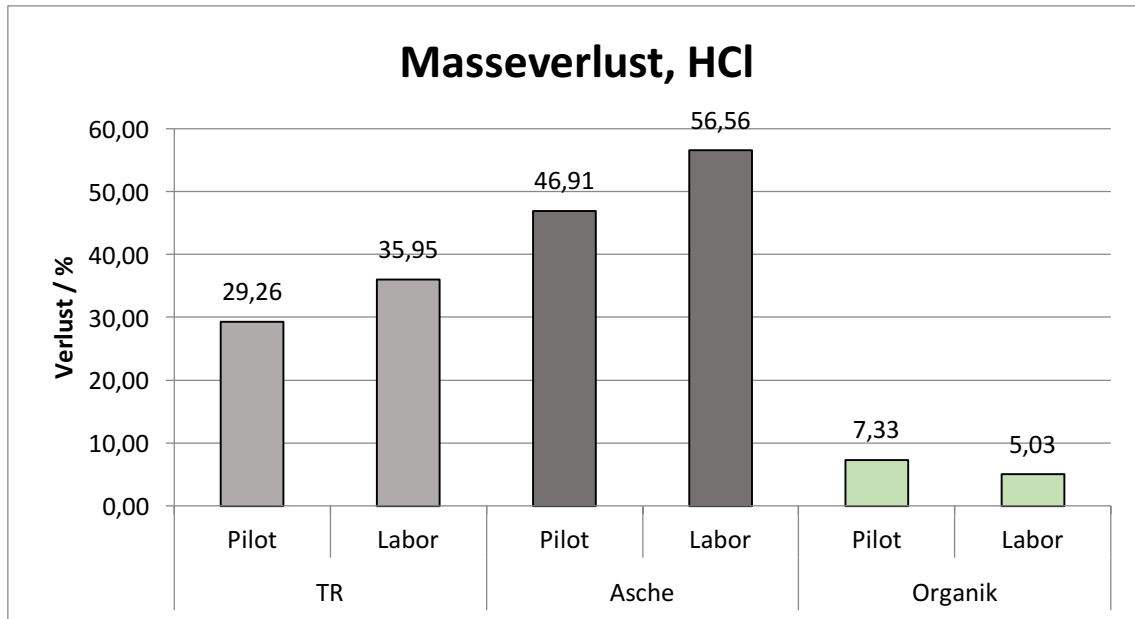


Abbildung 39: Vergleich der Heizwertsteigerung bei der Behandlung mit Salzsäure im Labor- und Pilotmaßstab

Der Masseverlust und somit auch der darauf zurückzuführende Heizwertanstieg fallen bei der Verwendung von Salzsäure deutlich höher aus als bei der Verwendung von Schwefelsäure. Dies wird darauf zurückgeführt, dass kein festes Calciumsulfat gebildet wird.



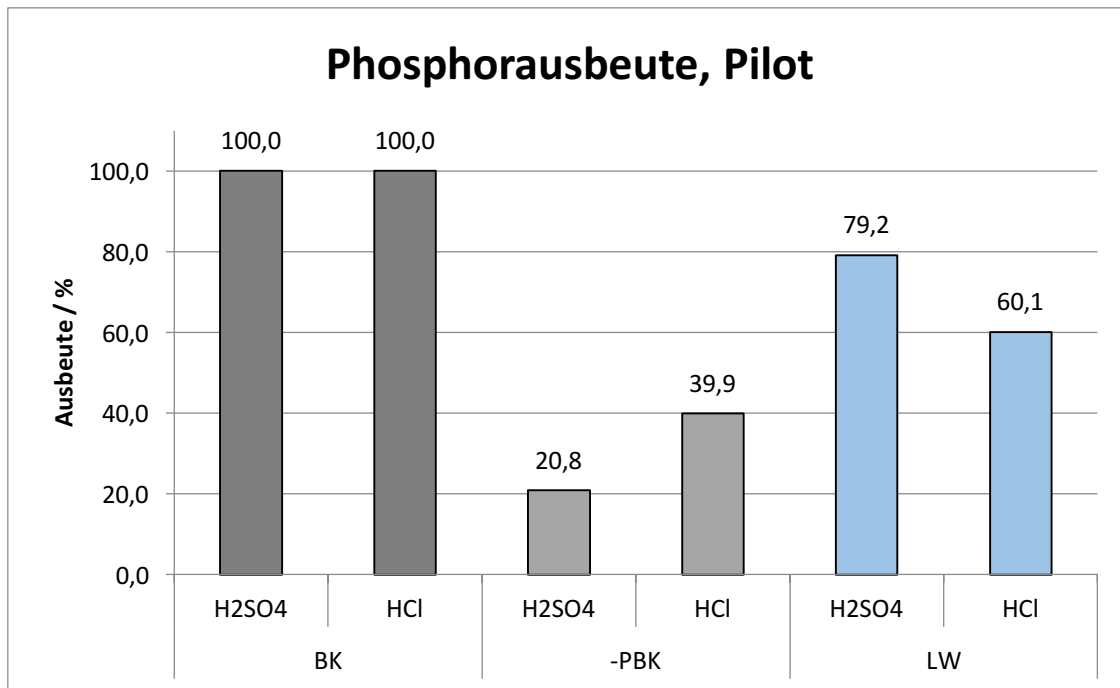
**Abbildung 40: Vergleich der Masseverluste bei Verwendung von Salzsäure in den Labor- und Pilotversuchen**

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ergebnisse der Pilotanlage, insbesondere bezüglich der Phosphorausbeute, weniger gut ausfallen, als in den Laborversuchen, aber noch immer in einem sehr guten Bereich liegen. Ob die geringere Effizienz auf den Einsatz aufgrund des höheren TR-Gehalts weniger geeigneter HTC-Kohle zurückzuführen ist, kann nicht abschließend bewertet werden.

#### *Vergleich Schwefel- und Salzsäure*

Wird der Säureaufschluss mit verschiedenen Säuren durchgeführt zeigen sich teils signifikante Unterschiede, wie auch aus Laborversuchen bereits bekannt ist. Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der an der Pilotanlage durchgeführten Versuche mit Schwefel- und Salzsäure sollen im Folgenden genauer beleuchtet werden.

Ein sehr signifikanter Unterschied zeigt sich in der Phosphorausbeute. So liegt die Phosphorausbeute bei der Verwendung von Salzsäure deutlich niedriger (ca. 25 %), als bei der Verwendung von Schwefelsäure. Dies ist insbesondere beachtenswert, da bei den Versuchen mit Salzsäure ein niedrigerer pH-Wert eingestellt wird.



**Abbildung 41: Vergleich der Phosphorausbeuten bei Verwendung von Schwefel- und Salzsäure**

Das Verhalten zeigt sich auch in allen bisher durchgeführten Laborversuchen und kann somit auf die Verwendung unterschiedlicher Säuren zurückgeführt werden. Die Gründe hierfür sind unklar, es wird vermutet, dass die Wertigkeit der Säurerestionen eine Rolle spielt, und höherwertige Ionen (wie Sulfat) eine stärkere Affinität zu den an Phosphat gebundene Metallionen aufweisen.

Möglicherweise wird die HTC-Kohle aber auch durch Schwefelsäure besser aufgeschlossen, so dass die in organische Partikeln eingebunden Phosphate besser zugänglich werden. Hierbei handelt es sich aber um reine Spekulation. Belege dafür liegen nicht vor.

Der Säurebedarf lässt sich aufgrund der unterschiedlichen molaren Massen und der unterschiedlichen Wertigkeit/Normalität der Säuren nicht direkt vergleichen. Daher wird der „normale“ Säureverbrauch, also die Stoffmenge der Hydronium-Ionen gegenübergestellt.

Phosphorspezifisch zeigt sich hier ein deutlich höherer (ca. 50 %) Verbrauch bei der Verwendung von Salzsäure. Dies zeigt umso mehr, dass die Rücklösung von Phosphat bei der Verwendung von Salzsäure ineffizienter ist, als bei der Verwendung von Schwefelsäure.

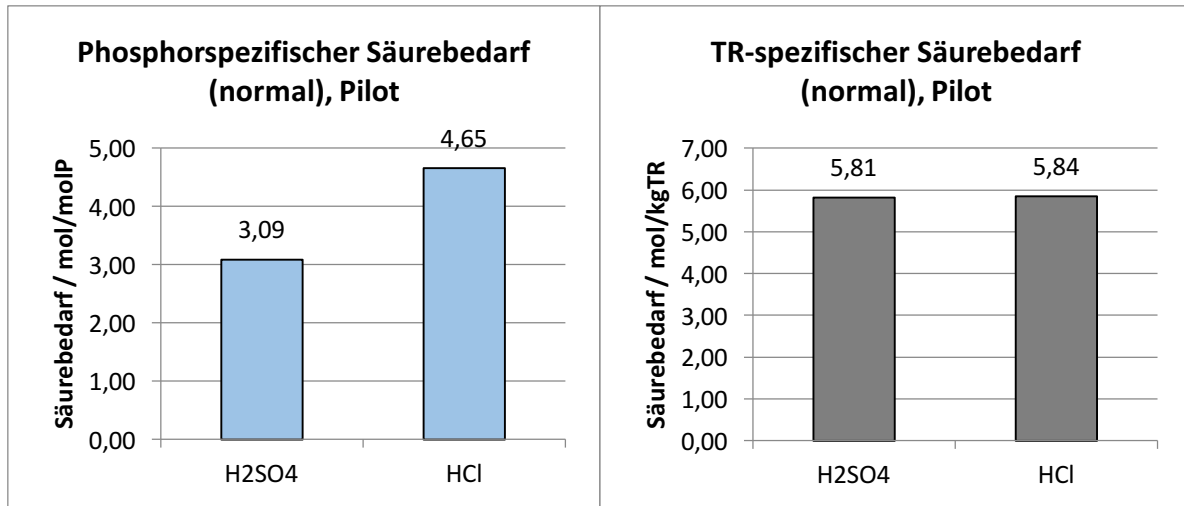


Abbildung 42: Vergleich der Säurebedarfe bei Behandlung mit Salz- und Schwefelsäure

Der TR-spezifische Verbrauch liegt hingegen auf dem gleichen Niveau, was die geringere Effizienz der Behandlung mit Salzsäure ebenfalls untermauert.

Die Schwermetallverteilung zeigt ein ähnliches Bild wie die Phosphorausbeute. So zeigt sich, sofern ein relevanter Unterschied feststellbar ist, bei der Verwendung von Schwefelsäure ein größerer Anteil in der flüssigen Phase. Gründe hierfür sind nicht bekannt, es besteht aber, ebenso wie für die Phosphorausbeute, die Möglichkeit, dass die HTC-Kohle durch Schwefelsäure besser aufgeschlossen wird, oder Schwefelsäure eine höhere Affinität zu den untersuchten Schwermetallen aufweist.

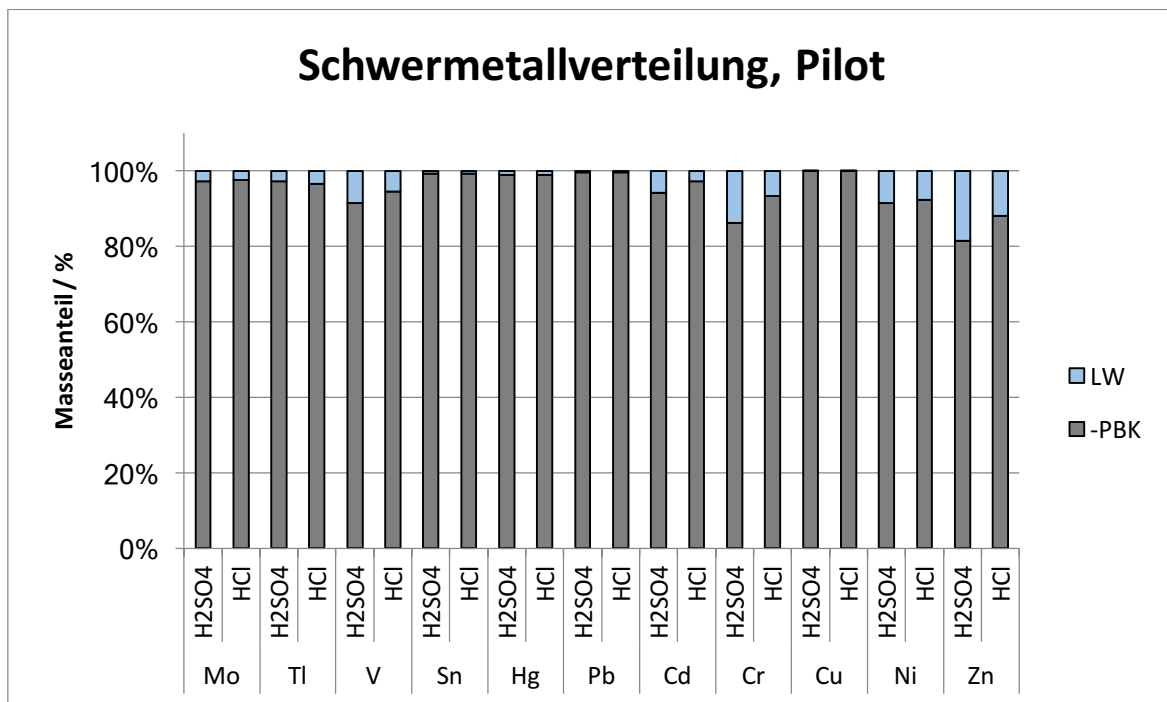


Abbildung 43: Vergleich der Schwermetallverteilung bei Verwendung von Salz- und Schwefelsäure

Wie aus den Laborversuchen bekannt, liegt die Steigerung des unteren und oberen Heizwerts bei der Verwendung von Salzsäure deutlich höher als bei der Verwendung von Schwefelsäure. Die Steigerung ist mit rund 33 % gegenüber ca. 8 % mehr als viermal so hoch.

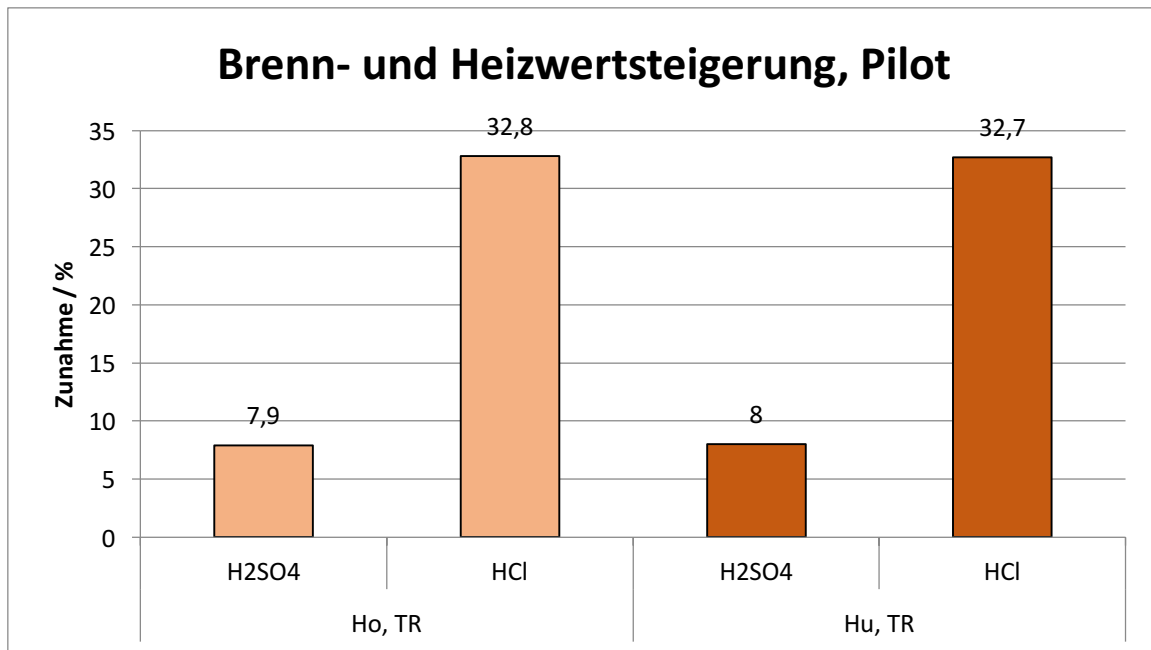


Abbildung 44: Vergleich der Steigerung des oberen und unteren Heizwerts bei Verwendung von Schwefel- und Salzsäure

Die Abbildung 44 zeigt deutlich die Steigerung des Brennwertes, welche sich auf den erhöhten Masseverlust zurückzuführen lässt. Bei der Behandlung mit Salzsäure wird die anorganische Fraktion deutlich stärker reduziert. Zurückzuführen ist dies vermutlich darauf, dass kein schwerlösliches *Calciumsulfat* gebildet wird. Dadurch wird einerseits das enthaltene Calcium, welches vermutlich hauptsächlich als Carbonat und Phosphat vorliegt, entfernt, und andererseits kein zusätzliches Sulfat festgelegt. Dadurch sinkt der Ascheanteil der phosphorreduzierten HTC-Kohle gegenüber der Behandlung mit Schwefelsäure deutlich, andererseits weist die phosphorreduzierte HTC-Kohle einen deutlich niedrigeren Schwefelgehalt auf.

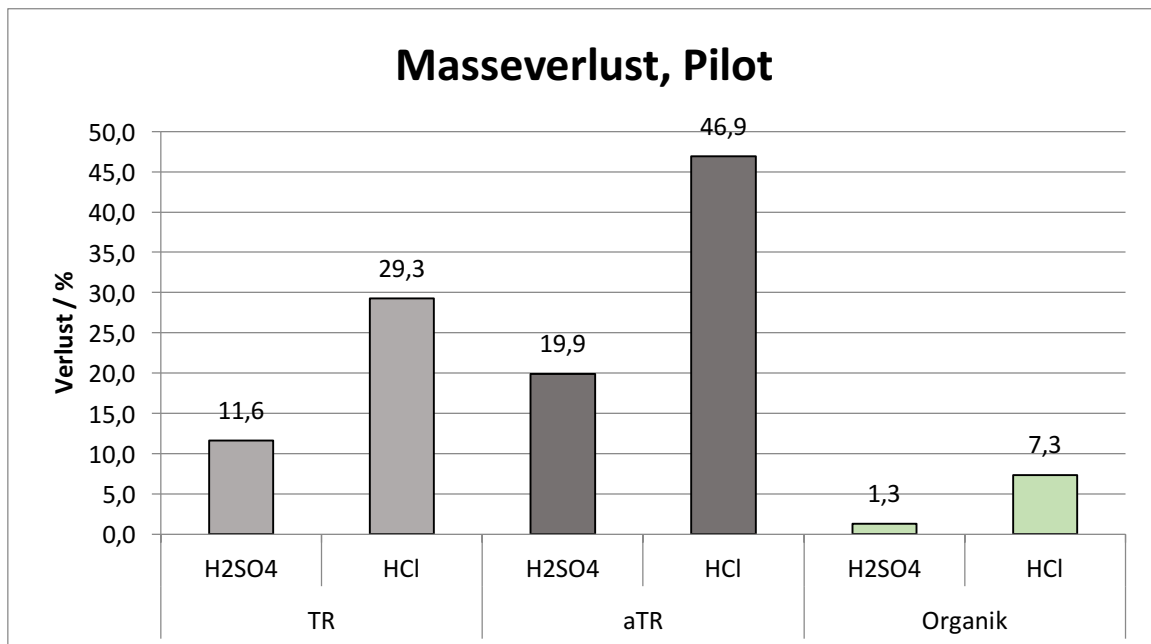


Abbildung 45: Vergleich des Masseverlusts bei Verwendung von Schwefel- und Salzsäure

Abschließend lässt sich sagen, dass die Verwendung von Salzsäure im Säureaufschluss des AVA cleanphos Verfahrens sowohl Nachteile als auch Vorteile hat. So zeigt sich eine geringere Effizienz

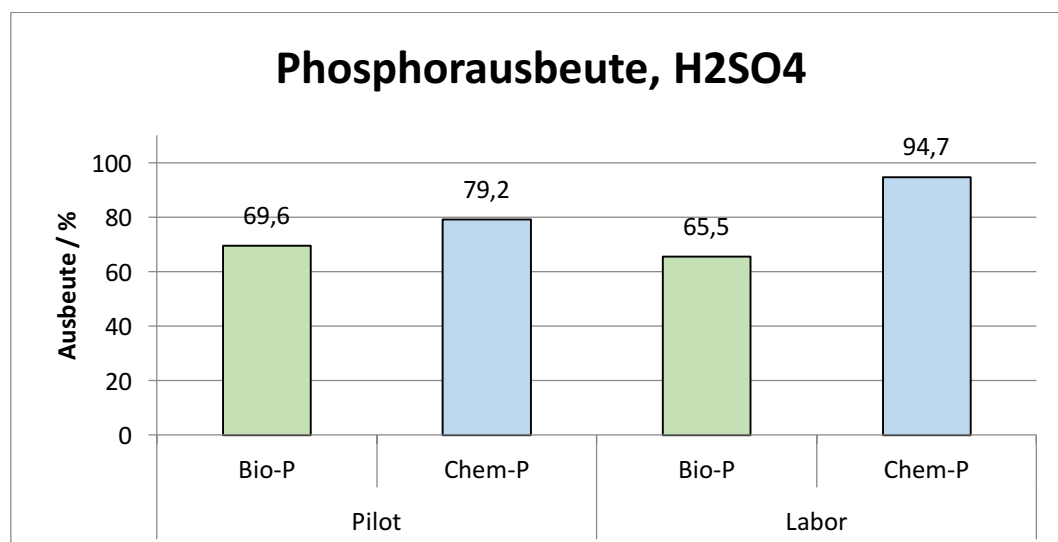
und ein höherer Beschaffungspreis für Salzsäure, dies beeinflusst die Betriebskosten negativ. Dem gegenüber stehen eine höhere Qualität der erzeugten phosphorreduzierten HTC-Kohle hinsichtlich der Heizwerte, des Aschegehalts und des Schwefelgehalts. Bei der Auslegung des Verfahrens müssen also die Anforderungen der nachfolgenden Prozesse und erzielbarer Produkte abgewogen werden. Insgesamt erweitert dies die Möglichkeiten das Verfahren anwendungsspezifisch und flexibel an die Bedürfnisse und Anforderungen des Betreibers anzupassen.

#### Vergleich verschiedener HTC-Kohlen/Klärschlämme

Im Rahmen des Projekts werden in der Pilotanlage drei verschiedene HTC-Kohlen aus drei verschiedenen Klärschlämmen untersucht. Ein Klärschlamm enthält dabei Phosphat welches über Bakterien eliminiert worden ist, sogenanntes *Bio-P*. Die beiden anderen Klärschlämme enthalten Phosphate, die über eine chemische Phosphatelimination mit Eisen und einem geringen Aluminium-Anteil ausgefällt worden sind, sogenannte *Chem.-P*.

#### Vergleich zwischen chemischer und vermehrt biologischer P-Elimination

In Laborversuchen zeigt sich eine deutlich niedrigere Phosphorausbeute bei der Behandlung von *Bio-P-HTC-Kohle* als bei der Behandlung von *Chem.-P-HTC-Kohle* (ca. < 70 % vs > 90 %). In den Pilotversuchen wird dies ebenfalls beobachtet, allerdings mit geringerer Ausprägung (ca. 70 % vs 80 %). Einerseits ist dies darauf zurückzuführen, dass die Versuche mit *Bio-P-HTC-Kohle* aufgrund der Erfahrungen im Labor bei niedrigerem pH-Wert durchgeführt werden. Andererseits weist die *Bio-P-HTC-Kohle* eine deutlich bessere Dispergierbarkeit auf, größere Partikeln werden nicht registriert. Außerdem werden für die Labor- und Pilotversuche nicht die exakt gleichen *Bio-P-HTC-Kohlen* verwendet. Die in den Laborversuchen verarbeitete HTC-Kohle wird mit dem HTC-Pilotsystem K3 erzeugt, die für die Pilotversuche mit dem industriellen Demo-System HTC-0. Bezüglich des Vergleichs von *Bio-P-HTC-Kohle* und *Chem.-P-HTC-Kohle* spielt möglicherweise auch die deutlich unterschiedliche Zusammensetzung eine Rolle. So enthält die *Bio-P-HTC-Kohle* nur einen verhältnismäßig geringen P-Anteil und gesamten Ascheanteil, die verwendete *Chem.-P-HTC-Kohle* hingegen hohe P- und Ascheanteile. Inwiefern im HTC-Prozess aufgrund der Prozessbedingungen Umlagerungen der Phosphate und anderer Bestandteile stattfinden ist leider nicht bekannt.



**Abbildung 46: Ausbeuten in Pilot- und Laborversuchen bei Verwendung von HTC-Kohle aus Bio-P- und Chem-P-Klärschlamm**

Aufgrund der leicht abweichenden Parameter und Bedingungen können hinsichtlich der Gründe keine definitiven Aussagen getroffen werden. Mehrere Gründe kommen in Frage, wobei alle einen relevanten Einfluss haben könnten. Bezüglich der geringeren Ausbeute bei Verwendung von *Bio-P*-

*HTC-Kohle* liegt die Vermutung nahe, dass dies auf die unterschiedliche Bindung des Phosphats zurückzuführen ist. *Bio-P-Klärschlamm*, und somit wahrscheinlich auch *Bio-P-HTC-Kohle*, enthält einen deutlich höheren Anteil an organisch gebundenem oder als *Polyphosphate* vorliegendem Phosphat. Diese Verbindungen scheinen gegenüber der Säure beständiger und schwerer löslich zu sein. Nachrangig besteht auch die Möglichkeit, dass generell ein gewisser ähnlicher P-Anteil in *HTC-Kohle* nicht für den Säureaufschluss zugänglich ist und dieser Anteil aufgrund des geringeren Gesamtgehalts in der *Bio-P-HTC-Kohle* einen größeren Prozentsatz ausmacht.

Dass die Unterschiede weniger deutlich ausfallen, als in den Laborversuchen, kann darauf zurückgeführt werden, dass die *Bio-P-HTC-Kohle* bei einem niedrigeren pH-Wert als die *Chem.-P-HTC-Kohle* behandelt wird. Außerdem spielt vermutlich die deutlich bessere Dispergierbarkeit eine Rolle.

Welchen Effekt die deutlich unterschiedliche Zusammensetzung der beiden *HTC-Kohlen* auf die Ergebnisse hat kann z. Zt. nicht gesagt werden. Zu diesem Themenkomplex, in den auch die *HTC-Prozessbedingungen* einfließen, sollten weitere Untersuchungen stattfinden. Es ist davon auszugehen dass die *HTC-Prozessführung* und die chemische Kinetik einen relevanten Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der *HTC-Kohle-Bestandteile* und somit auf nachfolgende Prozesse hat. So kann durch geschickte Prozessführung und eventuell Zugabe von Zuschlagstoffen vermutlich auch die Phosphorrücklösung positiv beeinflusst werden.

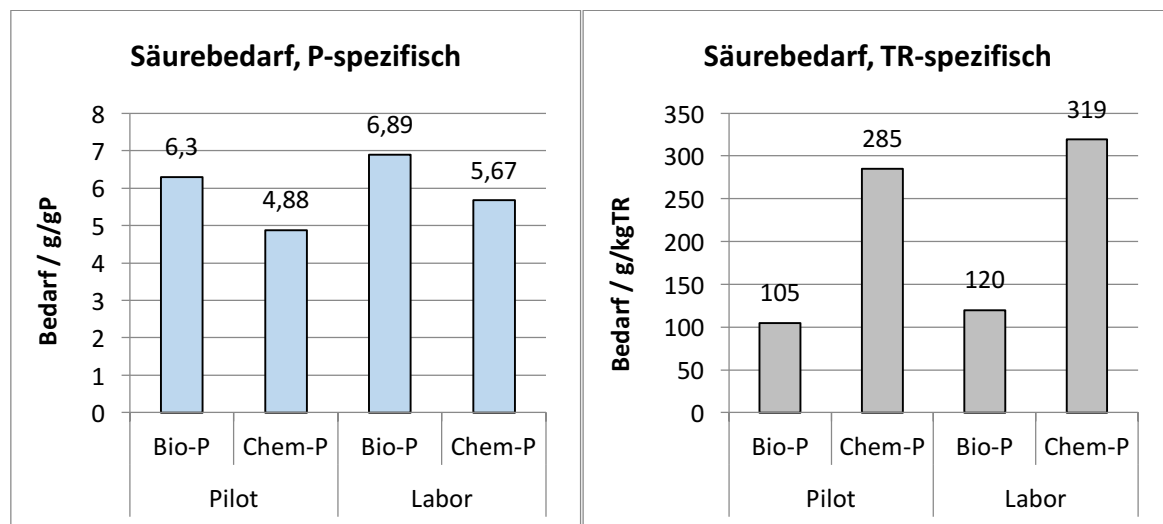


Abbildung 47: Säurebedarf bei Verwendung von HTC-Kohle aus Bio-P- und Chem-P-Klärschlamm

Bezüglich des Säurebedarfs lässt sich festhalten, dass die benötigte Menge (TR-bezogen) hauptsächlich durch den P-Gehalt der verwendeten *HTC-Kohle* bestimmt wird. Dieser liegt bei der *Bio-P-HTC-Kohle* deutlich niedriger, was sich entsprechend auf den Säurebedarf auswirkt.

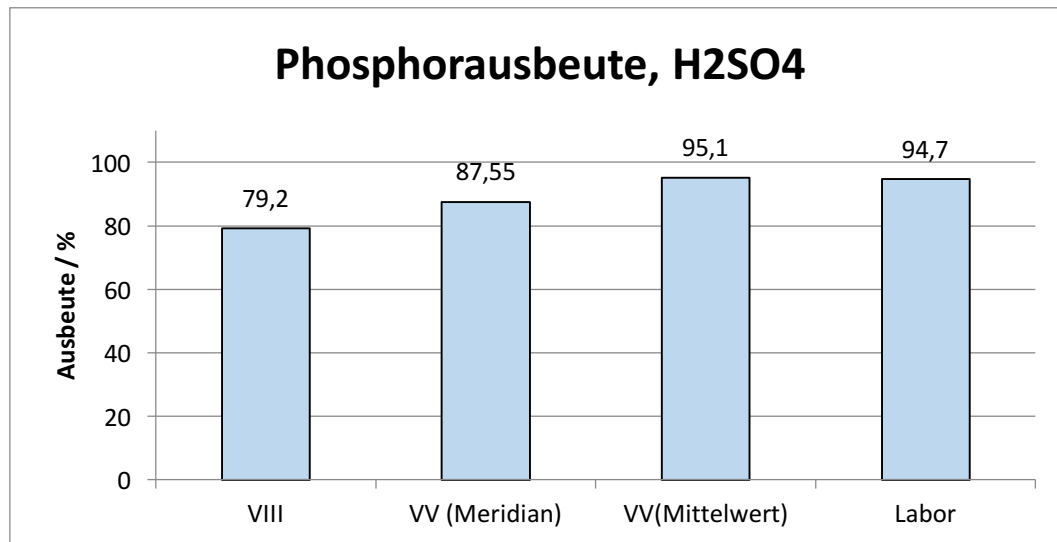
#### Auswirkung des TR-Gehalts der verwendeten *HTC-Kohle*

Der Vergleich verschiedener TR-Gehalte wird auf Grund der Beobachtungen und Ergebnisse aus den Versuchsreihen als relevant eingestuft und findet bei der Industrialisierung der Technik Berücksichtigung.

In den *Versuchsreihen I und II* werden wie im vorigen Abschnitt angesprochen keine Schwierigkeiten beim Auflösen der *Bio-P-HTC-Kohle* aufgetreten, obwohl der TR-Gehalt ebenfalls bei ca. 50 % liegt. Dies spricht dafür, dass eigentlich nicht der TR-Gehalt, sondern die Konsistenz der *HTC-Kohle* für die Dispergierfähigkeit verantwortlich ist.



Für die *Versuchsreihe V* wird ebenfalls besser dispergierbare HTC-Kohle verwendet, die somit eine bessere Vergleichbarkeit zu der in den Versuchsreihen III und IV verwendeten HTC-Kohlen aufweist. Wird für die Phosphorbilanz der arithmetische Mittelwert oder der Meridian der gleichen HTC-Kohlen (i.e aus dem gleichen Klärschlamm) verwendet, ergeben sich mittlere P-Ausbeuten von 95 % oder 88 %, was deutlich höher und im Bereich der Laborergebnisse liegt. Dies ist ebenfalls ein Hinweis darauf, dass durch eine bessere Dispergierung der HTC-Kohle höhere P-Ausbeuten erreicht werden können.



**Abbildung 48: Mögliche Phosphorausbeute bei besser dispergierbarer HTC-Kohle im Vergleich zu Labor- und Pilotversuchen**

#### 4.3.3.2 Fällung

Im Folgenden Kapitel werden die in der Fällung erzielten Ergebnisse genauer betrachtet und erörtert. Im Mittelpunkt stehen dabei die möglichen Zusammenhänge und Fällungsreaktionen. Die großtechnische Umsetzung spielt aufgrund des Entwicklungsstands und der Tatsache, dass für eine industrielle Umsetzung auch andere Verfahren in Betracht kommen eine untergeordnete Rolle.

##### *Einstufige Fällung*

In der einstufigen Fällung mit Kalk kann das in der flüssigen Phase enthaltene Phosphat unabhängig vom konkreten Setup vollständig gefällt werden.

In der ersten Versuchsreihe wird im ersten Versuch eine definierte Menge Kalk als *Kalkmilch*, 20% zugegeben. Im Gegensatz dazu wird in den beiden folgenden Versuchen der Versuchsreihe der pH-Wert der sich bei den Laborversuchen bei der definierten Menge Kalkmilch ergibt mit NaOH voreingestellt. Dabei ergibt sich eine deutlich geringere zugegebene Kalkmenge.

Überraschenderweise wird bei dieser Vorgehensweise ein geringerer Anteil der Sulfationen eliminiert. Allerdings spielt hier eventuell auch die geringere Reaktionszeit eine Rolle, die sich aus dem sichereren Umgang mit der Pilotanlage und der geringeren zuzugebenden Menge Kalkmilch ergibt.

Neben Phosphat werden auch die üblichen Gegenionen Eisen und Aluminium vollständig eliminiert, was den Schluss nahelegt, dass zumindest teilweise, auch Eisen- und Aluminiumphosphate gebildet werden. Die Ergebnisse der am Fraunhofer ISC durchgeführten Analysen bestätigen, dass die Fällungsprodukte hauptsächlich aus Eisen-II-phosphat, Gips und Kalk mit geringem Anteil verschiedener Calciumphosphate besteht.

Das heißt, dass Phosphat zwar vollständig aus der flüssigen Phase zurückgewonnen werden kann, allerdings nicht in Form hochwertiger Calciumphosphate, sondern weit überwiegend in Form minderwertigen Eisenphosphats und obendrein durch Gips und undissoziierten Kalk verunreinigt. Daran zeigt sich, dass die Ausfällung weniger auf der Calciumzugabe, sondern vielmehr auf der pH-Wert-Erhöhung durch die *Hydroxidionen* basiert.

Da *Calciumphosphate* ihre Löslichkeitsminima überwiegend um  $pH = 9$  haben, *Eisenphosphate* jedoch zwischen  $pH = 3$  bis  $pH = 5$ , wird in der zweiten Versuchsreihe versucht möglichst in diesem Bereich zu fällen. Da nicht übermäßig viel *Calciumhydroxid* verwendet werden soll, erfolgt die pH-Wertanpassung mit Natronlauge. Im ersten Versuch wird dabei zunächst mit Natronlauge der pH-Wert angehoben und anschließend eine definierte Menge Kalkmilch zugegeben. Im zweiten Versuch wird zunächst Calciumhydroxid zugegeben und anschließend mit Natronlauge auf  $pH = 9$  eingestellt. In beiden Fällen wird Phosphat vollständig eliminiert. Gleiches gilt aber auch für Eisen und Aluminium. Gegenüber den ersten Versuchen wird nochmals ein geringerer Anteil Sulfat eliminiert.

Durch die Vorgehensweise bedingt liegt der End-pH-Wert im ersten Versuch nicht bei  $pH = 9$ , wie beabsichtigt, sondern deutlich höher bei  $pH > 11$ . Das resultierende Fällungsprodukt unterscheidet sich deutlich von den zuvor (und im Anschluss) erzeugten Fällungsprodukten. So weisen diese eine leicht hellblaue Farbe auf, wohingegen das bei hohem pH-Wert erzeugte Produkt eine tief dunkelblaue Färbung aufweist und beim Kontakt mit Luft langsam eine braune Färbung annimmt.

Dies zeigt eindeutig, dass bei hohem pH-Wert andere chemische Verbindungen gebildet werden, als bei niedrigerem pH-Wert. Aufgrund des Farbwechsels mutmaßlich durch Oxidation und aufgrund der Zusammensetzung des Reaktionsmediums, wird vermutet, dass es sich bei den die Färbung verursachenden Verbindungen entweder um *Eisenhydroxid* oder *Eisensulfat* handelt. Auf Basis dieser Vermutung, wird das spätere Vorgehen für die sequentielle Fällung designt.

Ab *Versuchsreihe III* wird nur noch mit der sequentiellen Fällung gearbeitet. Ausnahme bildet ein Vergleichsversuch im Anschluss an den Säureaufschluss mit Salzsäure.

Abschließend kann festgestellt werden, dass Phosphat durch die einstufige Fällung zwar vollständig zurückgewonnen werden kann, allerdings nicht in Form hochwertiger *Calciumphosphate*. Die gewählten Parameter wie pH-Wert, Reaktionszeit und Zuschlagstoffe haben dabei nur einen geringen Einfluss auf die Ergebnisse. Wird nicht mit Schwefelsäure aufgeschlossen liegt anteilig weniger Calciumsulfat im Fällungsprodukt vor, was die Qualität des Produkts zwar verbessert, aber keinen Einfluss auf das Vorliegen minderwertiger Phosphatverbindungen hat.

#### *Sequentielle Fällung*

In *Versuchsreihe II* wird zum ersten Mal eine zweistufige Fällung durchgeführt. Der ursprüngliche Gedanke ist dabei, im ersten Schritt Sulfat und im zweiten Schritt Phosphat zu fällen. Dies funktioniert allerdings nicht. Die Ergebnisse bezüglich der Phosphat-, Eisen und Aluminiumelimination gleichen im ersten Schritt denen der einstufigen Fällung. Das Fällungsprodukt des zweiten Fällungsschritts besteht im Wesentlichen aus nicht dissoziiertem Kalk. Des Weiteren wird noch ein geringer Anteil Sulfat eliminiert. Der Versuch wird daher bei der Darstellung der Ergebnisse auch als einstufige Fällung behandelt.

In allen weiteren Versuchen (mit Ausnahme eines Vergleichsversuchs nach Säureaufschluss mit *HCl*) wird nur noch eine sequentielle Fällung durchgeführt. Ziel ist allerdings nicht die Vorfällung von *Calciumsulfat*, sondern die Abtrennung von *Eisenionen*, die den Rückgewinnungsprozess deutlich erschweren oder ausschließen.

Dabei wird das Konzept aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen mehrmals verfeinert und erweitert. Grundlegend wird im ersten Schritt bei hohem pH-Wert ohne Calciumzugabe ein eisenreiches Produkt gefällt. Im zweiten Schritt wird durch Calciumzugabe Phosphat gefällt. Dabei wird bei verschiedenen pH-Werten und Reaktionszeiten gearbeitet.

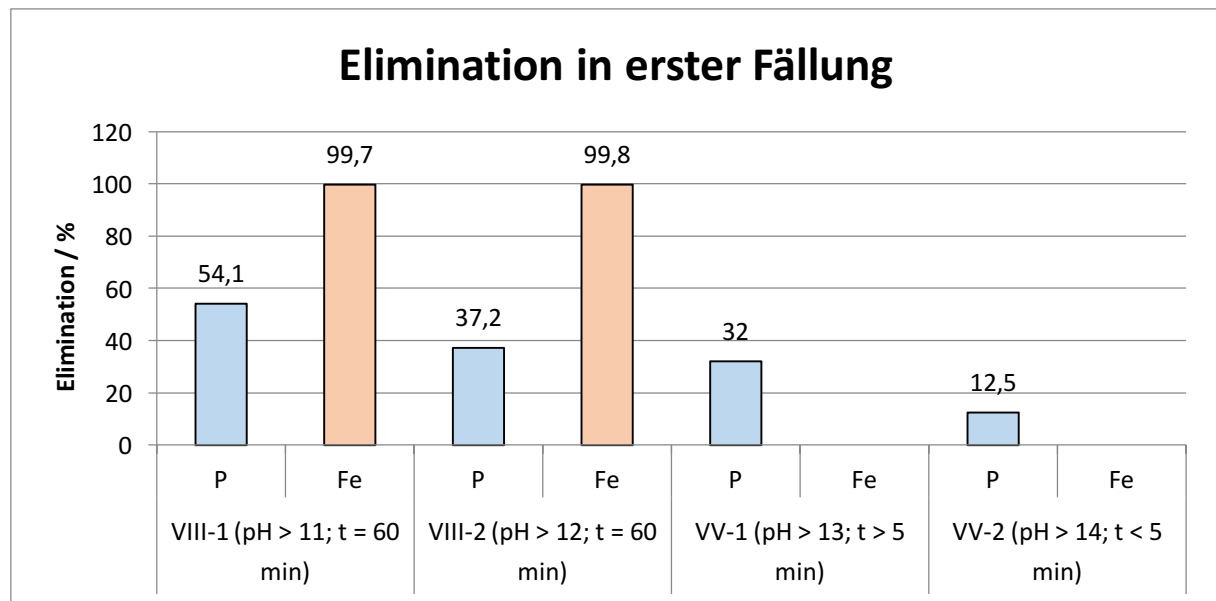


Abbildung 49: Vergleich Eisen- und Phosphorgehalt im ersten Fällungsschritt bei verschiedenen Parametern

Die Ergebnisse der Versuche zeigen, dass bei höheren pH-Werten und kürzerer Reaktionszeit der Eisenanteil im Produkt zu- und der Phosphoranteil abnimmt. Vollständig können die Ausfällungen von Phosphat jedoch nicht unterbunden werden. Die Analyseergebnisse zeigen, dass das Produkt nach Trocknung (also wie oben beschrieben oxidiert, braun) einen hohen Anteil an *Eisenoxid* ( $Fe_3O_4$ , *Magnetit*) enthält, was den Schluss zulässt, dass Eisen im ersten Fällungsschritt hauptsächlich als *Eisenhydroxid* ausfällt. Teilweise liegt der Eisenanteil unter Umständen auch als *Eisenphosphat* und *Eisensulfat*, da diese Ionen ebenfalls zu einem relevanten Anteil vorliegen. Phosphat und Sulfat liegen zu einem kleinen Anteil vermutlich auch als Na-, Mg-, und Calciumsalze vor, wobei der Anteil der genannten Metalle vergleichsweise gering ist.

Über alle Versuche mit sequentieller Fällung wird festgestellt, dass die Produkte mit steigendem pH-Wert eine schlechtere Entwässerbarkeit aufweisen und mengenmäßig weniger werden. Vermutlich ist beides auf den geringeren Anteil von Eisenphosphaten zurückzuführen. Durch die Molekülstruktur (größer) bildet sich scheinbar ein größerporiges Produkt, welches dadurch besser entwässert werden kann.

Interessant ist, dass die nach Aufschluss mit Salzsäure durchgeführten zu deutlich anderen Ergebnissen führen. So wird bereits im ersten Schritt Phosphat vollständig ausgefällt, wobei das erzeugte Produkt rein optisch ähnliche Eigenschaften aufweist, die Färbung (vor Oxidation) geht allerdings eher ins Grünliche. Die vollständige Ausfällung von Phosphat ist vermutlich auf den deutlich höheren Calciumgehalt in der Aufschlusslösung zurückzuführen, der bereits unter Punkt 4.3.3.1 *Säureaufschluss* beschrieben ist. Des Weiteren steht Phosphat aus dem gleichen Grund auch weniger in Konkurrenz zu Sulfat. Im zweiten Fällungsschritt fällt hier nur der zugegebene Kalk wieder aus.

Im zweiten Fällungsschritt kann Phosphat in nahezu allen Fällen vollständig ausgefällt werden. Nur bei einer geringen Kalkzugabe verbleibt ein hoher Anteil in der flüssigen Phase. Neben Phosphat und

Calcium wird dabei auch Sulfat ausgefällt. So werden zwar *Calciumphosphate* zurückgewonnen, allerdings mit einem großen Anteil an Gips und teilweise auch undissoziiertem Kalk verunreinigt.

Ob die Zugabe von Schwefelsäure einen Einfluss auf die Bildung von *Calciumphosphaten* hat, kann hier nicht festgestellt werden. Gemäß der Analytik enthalten die Fällungsprodukte aus beiden derartigen Versuchen einen relevanten Anteil. Im ersten Versuch überwiegt aufgrund der nachträglichen Kalkzugabe der Gipsanteil. Die beiden Produkte und Versuche sind somit nicht vergleichbar, es kann jedoch vermutet werden, dass die zugegebene Calciummenge eine größere Rolle für die Ausfällung spielt. Wie bereits angesprochen scheint die Gipsfällung langsamer abzulaufen und andererseits bei geringeren Mengen die Fällung von *Calciumphosphaten* bevorzugt zu sein.

Im letzten Versuch zeigt sich ein interessantes Phänomen, das in sonstigen Versuchen nicht beobachtet wird. In allen flüssigen Proben bilden sich über den Zeitraum von zwei Tagen Kristalle. Ebenfalls bilden sich auf dem Tropfblech der Membrankammerfilterpresse während der Separation der zweiten Fällung Kristalle. Die Analytik dieser Zufallsprodukte zeigt, dass im Filtrat der zweiten Fällung *Natriumphosphate* und im Filtrat der zweiten Fällung *Di-Natriumsulfat* auskristallisiert.

Dies könnte auf zwei mögliche Gründe zurückzuführen sein. So wird in dem betroffenen Versuch sehr viel Natronlauge zugegeben um einen möglichst hohen pH-Wert zu erzielen. Dies führt natürlich neben einem hohen pH-Wert zu einer hohen Natriumkonzentration, die die Kristallisation befördern kann. Des Weiteren liegen die Umgebungstemperaturen zum Versuchszeitpunkt um den Gefrierpunkt. Möglicherweise wirken sich bildende Eiskristalle als Keime wirken und so die Kristallisation der Verbindungen begünstigen.

Da das Verhalten nur zufällig entdeckt wird, werden keine weiteren Versuche zur genaueren Untersuchung des Phänomens angestellt. Es wird jedoch vermutet, dass durch eine weitere Untersuchung interessante Erkenntnisse gewonnen werden können. Aufgrund des hohen Chemikalienverbrauchs und der extremen Bedingungen ( $pH \gg 12$ ) ist fraglich ob die Erkenntnisse für eine technische Umsetzung relevant sind. Allerdings kann bereits durch Zufall ein im Verhältnis zu den anderen Fällungsprodukten sehr reines Produkt erzeugt werden, was natürlich sehr vorteilhaft ist. Außerdem würde prinzipiell, anders als in den durchgeführten Versuchen, nur Natronlauge für die Fällung und anschließende Kristallisation benötigt werden.

#### *Allgemeines und Technik*

Da es sich bei der hier durchgeführten Fällung um einen technisch simplen Prozess handelt, ist die Pilotanlage ohne Einschränkungen geeignet.

#### **4.3.3.3 Chemikalienverbrauch**

Der Chemikalienverbrauch für den Säureaufschluss liegt im Bereich dessen, was auch in den Laborversuchen beobachtet wird. Dies bedeutet zwar einen erhöhten Bedarf, der allerdings im Vergleich zu ähnlichen Verfahren als sehr effizient eingeschätzt wird.

Der Chemikalienbedarf für die Fällung ist ebenfalls erheblich, insbesondere wenn eine zweistufige Fällung durchgeführt wird. Eine wirtschaftliche Phosphorrückgewinnung ist in der Form nicht möglich und eine Optimierung somit dringend notwendig. Insbesondere im Bereich der Fällung liegt der Fokus der durchgeführten Versuche aber nicht nur auf einem möglichst niedrigen Chemikalienverbrauch, sondern auf einer grundlegenden Untersuchung. Die dabei erzielten Erkenntnisse bieten deutlichen Spielraum für die Optimierung, sowohl des Chemikalienverbrauchs, als auch der Produkte.

Ansatzpunkte können hier insbesondere die Kreislaufführung von Teilströmen sowohl der Aufschlusslösung als auch der Filtrate der Fällungen, aber auch das Weglassen unnötiger

Operationen im Bereich der Fällung und Bestimmung der optimalen Reaktionsparameter sein. Welche dies sind kann auf Basis der Ergebnisse geschätzt und in Laborversuchen detailliert untersucht werden.

#### 4.3.3.4 Gesamtbilanz

Im Folgenden soll auf Basis der Versuche eine Gesamt-Massen- und Phosphorbilanz von Klärschlamm über HTC-Kohle bis zum Fällungsprodukt, also die im Projekt genutzte Prozesskette, dargestellt werden. Der Übersichtlichkeit halber werden dabei nur phosphorhaltige Stoffe erwähnt. Die Produkte, welche nicht intern weiterverwendet werden, sind in den untenstehenden Tabellen blau hinterlegt. Für das HTC-Prozesswasser (PW) und das Filtrat der zweiten Fällung (FF2) wird ein anderer Farbton gewählt, da diese keine Produkte darstellen, sondern im Gesamtkonzept der weiteren Aufbereitung und Extraktion zugeführt werden.

In *Tabelle 19* sind die Werte für *Versuchsreihe III* dargestellt. Diese Versuchsreihe ist gut dokumentiert und die Vorgehensweise entspricht der im Projekt etablierten Standardvorgehensweise. Aufgrund der angesprochenen Probleme liegen die Werte für Phosphorausbeuten niedriger als erwartet. Des Weiteren entspricht die Vorgehensweise bei der Fällung noch nicht dem im Projekt erarbeiteten Entwicklungsstand.

**Tabelle 19: Massen- und Phosphorbilanz Prozesskette, Versuchsreihe III**

Prozess		HTC			cleanphos		Fällung 1		Fällung 2	
Produkt		KS	PW	BK	-PBK	LW	FP1	FF1	FP2	FF2
$m_{ges}$	/ kg	362	625	113	91	329	44	311	30	292
$m_{TR}$	/ kg	83	15	60	56	36	23	22	16	15
$m_P$	/ kg	3,1	0,1	3	0,6	2,4	0,9	1,5	1,4	0,2
$n_P$	/ %	100	2	98	20	78	29	49	44	5
Verwendung		Input HTC	Output HTC	Input cleanphos	Output cleanphos	Input Fällung 1	Output Fällung 1	Input Fällung 2	Output Fällung 2	Output Fällung 2

Daher wird in *Tabelle 20* zusätzlich die Massen- und Phosphorbilanz für *Versuchsreihe V* dargestellt. Für diese Versuchsreihe liegen allerdings nicht ausreichend Daten vor um die Ergebnisse als sicher zu betrachten. Insbesondere für die HTC müssen, wie bereits beschrieben, einige Annahmen getroffen werden. Die Ergebnisse stellen also eher eine Art Benchmark dar, den es in Zukunft zu validieren gilt. Es erscheint jedoch realistisch, dass diese Ergebnisse erreicht werden können. Die dargestellten Werte basieren auf der Annahme des Meridians des Phosphorgehalts für HTC-Kohlen aus dem gleichen Klärschlamm.

**Tabelle 20: Massen- und Phosphorbilanz Prozesskette, Versuchsreihe V**

Prozess		HTC			cleanphos		Fällung 1		Fällung 2	
Produkt		KS	PW	BK	-PBK	LW	FP1	FF1	FP2	FF2
$m_{ges}$	/ kg	300	579	160	75	250	28	240	40	218
$m_{TR}$	/ kg	83	12	60	52	30	23	22	16	15
$m_P$	/ kg	3,1	0,1	3	0,2	2,8	0,3	2,5	2,5	0
$n_P$	/ %	100	2	98	6,4	91,6	11,5	80,1	80,1	0
Verwendung		Input HTC	Output HTC	Input cleanphos	Output cleanphos	Input Fällung 1	Output Fällung 1	Input Fällung 2	Output Fällung 2	Output Fällung 2

In *Abbildung 50* ist die Massen- und Phosphorbilanz aus *Tabelle 19* zusätzlich als Prozessschema dargestellt. Hier sind auch alle Zuschlagstoffe für jeden Schritt der Prozesskette dargestellt.

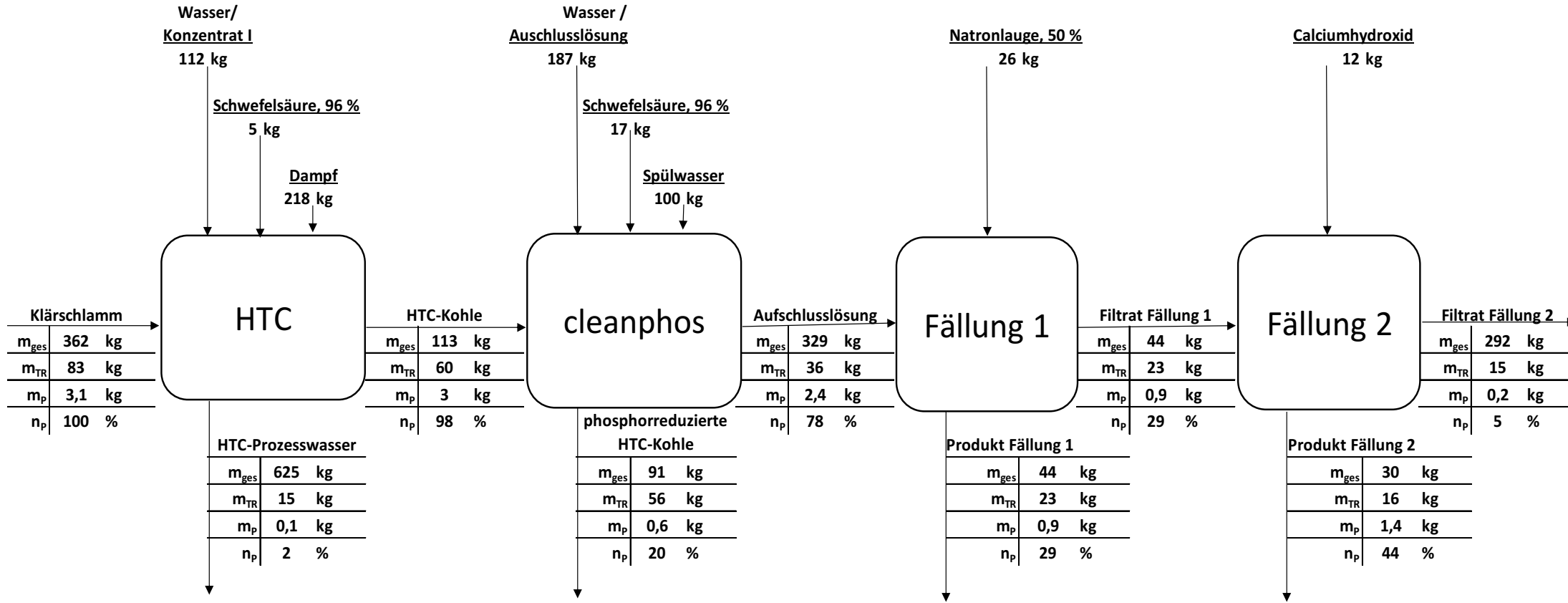


Abbildung 50: Massen und Phosphorbilanz für die Prozesskette (Prozessschema)

## 4.4 Analytik

### 4.4.1 Externe Analytik

Durch den Vergleich verschiedener Analyse- sowie Aufschlussmethoden zeigt sich, dass sich teilweise deutliche Abweichungen ergeben. Die bisher standardmäßig angewandte Methode, *ICP* mit Mikrowellenaufschluss nach DIN, zeigt dabei die stärksten Abweichungen in der Bilanzierung verschiedener Stoffe (insbesondere Phosphor und damit assoziierbare Element, wie Eisen). Das Problem liegt dabei offenkundig an dem ungenügenden Aufschluss, insbesondere von schwerlöslichen Phosphaten. Mit einem Vollaufschluss werden deutlich bessere Ergebnisse, also geringere Abweichungen in den Bilanzen erzielt. Die *Röntgenfluoreszenzanalyse* liefert bezüglich der Elementgehalte ebenfalls gute Ergebnisse, da es sich um ein optisches Verfahren handelt wird die Anfälligkeit für Abweichungen in der Probenzusammensetzung als höher eingeschätzt, was sich auch in teils erheblichen Ausreißern der Messwerte zeigt.

Auch die beiden geeigneteren Methoden liefern keine perfekten Ergebnisse, was aber auch nicht zu erwarten ist. Schließlich liefert jede analytische Methode nur eine je nach Anwendungsfall mehr oder minder genaue Abbildung der Realität, die durch viele Einflussfaktoren verfälscht werden kann und wird.

### 4.4.2 Analytik der Fällungsprodukte

Aufgrund des hohen amorphen Anteils der Fällungsprodukte eignen diese sich nicht sonderlich gut für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mittels *XRD*. Es können allerdings einige der enthaltenen Verbindungen identifiziert werden. In Verbindung mit den mittels *ICP* bestimmten elementaren Zusammensetzungen können so gute Rückschlüsse auf die enthaltenen Verbindungen gezogen werden.

Die kristallinen Produkte lassen sich deutlich besser bestimmen, wobei das Vorliegen vieler verschiedener Derivate die exakte Bestimmung, insbesondere des Phosphorprodukts, erschwert.

Die Kombination der beiden Methoden zeigt, dass die Produkte Phosphor enthalten, teilweise auch die gewünschten *Calciumphosphate*, allerdings auch einen großen Anteil störender oder unerwünschter Substanzen. In allen mittels Calcium gefällten Produkten ist ein großer bis überwiegender Anteil *Calciumsulfat* (Gips) enthalten. Dies überrascht aufgrund der geringen Löslichkeit von Gips selbst im stark Sauren nicht, im Gegenteil wird vor Durchführung gar mit einer nahezu vollständigen Ausfällung gerechnet. Wie im vorigen Kapitel bereits angesprochen scheint die Ausfällung durch eine hohe Calciumkonzentration und eine lange Reaktionszeit begünstigt zu werden. Hier bietet sich ein Ansatzpunkt für die Optimierung der Fällungsprodukte an.

Ebenfalls einen hohen bis sehr hohen Anteil an diesen Fällungsprodukten hat *Calciumhydroxid* (Kalk), was im Vorhinein nicht erwartet wird. Es ist offensichtlich, dass es sich dabei um nicht dissoziierten Kalk handelt, der nach der Zugabe nicht gelöst wird. Dies ist einerseits auf die teilweise kurzen Reaktionszeiten, andererseits aber auch auf die hohe Dosierung und den geringeren (als erwarteten) Verbrauch durch die Fällung von *Calciumsulfat* zurückzuführen. Hier zeigt sich ein weiterer Ansatz für die Optimierung, insbesondere des Chemikalienverbrauchs. Auf Basis der im Projekt gefundenen Ergebnisse können Grenzen für die optimale Einsatzmenge an Kalk festgelegt werden.

Bei der einstufigen Fällung wird hauptsächlich *Eisen-(II)-Phosphat* gebildet, dass mit einem hohen Anteil der genannten Verbindungen (Kalk und Gips) verunreinigt ist. Wird bei hohem pH-Wert gefällt, werden neben *Eisenphosphaten* auch *Calciumphosphate* und *Eisenhydroxide* gebildet. Auch hier liegen Verunreinigungen durch Gips und Kalk vor. Abgesehen von den Verunreinigungen durch Gips



(nur sehr geringer Anteil) und Kalk gilt das Gleiche für das Fällungsprodukt der ersten Fällung bei sequentieller Fällung nach Aufschluss mit Salzsäure.

Die Fällungsprodukte der ersten Fällung der sequentiellen Fällung bestehen (im getrockneten Zustand) hauptsächlich aus *Eisenoxid*, was auf Basis des beobachteten Farbumschlags bei Kontakt mit Luft, den Schluss zulässt, dass *Eisenhydroxide* ausfallen. Es zeigen sich auch Anteile von Sulfat und Phosphat, sowie Magnesium, Natrium und Aluminium. Vermutlich liegen verschiedene Verbindungen der genannten Elemente vor, konkret nachgewiesen werden *Natriumsulphatverbindungen*.

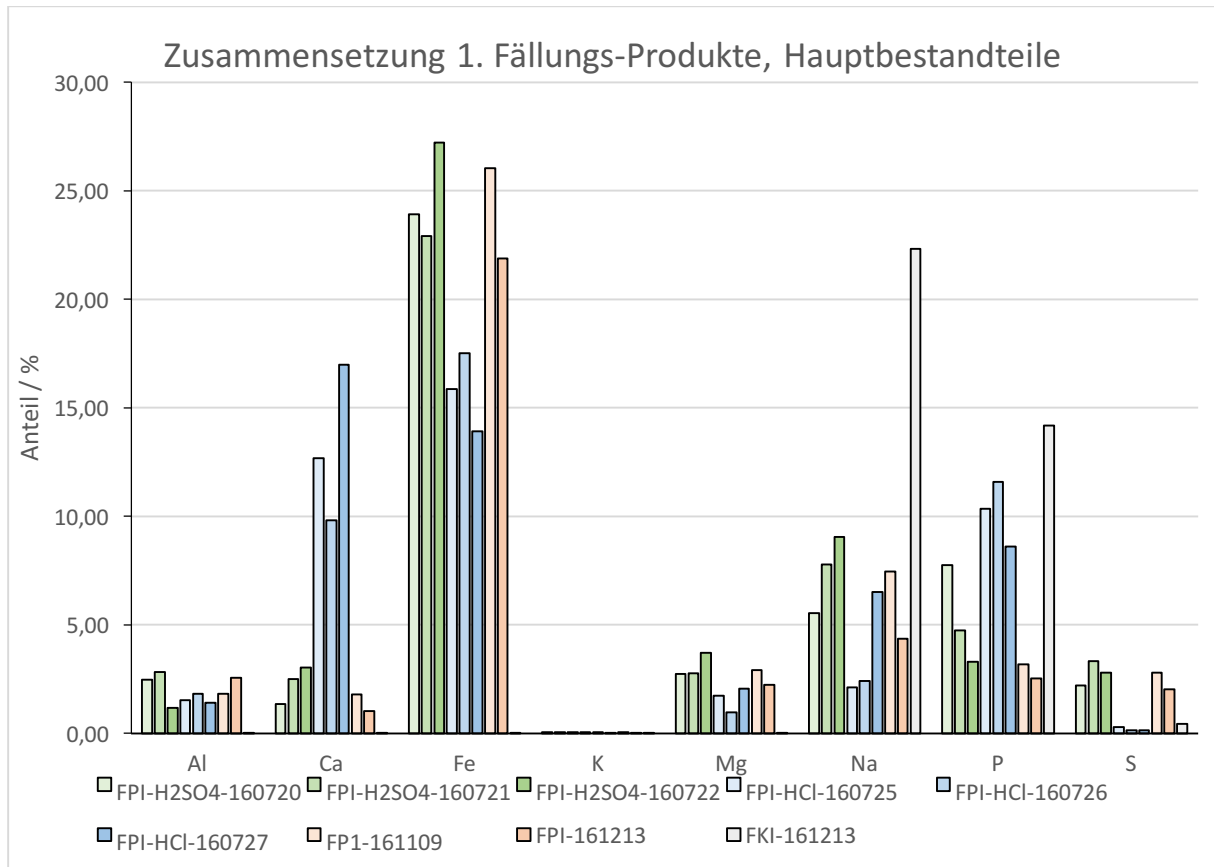
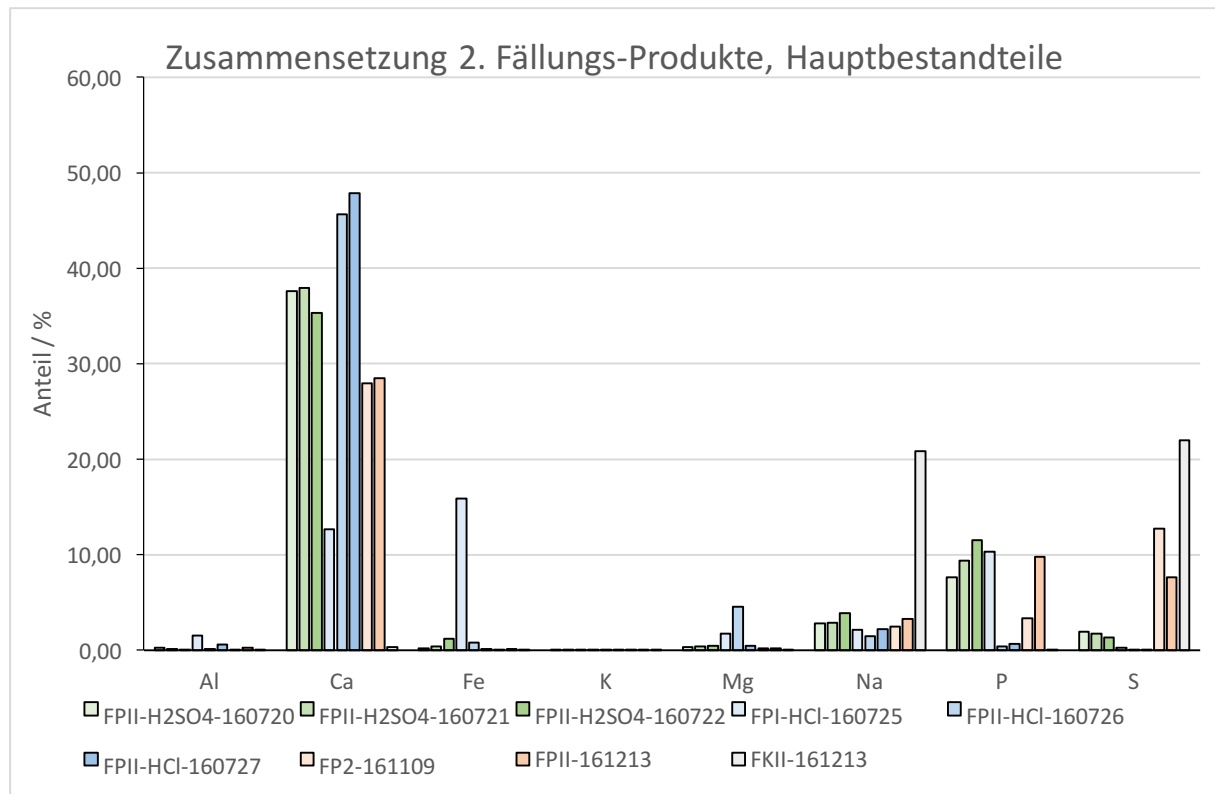


Abbildung 51: Vergleich der Zusammensetzung der Produkte der ersten Fällung bei sequentieller Fällung



**Abbildung 52: Vergleich der Zusammensetzung der Produkte der zweiten Fällung bei sequentieller Fällung**

Insgesamt betrachtet werden in den Versuchen keine hochreinen Produkte erzeugt, die Ergebnisse zeigen aber das Potential für weitere Optimierungen. Soll eine großtechnische Umsetzung erfolgen, muss dies definitiv geschehen, da die erzeugten Produkte entweder unrein vorliegen oder durch weitere Prozessschritte aufgereinigt werden müssen. Momentan untersucht die AVA GmbH auch andere Rückgewinnungsverfahren aus der Aufschlusslösung, mit denen bereits gute Ergebnisse erzielt werden konnten.

Das größte Potential im Bereich der Fällung weisen die Zufallsprodukte auf, da es sich um verhältnismäßig reine Produkte handelt. Die Prozesskette wäre dann Fällung von *Eisenhydroxid*, Kristallisation von *Natriumphosphaten* und anschließend Kristallisation von *Natriumsulfat*. Damit würden drei Produkte erzeugt werden und nur Natronlauge als Zuschlagstoff genutzt werden. Allerdings müsste noch untersucht werden, ob durch eine geschickte Prozessführung die gewünschten Reaktionen getrennt durchgeführt werden können.

Schwermetalle spielen in der Zusammensetzung keine Rolle, da bereits im Säureaufschluss der Großteil in der phosphorreduzierten HTC-Kohle verbleibt und somit nur geringe Mengen durch die Prozessschritte geschleppt werden.

#### 4.5 Pflanzversuche

Die Ergebnisse der durchgeführten Pflanzversuche sind aufgrund der verschiedenen Schwierigkeiten und des generell schlechten Wachstums in allen Versuchen (selbst bei Düngung mit Referenzdünger) leider nicht sonderlich belastbar. Es zeigen sich zwar gewisse Unterschiede zwischen den einzelnen Versuchen, diese sind laut des beigefügten Berichts statistisch aber nicht relevant. Das schlechte Wachstum aller Versuchspflanzen deutet darauf hin, dass hier nicht der Phosphatgehalt der limitierende Faktor war.

---

Auf Basis der auftretenden, eher geringen, Unterschiede des (über mehrere Ernten und Schnitte summierte) Trockenmassenertrags kann unter obiger Einschränkung, argumentiert werden, dass das Natriumphosphatprodukt in Volldüngung sowie die unbehandelte HTC-Kohle in Halbdüngung einen ähnlichen oder sogar größeren Düngeeffekt als der Referenzdünger (TSP) aufweisen. Dies wird allerdings dadurch relativiert, dass einzig die mit *TSP* gedüngte Probe eine gegenüber der Nullprobe erhöhte Phosphataufnahme aufweist.

Beachtet man die mangelhafte statistische Signifikanz der Ergebnisse und nimmt an, dass alle Pflanzen denselben wachstumshemmenden Faktoren ausgesetzt waren, kann zumindest angenommen werden, dass keines der Produkte einen deutlich negativen Effekt auf die Pflanzen hat.

Um zuverlässige Aussagen über die Düngewirkung der Produkte zu erhalten, müssten die Versuche wiederholt werden. Da die Analysen der Produkte jedoch eher eine Minderwertigkeit bescheinigen und keine Hinweise liefern, dass es sich bei den Produkten um geeignete Dünger handelt, wird darin kein Sinn gesehen.

## 5 Öffentlichkeitsarbeit

AVA cleanphos ist fester Bestandteil des prozesstechnischen Gesamtkonzepts der AVA GmbH und findet dementsprechend bei einer Vielzahl von Gelegenheiten Erwähnung. Beispielsweise bei Messen, Kongressen oder Vorträgen sowie in Gesprächen mit Kunden und Partnern. Mit Veröffentlichung dieses Berichts wird dies noch mehr in den Vordergrund treten. Eine Präsentation der Ergebnisse ist auch auf der Messe *IFAT 2018* in München durch die Universität Hohenheim geplant.

Die Pressearbeit steht im Rahmen des Projekts eher im Hintergrund, es wird lediglich eine Pressemitteilung zum Start des Projekts und zum Start der Versuche bzw. der Zusammenarbeit mit den Projektpartnern veröffentlicht. Eine weitere Pressemeldung zur Veröffentlichung des Berichts ist geplant. Diese soll dann auch auf den Websites der Projektpartner veröffentlicht werden.

## 6 Fazit und Ausblick

Im Folgenden sollen der Projektverlauf, sowie die erzielten Ergebnisse abschließend bewertet und daraus resultierende weitere Schritte der AVA GmbH im Bereich des Phosphorrecyclings und in der Zusammenarbeit der Projektpartner aufgezeigt werden.

### 6.1 Fazit

Im Projektverlauf treten verschiedene Schwierigkeiten auf, unter Berücksichtigung der Umstände kann dennoch von einem erfolgreichen Abschluss des Projekts gesprochen werden. Im Folgenden soll dies genauer betrachtet und bewertet werden.

#### 6.1.1 Projektverlauf

Im Projektverlauf ergeben sich einige Schwierigkeiten, die zu Verzögerungen und Änderungen in der Projektplanung führen. Insbesondere die betrieblichen Umstände der AVA GmbH haben Auswirkungen auf den weiteren Projektverlauf. So muss der Untersuchungsumfang auf Seiten der AVA GmbH im Bereich der Pilotversuche gegen Ende eingekürzt werden. Hinzu kommt, dass insbesondere in der Phase der Pilotversuche aufgrund weiterer zu bearbeitender Projekte nur eine eingeschränkte Zeit- und Personaldecke für den ambitionierten Versuchsplan zur Verfügung steht. Trotz dieser Herausforderungen können schlussendlich wertvolle Erkenntnisse gewonnen werden und der Projektverlauf kann, unter den gegebenen Umständen, als positiv und erfolgreich angesehen werden.

Sehr positiv kann die Vorbereitungs- und Planungsphase bewertet werden. Hier besteht genug Kapazität um sowohl die Pilotanlage zu planen und einen Projektplan zu erstellen, als auch vorbereitende Laborversuche durchzuführen und die Projektschritte bis zur Fertigung der Pilotanlage vorzubereiten und zu begleiten. Dies führt schlussendlich zur sehr fruchtbaren Zusammenarbeit mit der Tipp GmbH und damit schlussendlich zur Inbetriebnahme der allen Anforderungen mehr als genügenden Pilotanlage führt.

In der Zusammenarbeit mit den Projektpartnern zeigt sich ein gewisses Ungleichgewicht in der Aufgabenverteilung. Dies wird zwar im Vorfeld bereits so erwartet, führt im Endeffekt aber zu einem weniger engen Kontakt, als die wünschenswert gewesen wäre. Die Zusammenarbeit kann dennoch als positiv bewertet werden. So lieferten die Projektpartner sich gegenseitig wertvollen Input und die gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse werden stets gemeinsam besprochen und daraus das weitere Vorgehen abgeleitet. Dabei herrschte immer eine vertrauensvolle lösungsorientierte Atmosphäre.

#### 6.1.2 Ergebnisse

Insgesamt betrachtet werden im Rahmen des Projekts gute Ergebnisse erzielt, auch wenn diese teilweise sowohl im Umfang als auch Qualität hinter den Erwartungen zurückbleiben.

Ein wesentliches und als durchweg positiv zu bewertendes Ergebnis ist die Pilotanlage. Durch sorgfältige Planung werden die Ergebnisse der Laborversuche erfolgreich in den Pilotmaßstab übertragen und eine funktionsfähige, durchdachte Anlage entwickelt. Obendrein werden Konzepte entwickelt, die in Zukunft Anwendung finden werden. Insbesondere die modulare Bauweise ist hier hervorzuheben. Des Weiteren kommt im Zuge der Arbeiten ein sehr guter Kontakt zur Tipp GmbH zustande, die auch in Zukunft als Ansprechpartner im Bereich Gebrauchsgaeräte für den Entwicklungs- und Erprobungsbetrieb dient.

Mit der Pilotanlage werden im Bereich des Säureaufschlusses gute Ergebnisse erzielt die im Bereich der Erwartungen liegen. Es zeigt sich zwar eine etwas niedrigere Phosphorausbeute als in den Laborversuchen, es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass durch Optimierungen, insbesondere der verwendeten HTC-Kohle bessere Ergebnisse auf dem aus dem Labor bekannten Niveau erzielt werden können. Der Kernprozess der Phosphorrückgewinnung aus HTC-Kohle kann somit erfolgreich in den Pilotmaßstab übertragen werden.

Im Bereich der Phosphatfällung kann festgehalten werden, dass Phosphat in den Versuchen vollständig aus Lösung in die feste Phase überführt werden kann. Allerdings bei geringer Produktqualität, was auf den frühen Entwicklungsstand der Versuche zurückzuführen ist. Die Mindestanforderungen werden somit zwar erfüllt, teilweise werden sogar *Calciumphosphate* erzeugt, was vor Projektbeginn nicht als gesichert angesehen wird. Es besteht aber dennoch großer Optimierungsbedarf hinsichtlich der Produktqualität.

Interessante Erkenntnisse werden in Bezug auf die Trennung von Eisen und Phosphat gewonnen. So lässt sich durch eine alkalische Vorfällung eine sehr gute Trennung erzielen. Dadurch lässt sich die Produktqualität in nachfolgenden Schritten deutlich erhöhen. Diese Erkenntnisse bieten einen guten Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen, insbesondere da die Anwesenheit von Eisen in der Aufschlusslösung in allen bekannten Rückgewinnungsprozessen Probleme bereitet (Ausfällungen von *Eisenphosphaten*). Der Entwicklungsstand ist hier allerdings ebenfalls noch sehr gering.

Ebenfalls interessant ist die zufällige Bildung kristalliner Produkte. Da diese im Gegensatz zu den vorsätzlich erzeugten Produkten eine deutlich höhere Reinheit aufweisen und auf die Zugabe von Kalk verzichtet werden kann. Hier bietet sich unter Umständen ebenfalls ein Ansatzpunkt für weitere Entwicklungen und Optimierungen.

Bezüglich der Düngewirkung bzw. Pflanzenverfügbarkeit der erzeugten Fällungsprodukte kann keine abschließende Aussage getroffen werden. Schlussendlich deuten aber weder die Ergebnisse der Pflanzversuche noch die der Analytik darauf hin, dass es sich bei einem der Produkte um einen hochwertigen Dünger handelt.

Im Bereich der Analytik können einige Unstimmigkeiten, die bereits im Vorfeld bei den Laborversuchen auftreten, durch eine Nebenuntersuchung aufgeklärt und deutlich minimiert werden. Dadurch kann in Zukunft eine besser geeignete Analytik angewandt werden, was positive Auswirkungen auf die generelle Forschungs- und Entwicklungsarbeit aber auch das Qualitätsmanagement hat. Insbesondere da es sich hierbei nur um einen Nebenkriegsschauplatz des Projekts handelt, kann dies als großer Erfolg gewertet werden.

Abschließend lässt sich Zusammenfassen, dass der Säureaufschluss erfolgreich in den Pilotmaßstab überführt wird und interessante Erkenntnisse gewonnen werden, die einige Ansatzpunkte für weitere Entwicklungen und Optimierungen bieten. Diese Optimierungen sind aber auch notwendig um die Wirtschaftlichkeit des Prozesses weiter zu verbessern. Die im Rahmen des Projekts geplante und gebaute Pilotanlage bietet, nach einer leider notwendigen Restauration; eine ideale Möglichkeit um dies zu erreichen.

## 6.2 Ausblick

Ziel der AVA GmbH ist es, den AVA cleanphos-Prozess möglichst bald großtechnisch umzusetzen. Für den praktizierten Säureaufschluss scheint dies auf Basis der hier gemachten Erfahrungen ohne Einschränkungen möglich zu sein. Allerdings sollten im Vorfeld noch Untersuchungen in Bezug auf die Kreislaufführung der Aufschlusslösung durchgeführt werden um hierfür die optimalen Parameter zu bestimmen. Die im Rahmen des Projekts erzeugten Erkenntnisse bilden aber bereits eine ideale Grundlage für eine großtechnische Planung.

Die Pilotanlage befindet sich momentan im Wiederaufbau und wird in Zukunft im Rahmen der Verfahrensentwicklung und -optimierung eingesetzt werden. Z.T. wurde daher auf vorhandene Anlagen von Partnern zurückgegriffen. Im Rahmen von Kooperationen mit Partnern und Kunden wird sie auch für den Test- bzw. die Validierung verschiedener Biomassen sowie als Demonstrationsanlage zum Einsatz kommen.

Bezüglich der Rückgewinnung eines Phosphorprodukts k im Zusammenhang einer großtechnischen Umsetzung zunächst auf andere, in der Zwischenzeit durch die AVA untersuchte, Verfahren zurückgegriffen werden, die momentan bessere Ergebnisse liefern.

Da die AVA GmbH stets bestrebt ist möglichst sinnvolle Konzepte anbieten zu können, was auch die Produktion möglichst vieler hochwertiger Produkte miteinschließt, werden weitere Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor untersucht und erprobt werden. Dies hält auch die Möglichkeit offen weiter an den hier verwendeten Fällungsprozessen zu arbeiten. In welcher Form dies geschieht steht momentan aber noch nicht fest.

Ebenfalls willkommen ist, nicht nur im Zusammenhang AVA cleanphos eine weitere Zusammenarbeit mit den Projektpartnern im Rahmen anderer oder die Arbeit in weiterführenden Projekten. Mit der Universität Hohenheim und verschiedenen Fraunhofer Instituten sowie dem DBFZ wird bereits im Rahmen von Kooperationsverträgen an zukünftigen Projekten gearbeitet.

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR SILICATFORSCHUNG ISC  
FRAUNHOFER-PROJEKTGRUPPE FÜR WERTSTOFFKREISLÄUFE UND RESSOURCENSTRATEGIE IWKS

# CHARAKTERISIERUNG DER P-PHASEN





# CHARAKTERISIERUNG DER P-PHASEN

**Dr. Lars Zeggel**

Fraunhofer-Projektgruppe für Wertstoffkreisläufe und Ressourcenstrategie IWKS  
in Alzenau und Hanau

Projektnummer:

Projektpartner: AVA Green Chemistry Development GmbH  
Libnower Landstrasse 1-3  
17390 Murchin-Relzow

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Hintergrund .....</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Auftragsumfang .....</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>6</b>
3.1	Chemische Zusammensetzung der Fällungsprodukte aus der ersten Versuchsreihe .....	6
3.2	Chemische Zusammensetzung der Fällungsprodukte aus der zweiten Versuchsreihe .....	8
3.3	Konzentrationen von Schwermetallen in Bezug auf die Düngemittelverordnung .....	10
3.4	Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie zur Mineralogie ausgewählter Fällungsprodukte .....	11
<b>4</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>14</b>

# 1 Hintergrund

Das cleanphos-Verfahren der AVA-CO2 zur Rücklösung von Phosphor aus Klärschlamm-basierter Kohle wurde in 2013 entwickelt, im Labormaßstab getestet und erstmalig im September 2013 öffentlich vorgestellt.

Vorbereitend wurden Laborversuche zur Phosphorrücklösung aus Klärschlamm-HTC-Kohle durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Laborversuche waren bezüglich der P-Ausbeute, des Schwermetallrückhalts in der HTC-Kohle und des Säureverbrauchs sehr positiv. Als erster Schritt zur Implementierung der cleanphos-Technologie in das HTC-Verfahren ist nun die Übertragung des Rücklöseprozesses (Acid-Leaching) und der Produktaufbereitung durch Calciumfällung in den (halb-)technischen Maßstab geplant.

## 2 Auftragsumfang

Der Auftrag umfasst die analytische Untersuchung der von AVACO<sub>2</sub> vorliegenden Phosphatphasen. Explizit soll analysiert werden, in welcher Form das Phosphat in den Fällungsprodukten vorliegt. Hierzu wird auf folgende analytische Methoden zurückgegriffen:

- ICP-OES/MS, optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma. Es werden die Bestandteile, der zu untersuchenden P-Phasen in Anlehnung an die Düngemittelverordnung (DüMV) ermittelt.
- XRD – Röntgenpulverdiffraktometrie für die Untersuchung der mineralogischen Zusammensetzung der Proben.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Chemische Zusammensetzung der Fällungsprodukte aus der ersten Versuchsreihe

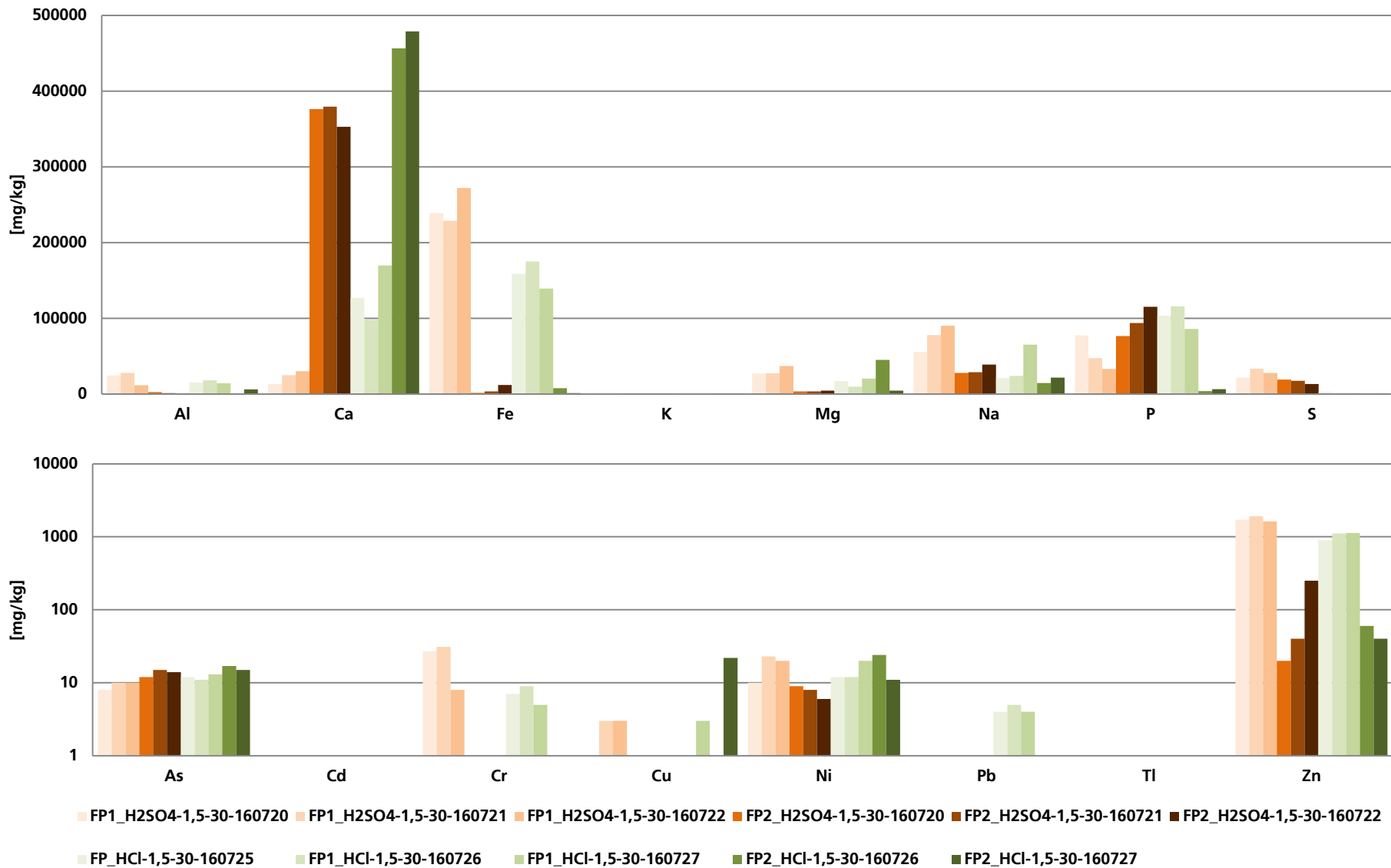
Abb. 1 zeigt die Hauptelementgehalte und die nach Düngemittelverordnung (DüMV) relevanten Schwermetalle der jeweiligen Produkte der ein- bzw. zweistufigen Fällung (FP1 und FP2 mit Natronlauge bzw. Kalk) aus dem Leaching von HTC-Kohle mit Schwefelsäure und Salzsäure in [mg/kg] TS. Die Proben wurden mittels mikrowellenunterstützten Druckaufschluss in Königswasser behandelt und die Aufschlusslösung anschließend mit Hilfe von ICP-OES (Hauptelemente) bzw. ICP-MS (Spurenelemente) analysiert.

#### Laugung mit Schwefelsäure

Insbesondere für Aluminium und Eisen zeigt sich, dass bereits bei der Zugabe von Natronlauge (1. Fällung) ein Großteil ausgefällt wird. Dementsprechend ist die Elementkonzentration von Fe und Al im Rückstand der zweiten Fällung (mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) geringer. Gleiches Verhalten wurde für weitere Elemente, wie Magnesium und Natrium beobachtet. Bei Schwefel ist der Anteil in der ersten Fällung ebenfalls mit 20.000 bis 30.000 mg/kg geringfügig höher als in der zweiten Fällung mit bis zu 19.000 mg/kg. Die Mengen an Phosphor im Fällungsprodukt der ersten Fällung unterscheiden sich mit 33.000 mg/kg bis zu 77.550 mg/kg deutlich. Je weniger im Produkt der ersten Fällung vorhanden ist, desto höher ist der Anteil im Produkt der zweiten Fällung. In letzterer liegen die P-Gehalte zwischen 76.000 und 115.000 mg/kg. Arsen findet sich sowohl im ersten Fällungsschritt, wie auch im zweiten zu relativ gleichen Anteilen im Fällungsprodukt wieder. Eventuell führt die schlagartige Zugabe von NaOH (Proben FP1\_H2SO4-1,5-30-160721/-22) zu leicht erhöhten Arsengehalten gegenüber einer langsamen Zugabe der NaOH (Probe FP1\_H2SO4-1,5-30-160721). Ähnlich verhält sich Nickel. Chrom und auch Kupfer werden sind nur im Produkt der ersten Fällung nachzuweisen. Zink wird vor allem in der ersten Fällung abgeschieden und in geringeren und variablen Anteilen auch im zweiten Fällungsschritt. Cadmium und Thallium konnten nicht nachgewiesen werden.

#### Laugung mit Salzsäure

Hier wird ebenfalls beim ersten Fällungsschritt, sowohl bei der alleinigen Kalkfällung (FP\_HCl-1,5-30-160725) als auch bei der Fällung mit NaOH (FP1\_HCl-1,5-30-160726/-27) der Großteil an Aluminium, Eisen und auch Phosphor ausgefällt. Bei den Versuchen, bei denen im ersten Schritt mit Natronlauge gefällt wurde und im zweiten Schritt mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , konnten durch die Zugabe des Kalkhydrats lediglich 3 bis 6 % nachgefällt werden. Schwefel konnte in keinem der Fällungsprodukte nachgewiesen werden. Die Schwermetalle verhalten sich analog zu den gehalten aus der Laugung mit Schwefelsäure. Zusätzlich finden sich in den Produkten der ersten Fällung noch geringe Gehalte von 4 bis 5 mg/kg an Blei.



**Abb.1. Elementkonzentrationen in [mg/kg] TS der Fällungsprodukte aus 1. und 2. Fällung (FP1 und FP2) nach Laugung mit Schwefelsäure und Salzsäure in zwei bzw. drei parallelen Versuchsansätzen.**

## 3.2 Chemische Zusammensetzung der Fällungsprodukte aus der zweiten Versuchsreihe

In der zweiten Versuchsreihe wurde das Leaching mit Schwefelsäure bei einem pH von 1,5 durchgeführt. Bei der zweistufigen Fällung war es das Ziel, im ersten Schritt durch die Zugabe von NaOH vorrangig Metallionen wie Eisen auszufällen, während im zweiten Schritt mittels Zugabe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  der Phosphor ausgefällt werden sollte.

In Abbildung 2 sind die Konzentrationen der entsprechenden Elemente der Fällungsreaktion in mg/kg dargestellt. Die Daten zeigen, dass Eisen nahezu ausschließlich im ersten Schritt ausfällt. Gleiches gilt für das Aluminium und Magnesium. Allerdings geht ein Teil des Phosphors schon bei der ersten Fällung (FP1/FPI) den Feststoff über. Während die Anteile im ersten Versuch (161109) gleich sind, ist der P-Anteil des Produktes der zweiten Fällung (FP2/FPII) im zweiten Versuch (161213) deutlich höher. In den Fällungsprodukten FPII, FKI, FKII-II ist der P-Anteil nochmals erhöht, während in der Probe FKII nur ein sehr geringer P-Gehalt von 660 mg/kg nachweisbar war. Das im zweiten Fällungsschritt zugegebene Calcium fällt direkt wieder aus und findet sich im Fällungsprodukt in entsprechend hoher Konzentration wieder. Des Weiteren finden sich bedeutende Anteile an Natrium insbesondere in den Nachfällungen des zweiten Versuchs in den Fällungsprodukten wieder. Hohe Schwefelgehalte weisen vor allem die Proben der zweiten (FP2/FPII) oder späteren Fällung (FKII) auf. Kalium war jeweils in nur geringen Mengen nachweisbar.

Spurenelemente sind, wenn überhaupt, nur in geringer Menge nachweisbar. Einzig Zink erreicht in beiden Versuchen in der ersten Fällung im Feststoff Gehalte von bis zu 1.000 mg/kg. Ferner weisen die Fällungsprodukte FP1 und FPI Chromgehalte von 22 bzw. 57 mg/kg auf. Cadmium und Thallium lagen unterhalb der Nachweisgrenze. In Abbildung 3 sind die Elementkonzentrationen in der flüssigen Überstände nach der jeweiligen Fällung des zweiten Versuchs sowie die Elementkonzentrationen der Leachingflüssigkeit vor der Fällung dargestellt.

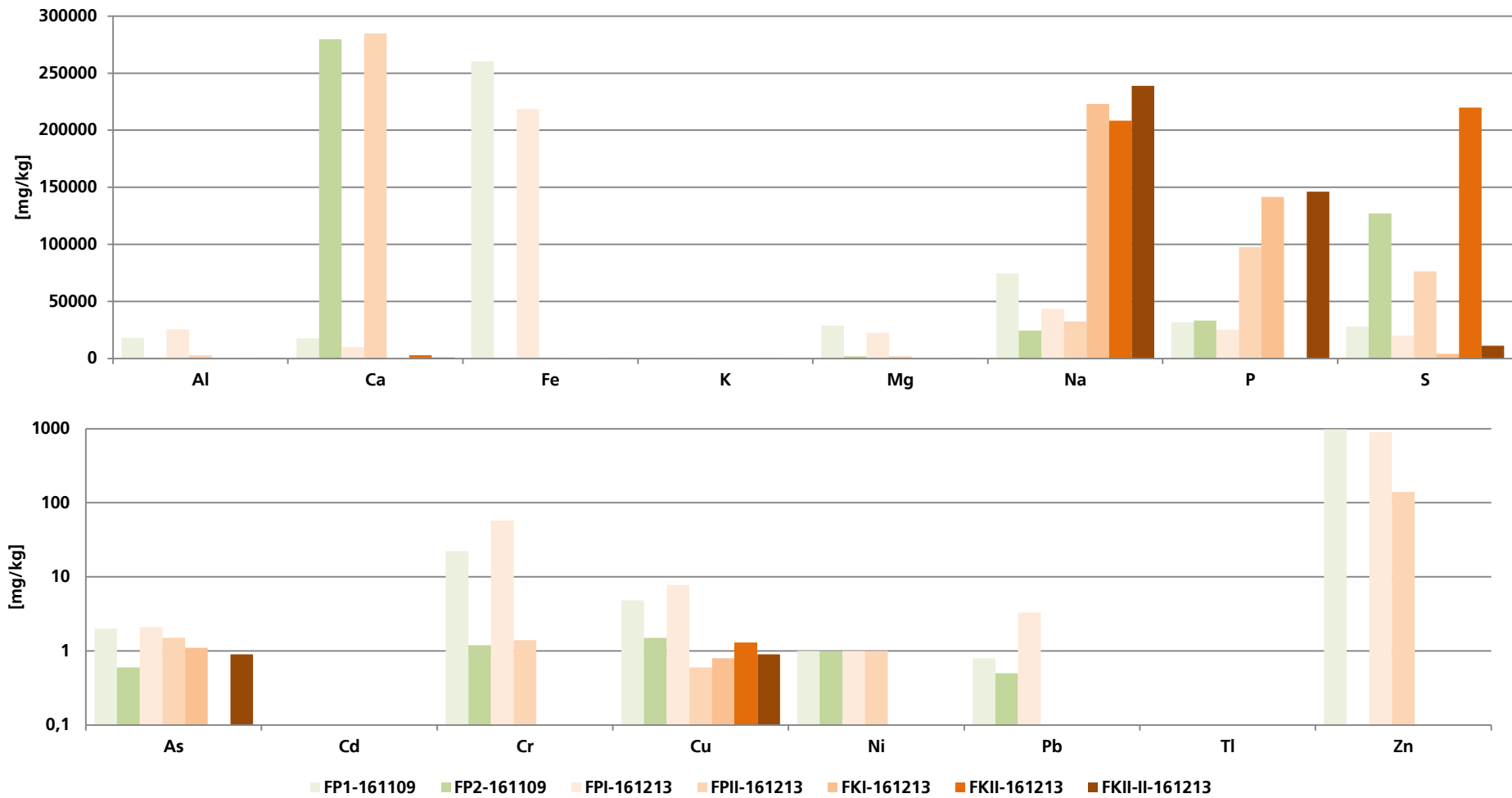
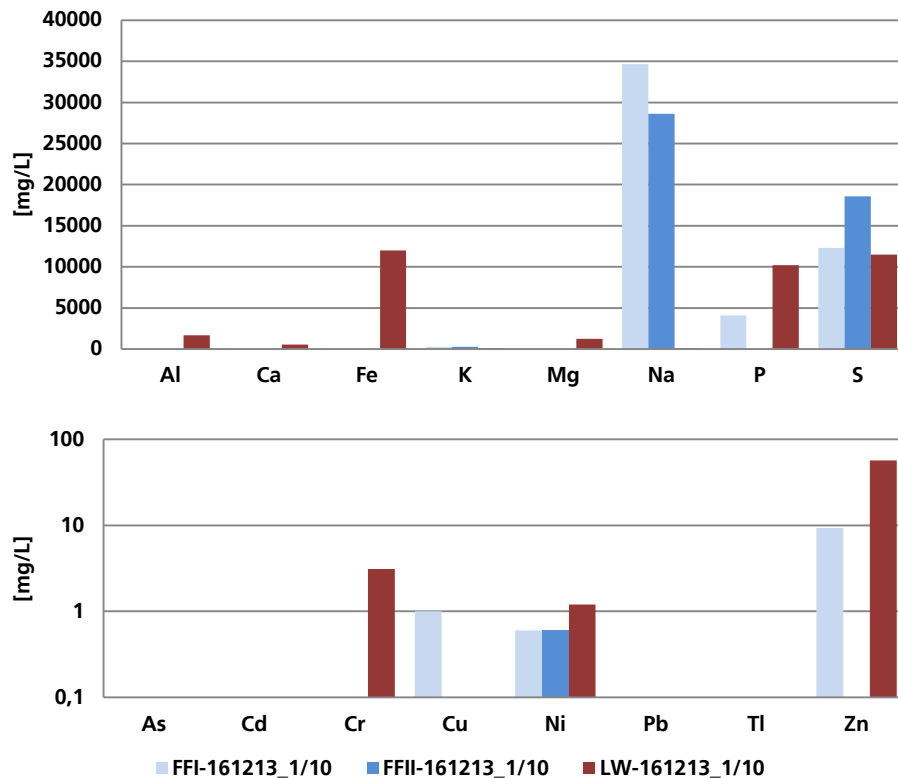


Abb.2. Elementkonzentrationen in [mg/kg] TS der Fällungsprodukte (Fällungskristallisate), der Filtrate und der Leachingflüssigkeit nach Laugung mit Schwefelsäure.





**Abbildung 3: Elementkonzentrationen der flüssigen Überstände nach der Fällung bzw. der Leachingflüssigkeit vor der Fällung.**

### 3.3 Konzentrationen von Schwermetallen in Bezug auf die Düngemittelverordnung

In Tabelle 1 sind die derzeit gültigen Kennzeichnungsschwellen und Grenzwerte nach der Düngemittelverordnung (DüMV) dargestellt. Bei Erreichen der Kennzeichnungsschwellen muss der Hinweis auf Anwesenheit des entsprechenden Elements in der Produktbeschreibung vorhanden sein. Kupfer und Zink sind nach DüMV als Spurenelemente geführt. Dennoch existieren entsprechende Schwellen- und Grenzwerte. Der Gehalt an Cadmium bezieht sich immer auf den im Düngemittel vorhandenen Gehalt an Phosphor, gemessen als  $P_2O_5$ .

Für die im Rahmen des Projektes rückgewonnenen und untersuchten P-Produkte lässt sich feststellen, dass in keinem Fall die Kennzeichnungsschwelle oder Grenzwert der analysierten Elemente erreicht oder überschritten wurde.

In der ersten Versuchsreihe kommen lediglich die As-Konzentrationen mit bis zu 17 mg/kg in die Nähe der Kennzeichnungsschwelle. Die As-Konzentrationen der zweiten Versuchsreihe unterschreiten diese Schwellen dann deutlich. Die Konzentrationen für Cadmium und Thallium lagen jeweils unter der Bestimmungsgrenze.

**Tabelle 1: Kennzeichnungsschwellen und Grenzwerte für Schwermetalle nach Düngemittelverordnung**

Element	Einheit	Kennzeichnungsschwelle	Grenzwert
As	mg/kg	20	40
Pb	mg/kg	100	150
Cd	mg/kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20	50
Cr	mg/kg	300	
Cu	mg/kg	200	900
Ni	mg/kg	40	80
Tl	mg/kg	0,5	1
Zn	mg/kg	200	5000

### 3.4 Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie zur Mineralogie ausgewählter Fällungsprodukte

Tabelle 2 zeigt die mittels Röntgenpulverdiffraktometrie identifizierten, kristallinen Mineralphasen in den Fällungsprodukten. Dabei ist zu beachten, dass durch diese Methode nur Phasen erfasst werden, die kristalline Strukturen aufweisen. Amorphe Substanzen werden unter Umständen gar nicht oder nur schlecht erfasst. Die Umstände bei der Interpretation der Daten ist daher in erläuternden Bemerkungen ergänzt. Die Ergebnisse korrelieren jedoch sehr gut mit den unabhängig gewonnenen ICP- Analysen der Fällungsprodukte. So wurden auch in den Diffraktogrammen Natrium, Calcium, Eisen und Phosphat – haltige Minerale identifiziert.

**Tabelle 2: Durch Röntgendiffraktometrie ermittelte Mineralphasen der fällungsprodukte.**

Proben- bezeichnung	Bemerkung	Identifizierte Mineralphasen	Anteile	Vermutete Mineralphasen
FP1_161109	- sehr hoher Untergrund → großer amorpher Anteil  - sehr breite Reflexe erschwert Identifizierung	Magnetit, $\text{Fe}_3\text{O}_4$	Hauptbestandteil	Natrium-Phosphatverbindungen: Wahrscheinlich v. a. Nahpoite, $\text{Na}_2(\text{PO}_3\text{OH})$  Evtl. auch wenig Hydroxylapatit
		Burkeit, $\text{Na}_4(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$	Hauptbestandteil ( <i>Unter- geordnet</i> )	
FPI_161213	- sehr hoher Untergrund → großer amorpher Anteil  - sehr breite Reflexe	Magnetit, $\text{Fe}_3\text{O}_4$		
		Thenardit, $\text{Na}_2\text{SO}_4$		
FKI_161213	- relativ hoher Untergrund → amorphe Anteile  - Hauptbestandteil gut identifizierbar, scharfe Reflexe  - restlichen Reflexe oft stark überlappend und schwach	Nahpoite, $\text{Na}_2(\text{PO}_3\text{OH})$	Hauptbestandteil	Unterschiedliche Natrium-Phosphatverbindungen, schwer eindeutig zu identifizieren  möglich sind u. a.: Natriumdiphosphat-dekahydrat; Pentanatrium- Triphosphat;...
FP2_161109	- relativ hoher Untergrund → amorphe Anteile  - Phasen jedoch gut identifizierbar	Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Hauptbestandteil	
		Portlandit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hauptbestandteil ( <i>untergeordnet</i> )	
		Hydroxylapatit, $\text{Ca}_5[(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$	Nebenbestandteil	
FPII_161213	- sehr hoher Untergrund → großer amorpher Anteil  - dennoch relativ scharfe Reflexe für Gips aber breite für Apatit	Hydroxylapatit $\text{Ca}_5[(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$	Hauptbestandteil	Unterschiedlich gut kristalline Formen von Hydroxylapatit
		Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Hauptbestandteil ( <i>untergeordnet</i> )	
FKII_161213	- Sehr gut identifizierbar - gut kristallin	Thenardit, $\text{Na}_2\text{SO}_4$	~ 100%	

Wir müssen Sie darauf hinweisen, dass sich die Analysen und deren Ergebnisse ausdrücklich und allein auf die zur Verfügung gestellten und untersuchten Proben beziehen und keine Haftung für die Aussagen zukünftiger Proben übernommen werden kann. Die Ableitung von Schlussfolgerungen und deren Umsetzung liegt somit allein in der Verantwortung des Auftraggebers. Haftungsansprüche gegenüber der Fraunhofer Projektgruppe IWKS sind aus diesem Grunde ausdrücklich ausgeschlossen. Die Reste des Probenmaterials werden auf Anforderung des Kunden zurückgegeben. Nicht zurückgeforderte Proben werden nach einer Aufbewahrungsfrist von drei Monaten fachgerecht entsorgt. Hierfür ggf. anfallender Aufwand wird dem Auftraggeber separat in Rechnung gestellt.

## 4 Anhang

**Tabelle 1: Elementgehalte der Fällungsprodukte der ersten Versuchsreihe aus den ICP-Messungen**

	Al [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Fe [mg/kg]	K [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Na [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP1_H2SO4-1,5-30-160720	24650	13360	239040	370	27390	55400	77550	21870
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP1_H2SO4-1,5-30-160721	28060	24910	228970	390	27520	77820	47440	33290
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP1_H2SO4-1,5-30-160722	11820	30300	272120	350	36970	90330	33010	27770
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP2_H2SO4-1,5-30-160720	2470	376280	1680	200	3530	27920	76500	19210
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP2_H2SO4-1,5-30-160721	1210	379480	3700	160	3690	28820	93680	17480
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP2_H2SO4-1,5-30-160722	780	352990	12000	140	4470	39000	115120	13400
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP_HCl-1,5-30-160725	15290	126850	158720	370	17140	21220	103410	2760
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP1_HCl-1,5-30-160726	18220	98010	175030	360	9690	24160	115850	1250
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP1_HCl-1,5-30-160727	14170	169850	139140	270	20560	65090	86090	1280
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP2_HCl-1,5-30-160726	970	456320	7780	230	45180	14580	3740	290
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP2_HCl-1,5-30-160727	6210	478650	1390	220	4500	21720	6590	670

	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Tl [mg/kg]	Zn [mg/kg]
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP1_H2SO4-1,5-30-160720	8	n. b.	27	n. b.	10	n. b.	n. b.	1720
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP1_H2SO4-1,5-30-160721	10	n. b.	31	3	23	n. b.	n. b.	1910
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP1_H2SO4-1,5-30-160722	10	n. b.	8	3	20	n. b.	n. b.	1620
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP2_H2SO4-1,5-30-160720	12	n. b.	n. b.	n. b.	9	n. b.	n. b.	20
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP2_H2SO4-1,5-30-160721	15	n. b.	n. b.	n. b.	8	n. b.	n. b.	40
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP2_H2SO4-1,5-30-160722	14	n. b.	n. b.	n. b.	6	n. b.	n. b.	250
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP_HCl-1,5-30-160725	12	n. b.	7	n. b.	12	4	n. b.	900
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP1_HCl-1,5-30-160726	11	n. b.	9	n. b.	12	5	n. b.	1110
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP1_HCl-1,5-30-160727	13	n. b.	5	3	20	4	n. b.	1130
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP2_HCl-1,5-30-160726	17	n. b.	n. b.	n. b.	24	n. b.	n. b.	60
2016.02.10.1-HTC-0_KS-BEM_FP2_HCl-1,5-30-160727	15	n. b.	n. b.	22	11	n. b.	n. b.	40

**Tabelle 1: Elementgehalte der Fällungsprodukte der zweiten Versuchsreihe aus den ICP-Messungen**

		<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Na</b>	<b>P</b>	<b>S</b>
FP1-161109	mg/kg	18040	17780	260440	490	28970	74570	31750	28000
FP2-161109	mg/kg	620	279660	510	270	2020	24540	33390	127050
FPI-161213	mg/kg	25630	10210	218770	300	22430	43660	25220	20280
FPII-161213	mg/kg	2910	284780	980	230	2170	32710	97660	76440
FKI-161213	mg/kg	120	120	n. b.	80	n. b.	223140	141690	4180
FKII-161213	mg/kg	160	2950	n. b.	80	n. b.	208350	660	219880
FKII-II-161213	mg/kg	80	1000	320	n. b.	50	238970	146160	11230
FFI-161213	mg/L	117,4	1,4	1,4	290,5	<0,5	34650	4088	12310
FFII-161213	mg/L	46,7	35,6	5,4	256,3	<0,5	28610	13,2	18560
LW-161213	mg/L	1692	530,4	12000	121,5	1249	81,4	10200	11470
		<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Tl</b>	<b>Zn</b>
FP1-161109	mg/kg	2	n. b.	22,2	4,8	1	0,8	n. b.	980
FP2-161109	mg/kg	0,6	n. b.	1,2	1,5	1	0,5	n. b.	n. b.
FPI-161213	mg/kg	2,1	n. b.	57,5	7,8	1	3,3	n. b.	900
FPII-161213	mg/kg	1,5	n. b.	1,4	0,6	1	n. b.	n. b.	140
FKI-161213	mg/kg	1,1	n. b.	n. b.	0,8	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
FKII-161213	mg/kg	n. b.	n. b.	n. b.	1,3	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
FKII-II-161213	mg/kg	0,9	n. b.	n. b.	0,9	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
FFI-161213	mg/L	n. b.	n. b.	n. b.	3	16	n. b.	n. b.	9,3
FFII-161213	mg/L	n. b.	n. b.	n. b.	6	16	n. b.	n. b.	n. b.
LW-161213	mg/L	n. b.	n. b.	82	2	30	31	n. b.	57

## Diffraktogramme der Fällungsprodukte aus der XRD

