

# „Neuartiger, resorptionsoptimierter Recycling-Dünger für einen hocheffizienten Phosphoreinsatz in der Landwirtschaft“

Abschlussbericht über ein FuE-Projekt  
unter dem Aktenzeichen AZ: 35791/01




gefördert durch



Deutsche  
Bundesstiftung Umwelt

[www.dbu.de](http://www.dbu.de)

## Bewilligungsempfänger:

<p><b>pontes pabuli GmbH</b> Harkortstraße 8, 04107 Leipzig Herr Frank-Thoralf Hager Mobil: +49 173 6586018 E-Mail: <a href="mailto:L.Leidolph@pontes-pabuli.de">L.Leidolph@pontes-pabuli.de</a></p>	 The logo for 'pontes pabuli' features the word 'pontes' in a small, grey, sans-serif font above the word 'pabuli' in a larger, green, sans-serif font. To the right of 'pabuli' is a green leaf icon. Below 'pabuli' is a green circular arc with the text 'Rückgewinnung von Nährstoffen' in a small, grey, sans-serif font.
<p><b>Kooperationspartner:</b></p> <p><b>Materialforschungs- und -prüfanstalt an der Bauhaus-Universität Weimar (MFPA Weimar)</b> Coudraystraße 4/9, 99423 Weimar Prof. Dr.-Ing. habil. Carsten Könke Tel.: +49 3643 564-309 E-Mail: <a href="mailto:carsten.koenke@mfpa.de">carsten.koenke@mfpa.de</a></p>	 The logo for MFPA consists of the letters 'MFPA' in a bold, blue, sans-serif font.
<p><b>Veolia Klärschlammverwertung Deutschland GmbH (VKD) (assoziierter Partner)</b> Nordstraße 15 04420 Markranstädt</p> <p>Matthias Hoger Phone: +49 (0) 340205 73819 E-mail: <a href="mailto:matthias.hoger@veolia.com">matthias.hoger@veolia.com</a></p>	 The logo for VEOLIA features a red circular icon with a white leaf-like shape inside, followed by the word 'VEOLIA' in a bold, red, sans-serif font.

06/02		<b>Projektkennblatt</b> der <b>Deutschen Bundesstiftung Umwelt</b>			
Az	35791/01	Referat	31	Fördersumme	<b>122.132,00 €</b>
<b>Antragstitel</b>		Neuartiger, resorptionsoptimierter Recycling-Dünger für einen hocheffizienten Phosphoreinsatz in der Landwirtschaft			
<b>Stichworte</b>		Phosphorrecycling, Klärschlammasche, Dünger, Schwermetalle			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
<b>12 Monate</b>	<b>01.04.2021</b>	<b>31.03.2022</b>	<b>1</b>		
Zwischenberichte		30.09.2021			
<b>Bewilligungsempfänger</b>		<b>pontes pabuli GmbH</b> Harktorstraße 8 04107 Leipzig		Tel +49 172 3401014 Fax	
				<b>Projektleitung</b> Frank-Thoralf Hager	
				<b>Bearbeiter</b> Frank-Thoralf Hager	
<b>Kooperationspartner</b>		MFGA Materialforschungs- und -prüfanstalt an der Bauhaus Universität Weimar Coudraystraße 9 99423 Weimar			
		Veolia Klärschlammverwertung Deutschland GmbH (assoziierter Partner) Nordstraße 15 04420 Markranstädt			
<b>Zielsetzung und Anlass des Vorhabens</b>					
<p>Das Verbundprojekt setzte auf der grundlegenden Verfahrensentwicklung zu einem neuartigen P-Recyclingverfahren zur Nutzbarmachung von Phosphat aus Klärschlammaschen durch die Verbundpartner auf. Dieses Verfahren bietet gegenüber bestehenden Verfahren erhebliche technische, wirtschaftliche und umweltökologische Vorteile.</p> <p>Besonders umweltproblematisch ist bei konventionellen aber auch Recycling-Düngern, dass heute typischerweise 70 – 90 % des mit den Düngern zugeführten Phosphates ausgewaschen oder im Erdboden adsorbiert und somit nicht von den Pflanzen aufgenommen werden, was keiner nachhaltigen Nutzung von Rohstoffen entspricht. Vor diesem Hintergrund verfolgte das Vorhaben neuartige Ansätze zur direkten Überführung phosphathaltiger Reststoffe in für die Pflanzen erstmals hochverfügbare und spezifisch bedarfsabgestimmte Nährstoffdünger. Die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors sollte durch den „Einbau“ organischer Säuren als Lösungsmatrix und Resorptions-Katalysatoren (Huminsäuren) in die Düngermatrix deutlich verbessert werden. Der Phosphorumsatz an der Pflanzenwurzel sollte dadurch mit dem Ziel optimiert werden, den Düngereinsatz zu reduzieren, Auswaschungen und Anreicherungen im Boden im Sinne eines nachhaltigeren Boden- und Grundwasserschutzes drastisch zu vermindern und Erträge zu verbessern. Ziel war es, eine im Vergleich zu konventionellen Düngern um mindestens 20 – 30 % höhere Effizienz bei der P-Nährstoffaufnahme zu erreichen.</p> <p>Basis der im Projekt verfolgten Verfahrensentwicklung ist ein Phosphor-Rückgewinnungsverfahren der pontes pabuli GmbH. Dessen Grundidee ist, dass das weitgehend unlösliche, nicht-pflanzenverfügbare Phosphat in Klärschlammasche mit Mineralsäure aufgeschlossen wird. Durch den Aufschluss wird die Löslichkeit des Phosphates erhöht, wobei durch die Art und Konzentration der eingesetzten Säure sowie der Prozess-führung die Löslichkeit an die Erfordernisse der Nährstoffaufnahme der Pflanzen angepasst werden kann. Dieser technologische Basisansatz sollte im Vorhaben neu ausgerichtet werden, indem der Aufschluss der Klärschlammimmanenten Phosphate erstmals mit organischen Säuren erfolgen sollte. Hierfür waren geeignete Prozessparameter und Verfahrensabfolgen, auch insbesondere zur anteiligen Schwermetallabtrennung zu entwickeln. Zudem sollten Wege gefunden werden, den im finalen Dünger verbleibenden organischen Rest-Säureanteil so einzustellen, dass er an die Bedingungen der Böden optimal angepasst ist und keine negativen, sondern einen fördernden Einfluss auf deren Besatz mit Mikroorganismen hat.</p>					

### ***Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden***

Für die geplante Verfahrensentwicklung für das anvisierte neuartige P-Rückgewinnungsverfahren musste zunächst das Löseverhalten mit organischen Säuren untersucht werden. Es waren geeignete Parameter und Verfahrensabfolgen zu entwickeln, die eine gezielte Aufkonzentration bzw. Stabilisierung des Phosphors in einer Suspension erlauben. Ziel dabei war die Erarbeitung einer Rohstoff- und Parametermatrix, aus der das spezifische Löseverhalten bei unterschiedlichen Rezepturen und Prozessparametern und die entsprechenden Verarbeitungsvorgaben hervorgehen.

Neben dem Löseverhalten von Phosphat mit organischen Säuren galt es auch das Löseverhalten der Schwermetallkomponenten zu detektieren. Dazu erfolgen Untersuchungen bei unterschiedlichen Rezepturen und Prozessparametern. Auf dieser Basis wurden anschließend geeignete Methoden zur selektiven Schwermetallabtrennung unter den spezifischen Stoff- und Prozessbedingungen eruiert. Dabei soll eine geeignete Trennungszugang entwickelt werden, die einen hohen Schwermetallgehalt abtrennt und prozesstechnisch realisierbar ist.

Anschließend sollte in entwickelten Modellsubstanzen mit spezifisch eingestellter Nährstoffzusammensetzung Huminsäure integriert werden. Dazu musste eine technische Lösung erarbeitet werden, wie die Huminsäure wirksam eingearbeitet und gegebenenfalls aktiviert werden kann. Neben der laborativen analytischen Prüfung werden die erzeugten Modellsubstanzen hinsichtlich der Düngewirkung durch Topfversuche geprüft. Abschließend war eine energetische, stoffliche und wirtschaftliche Bilanz und daraus abgeleitet ein Grundkonzept für die technische Umsetzung aufzustellen.

### ***Ergebnisse und Diskussion***

Im Hinblick auf die Überführung der Aschen in verarbeitbare Lösungen konnten für jeden der untersuchten Säuretypen eine geeignete Parametermatrix zum Lösen des Phosphates aus der Klärschlamm-Asche ermittelt und auf die Kreislaufversuche übertragen werden. In diesen Versuchen selbst konnte ein stabiler Zyklus-Kreislaufbetrieb erreicht werden, wobei ein sehr hoher Anteil an Phosphor allein mit organischen Säuren aus der Asche von über 90 % gelöst wurde. Dies galt als grundlegende Voraussetzung für die Wirksamkeit des Verfahrens, um die schlecht pflanzenverfügbaren Phosphate in der Asche in hochwirksame Düngeprodukte umzuwandeln. Die Analyse der resultierenden Reaktionsprodukte zeigte eine Neutral-Ammoniumcitratlöslichkeit von größer 90 %. Dies impliziert eine hervorragende Pflanzenverfügbarkeit des Phosphates nach der Reaktion mit der organischen Säure und übertraf die gesteckte Zielsetzung von  $\geq 80$  % deutlich.

Neben der Löslichkeit des Phosphates wurde auch die Löslichkeit der Schwermetalle unter den unterschiedlichen Lösebedingungen untersucht. So wurden auch Abhängigkeiten der Löslichkeit der Schwermetalle von den Löseparametern (z. B. Art der zugegebenen Säure, der Konzentration der Säure, der Reaktionstemperatur) ermittelt. Mit höherer Säurestärke und Temperatur verbesserte sich die Lösung der Schwermetalle, womit gleichzeitig die Voraussetzung für deren Abtrennung gegeben war. In diesem Zusammenhang konnte nachgewiesen werden, dass durch organische Säuren auch ein umweltrelevanter Anteil von Schwermetallen aus der Asche herausgelöst und in das Prozesswasser überführt werden kann.

Mithilfe der darauf aufbauend entwickelten, auf einer sulfidischen Fällung basierenden Methode zur Schwermetallabscheidung gelang es anschließend, über 90 % des Kupfers, Arsens und Bleis sowie mehr als 50 % des Cadmiums und mehr als 50 % aus dem Prozesswasser zu entfernen. Damit konnten die schwermetallspezifischen Zielvorgaben bestätigt werden. Die ermittelten Abtrennraten der Schwermetalle waren dabei von der verwendeten Säure, dem eingesetzten Fällungsmittel und dessen Zugabemenge sowie den eingestellten Reaktionsparametern abhängig. Mit der ermittelten Parametermatrix können nun jedoch die Schwermetalle gezielt abgetrennt und die Grenzwerte der Düngemittelverordnung eingehalten werden.

Bei der Entwicklung von nährstoffspezifischen Modellsubstanzen mit Huminsäure wurde ermittelt, wie sich unterschiedlich Huminpräparate einarbeiten lassen. Während die Zugabe beim Löseprozess die Lösung des Phosphats und der Schwermetalle behinderte, erwies sich die homogene Zumischung der Huminsubstanzen durch Intensivmischung zum erzeugten Filterkuchen nach dem Löseprozess und der Fest/Flüssig-Trennung als erfolgsversprechender Ansatz.

Die im Projekt nachgewiesene hohe Umwandlung des Phosphates aus der Klärschlamm-Asche in eine besser lösliche Phase ( $>90$  % neutral-ammoniumcitratlöslich) und die Integration von Huminsubstanzen weisen auf eine gegenüber konventionellen Düngern deutlich verbesserte Düngewirkung hin. Diese gilt es jedoch in den laufenden Pflanzversuchen nachzuweisen, die aufgrund der zeitlichen Begrenzung des Projekts aktuell noch andauern und eine abschließende Aussage zur Düngewirkung noch nicht zulassen. Erste vielversprechende Ergebnisse aus diesen Versuchen weisen jedoch in die richtige Richtung.

### ***Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation***

Die sehr positiven Projektergebnisse werden aktuell für erste Publikationen aufbereitet und sollen in den kommenden Monaten gemeinsam mit den Partnern außenwirksam kommuniziert werden. Neben der wissenschaftlichen Aufarbeitung, die an der MFPA im Mittelpunkt stehen wird, geht es dabei vor allem um die gezielte Adressierung potenzieller Anlagenbetreiber und der Erzeuger von Klärschlamm bzw. Klärschlamm-Asche. Ziel ist es, die in Fachkreisen den neuartigen Ansatz für resorptionsoptimierter Recycling-Dünger für einen hocheffizienten Phosphoreinsatz in der Landwirtschaft darzulegen und

anhand der erzielten, beachtlichen Ergebnisse die Potentiale und Möglichkeiten darzustellen. Dafür werden insbesondere aus den noch andauernden Pflanzversuchen überzeugende Argumente durch eine nachgewiesene positive Düngewirkung erwartet.

Wichtiger Ausgangspunkt der Öffentlichkeitsarbeit wird zukünftig vor allem auch die von pontes pabuli und VKD derzeit realisierte Demonstrationsanlage in Markranstädt sein, an der das pontes pabuli Verfahren inklusive der Schwermetallabtrennung erstmals in einem technischen Maßstab gezeigt werden kann. Die hier erzielten Projektergebnisse mit Einsatz organischer Säuren sollen zunächst auf diese Anlage übertragen und verifiziert werden. Anschließend soll die Demonstration der Potentiale der Verfahrensvariante mit organischer Säure für potentielle Anwender mit deren Aschen und weitere Interessierte im Feld des Phosphorreyclings erfolgen.

### **Fazit**

Die Ergebnisse des Vorhabens können sehr positiv bewertet werden und deuten sehr stark darauf hin, dass das pontes pabuli-Verfahren unter Einsatz organischer Säuren als effektiver Lösungsmittel für den Phosphataufschluss sowie pflanzendverfügbarkeitsverbessernden Huminzusätzen und einer effektiven Schwermetallabtrennung dazu ertüchtigt werden kann, Klärschlammaschen in völlig neue, „hochperformante“ Düngerqualitäten zu überführen und damit dem Einsatz konventioneller, vielschichtig problembehafteter Düngemittel entgegenzutreten. Insbesondere mit Blick auf den Biolandbau werden so wichtige Voraussetzungen geschaffen, um bisherige Ertragsnachteile nachhaltig zu kompensieren. Vor diesem Hintergrund kann das Vorhaben einen wichtigen Beitrag für die Stärkung des Biolandbaus bzw. den Umbau der landwirtschaftlichen Nahrungsmittelproduktion leisten.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Projektkennblatt</b> .....	<b>2</b>
<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>6</b>
<b>a) Einführung/Motivation</b> .....	<b>7</b>
<b>b) Methodik/Vorgehensweise/Projekttablauf</b> .....	<b>8</b>
<b>c) Projektergebnisse</b> .....	<b>10</b>
<b>d) Öffentlichkeitsarbeit/Veröffentlichungen/Vorträge</b> .....	<b>22</b>
<b>e) Fazit/Ausblick</b> .....	<b>22</b>
<b>Literaturangaben</b> .....	<b>23</b>

## Abbildungen

Abbildung 1: Versuchsaufbau der Lösungsversuche am Beispiel Oxalsäure .....	10
Abbildung 2: Abhängigkeit des gelösten Anteils an Phosphat von der Konzentration an zugegebener Säure und der Reaktionstemperatur .....	11
Abbildung 3: Abhängigkeit des gelösten Anteils an Zink von der Konzentration an zugegebener Säure und der Reaktionstemperatur .....	12
Abbildung 4: Löseverhalten unterschiedlicher Schwermetalle in Abhängigkeit von der Konzentration ..	13
Abbildung 5: Verlauf der P-Konzentration im Prozesswasser (orange) und des im Zyklus gelösten P-Anteils aus der Asche (blau) in Abhängigkeit von der Zyklenzahl .....	14
Abbildung 6: Verlauf des neutral-ammoniumcitratlöslichen und der wasserlöslichen P-Anteil im Filterkuchen .....	14
Abbildung 7: Zyklusabhängige Schwermetalllöslichkeit am Beispiel von Arsen .....	15
Abbildung 8: Beispielhafte Fällungsmatrix für Lösungen in Oxalsäure .....	17

## Zusammenfassung

In Deutschland fallen jährlich ca. 1,7 Million Tonnen Klärschlamm (Trockenmasse) an. Die bodenbezogene Verwertung wird zunehmend eingeschränkt und verliert zudem deutlich an Akzeptanz in der Bevölkerung. Mit der gesetzlichen Pflicht zum P-Recycling spätestens ab 2029/2032 muss Phosphor zurückgewonnen werden. Zwar bestehen verschiedene Verfahren zur Phosphorrückgewinnung, die aber – zumindest unter aktuellen Marktbedingungen – nicht wirtschaftlich sind.

Das Vorhaben verfolgte einen neuartigen Ansatz, um über den Einbau von organischen Säuren in die Nährstoffmatrix die effektive Pflanzenverfügbarkeit der Phosphate in aus Klärschlammaschen gewonnenen Nährstoffdüngern deutlich zu verbessern. Basis der Verfahrensentwicklung war ein Phosphor-Rückgewinnungsverfahren der pontes pabuli GmbH. Dessen Grundidee ist, dass das weitgehend unlösliche, nicht-pflanzenverfügbare Phosphat in Klärschlammasche mit Mineralsäure aufgeschlossen wird. Durch den Aufschluss wird die Löslichkeit des Phosphates erhöht, wobei durch die Art und Konzentration der eingesetzten Säure sowie der Prozessführung die Löslichkeit an die Erfordernisse der Nährstoffaufnahme der Pflanzen angepasst werden kann. Dieser technologische Basisansatz wurde im Vorhaben neu ausgerichtet, indem der Aufschluss der klärschlammimmanenten Phosphate erstmals mit organischen Säuren erfolgte. Die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors sollte dabei durch den „Einbau“ organischer Säuren als Lösungsmatrix (insbesondere Zitronensäure und Oxalsäure) und zusätzlich durch Hinzufügen von Resorptions-Katalysatoren (Huminsäuren) in die Düngermatrix deutlich verbessert werden. Der Phosphorumsatz an der Pflanzenwurzel sollte auf diesem Weg optimiert werden, wodurch der Düngereinsatz reduziert, Auswaschungen und Anreicherungen im Boden im Sinne eines nachhaltigeren Boden- und Grundwasserschutzes drastisch vermindert und Erträge verbessert werden können. Als Zielgröße wurde ein um 20 – 30 % geringerer Einsatz an Phosphordünger bei vergleichbarem Nährstoffeffekt angestrebt, was angesichts der relevanten Gesamtmengen zukünftig massive Rohstoffeinsparungen und Umweltentlastungen zur Folge hätte.

Zunächst wurden im Projekt das Löseverhalten von Phosphat der Klärschlammaschen mit organischen Säuren umfassend untersucht und daraus geeignete Prozessparameter sowie Verfahrensabfolgen entwickelt. So wurde in den Kreislaufversuchen ein stabiler Zyklus-Kreislaufbetrieb erreicht, in dem über 90 % des Phosphates aus der Asche gelöst werden konnten. Durchgeführte Untersuchungen am Reaktionsprodukt belegen eine hohe Umwandlung des Phosphates aus der Klärschlammasche in eine besser lösliche Phase. Dabei wurden eine Neutral-Ammoniumcitratlöslichkeit von größer 90 % ermittelt, was die Projektzielsetzung deutlich übertraf.

Zudem konnte im Projekt eine Methode zur Abscheidung eines relevanten Anteils an Schwermetallen entwickelt werden. Die sulfidische Fällung wurde dabei für das untersuchte Verfahren mit organischen Säuren als besonders geeignet bewertet. Im Rahmen der Kreislaufversuche mit sulfidischer Fällung konnten über 90 % Kupfer und Arsen, Blei und Cadmium >50 % aus dem Prozesswasser entfernt werden.

Bei der Entwicklung von nährstoffspezifischen Modellsubstanzen mit Huminsäure wurde ermittelt, wie sich unterschiedliche Huminpräparate in dem Verfahren und die Produktmatrix einarbeiten lassen. Dabei zeigte sich, dass die Zugabe während des Löseprozesses die Lösung des Phosphats und der Schwermetalle behindert. Als günstig erwies sich hier die homogene Zumischung der Huminsubstanzen durch Intensivmischung zum erzeugten Filterkuchen nach dem Löseprozess und der Fest/Flüssig-Trennung.

Die im Projekt nachgewiesene hohe Umwandlung des Phosphates aus der Klärschlammasche in eine besser lösliche Phase lässt eine sehr gute Düngewirkung erwarten. Diese gilt es jedoch noch durch Pflanzversuche nachzuweisen, die planmäßig im Projekt mit ersten vielversprechenden Ergebnissen begonnen werden konnten, jedoch noch über das Projektende hinaus fortlaufen.

## a) Einführung/Motivation

Phosphor spielt bei der Nährstoffversorgung der Pflanzen eine lebensnotwendige Rolle. Durch den dynamischen Bevölkerungsanstieg und die knapper werdenden Rohstoffressourcen steigt weltweit die Ausbeutung von und die Konkurrenz um natürliche Phosphor-Lagerstätten – verbunden mit der Konsequenz, dass sich dies zukünftig in der Verfügbarkeit und der Preisbildung mineralischer Phosphordünger niederschlagen wird. Auf der anderen Seite bleibt ein immenses Wertstoffpotential in Reststoffen bisher ungenutzt. So fallen in Deutschland ca. 1,7 Million Tonnen Klärschlamm (Trockenmasse) an. Auch in Deutschland hat der Gesetzgeber daher mit der Verschärfung der Klärschlammverordnung im Sinne der Ressourcenschonung gehandelt und eine zukünftige Phosphor-Rückgewinnungspflicht festgeschrieben. Die bodenbezogene Verwertung wird dabei zunehmend eingeschränkt und verliert zudem deutlich an Akzeptanz in der Bevölkerung.

Grundsätzlich sind heute bereits verschiedene P-Rückgewinnungsverfahren aus Klärschlamm und Klärschlammaschen bekannt, die solche nährstoffhaltigen Reststoffe in Düngemittel oder deren Vorprodukte überführen. Marktfähig, gegenüber der konventionellen Mineraldüngerherstellung wettbewerbstauglich und tatsächlich nachhaltig können diese Verwertungsverfahren jedoch nur dann sein oder werden, wenn sie direkt zu verkaufsfähigen Düngerprodukten führen, die zielgenau auf den Nährstoffbedarf der Pflanzen eingestellt sind. Die Erfahrungen mit den ersten verfügbaren Recycling-Düngern wie MAP (Struvit) oder Ammoniumsulfatlösung zeigen darüber hinaus, dass ihr Marktwert nur zum kleinen Teil durch den monetären Wert der im Düngerprodukt enthaltenen Nährstoffe bestimmt wird. Wichtiger sind vielmehr die pflanzen- und standortspezifische Zusammensetzung, die Pflanzenverfügbarkeit sowie praktikable Handhabungseigenschaften (Lagerung, Transport, Ausbringung etc.) des Düngers. Nur unter diesen Voraussetzungen werden sich Recyclingdünger nachhaltig am Markt etablieren und gegenüber Mineraldüngern behaupten können.

Besonders umweltproblematisch ist bei konventionellen aber auch Recycling-Düngern, dass heute typischerweise 70 – 90 % des mit den Düngern zugeführten Phosphates ausgewaschen oder im Erdboden adsorbiert werden (überwiegend an Ca, Fe und Al gekoppelt und damit fest in den Böden gebunden) und somit nicht von den Pflanzen aufgenommen werden können. [1] [2] Dies entspricht nicht der nachhaltigen Nutzung von Rohstoffen.

Vor diesem Hintergrund verfolgte das Vorhaben neuartige Ansätze, zur direkten Überführung phosphathaltiger Reststoffe in für die Pflanzen erstmals hochverfügbare und spezifisch bedarfsabgestimmte Nährstoffdünger. Die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors sollte dabei durch den „Einbau“ organischer Säuren als Lösungsmatrix und Resorptions-Katalysatoren (Huminsäuren) in die Düngermatrix deutlich verbessert werden. Der Phosphorumsatz an der Pflanzenwurzel soll so gesteigert werden, wodurch der Düngereinsatz reduziert, Auswaschungen und Anreicherungen im Boden im Sinne eines nachhaltigeren Boden- und Grundwasserschutzes drastisch vermindert und Erträge verbessert werden können. Als diesbezügliches Ziel wurde daher eine gegenüber konventionellen Düngern um mindestens 20 – 30 % höhere Effizienz bei der P-Nährstoffaufnahme formuliert.

Die technische Umsetzung von P-Rückgewinnungsverfahren scheidet derzeit häufig daran, dass diese Verfahren unter den aktuellen Marktbedingungen nicht wirtschaftlich betrieben werden können. Grund dafür ist vordergründig, dass entweder die Rückgewinnungsverfahren zu teuer und technisch aufwendig sind oder die resultierenden Rezyklate für den Einsatz in der Landwirtschaft, wie beispielsweise in der pflanzen- und standortspezifischen Zusammensetzung, der Pflanzenverfügbarkeit sowie den Handhabungseigenschaften (Lagerung, Transport, Ausbringung etc.), nicht optimiert sind und damit keinen ausreichenden Erlös erwirtschaften. Durch den innovativen Lösungsansatz sollten neuartige, resorptionsoptimierte Recycling-Dünger für einen hocheffizienten Phosphoreinsatz entstehen. Durch die kombinierte Zugabe von organischer Säure und Huminsäure soll die Phosphoreffizienz erheblich gesteigert werden. Dadurch sollte erstmals ein P-Rezyklat aus einem Rückgewinnungsprozess

entstehen, welches nicht nur den Nährstoff- und Löseeigenschaften konventioneller Mineraldünger entspricht, sondern diese übertrifft und dem Landwirt ein besonders hochwertiges Produkt mit entsprechendem Mehrwert bietet. Dies fördert zum einen die Akzeptanz für derartige Recyclingprodukte und eröffnet zum anderen einen lukrativen Absatzmarkt. Die Kombination aus den aus einem hochwertigen Dünger erzielbaren Erlösen und dem vergleichsweise kostengünstigen Rückgewinnungsverfahren von pontes pabuli soll ein bereits unter den jetzigen Marktbedingungen besonders wirtschaftliches Verfahren und damit die technische Umsetzung weit vor 2029 ermöglichen.

Das Umweltentlastungspotential durch das im Projekt angestrebte Verfahren ist immens. Zum einen wird dadurch eine nachhaltige Lösung für die umweltgerechte stoffliche Nutzung der vorhandenen phosphorhaltigen Stoffströme auf der Basis von Klärschlamm bzw. Klärschlammaschen gegeben. Durch die zielgerichtete Erzeugung von nährstoffspezifischen Düngern können konventionelle Dünger durch diese erzeugten Rezyklate adäquat ersetzt werden. Dies schont natürliche Rohstoffressourcen, deren Abbau mit einer erheblichen Umweltbelastung und langen Transportwegen verbunden ist. Zum anderen soll durch den innovativen Projektansatz eine wesentlich höhere Effizienz bei der P-Nährstoffaufnahme erzielt werden. Dies spart erhebliche Mengen an Dünger, der bisher zum erheblichen Anteil ungenutzt von den Feldern in das Grundwasser oder in die Oberflächengewässer gelangt.

## **b) Methodik/Vorgehensweise/Projekttablauf**

### Vorgehensweise / Lösungsansatz:

Mit dem Innovationsanspruch des absolvierten Projektes verbanden sich gleichzeitig technologisch große Herausforderungen, da sehr vielschichtige Abhängigkeiten zwischen den Rohstoff- und Verfahrensparametern zu beachten waren, die in dieser Komplexität bislang nicht beleuchtet werden konnten. Heute stehen im Bereich der Recyclingdünger weder vergleichbare Produktqualitäten noch praxistaugliche Herstellungskonzepte zur Verfügung, die den hier formulierten Ansprüchen gerecht werden.

Basis der im Projekt verfolgten Verfahrensentwicklung ist ein Phosphor-Rückgewinnungsverfahren des Partners pontes pabuli GmbH. Dessen Grundidee ist, dass das weitgehend unlösliche, nicht-pflanzenverfügbare Phosphat in Klärschlammasche mit Mineralsäure aufgeschlossen wird. Durch den Aufschluss wird die Löslichkeit des Phosphates erhöht, wobei durch die Art und Konzentration der eingesetzten Säure sowie der Prozessführung die Löslichkeit an die Erfordernisse der Nährstoffaufnahme der Pflanzen angepasst werden kann. Bekannt ist dabei u. a. durch die von der Bundesstiftung Umwelt finanzierte Studie „nurec4org“ [3], dass eine hohe Wasserlöslichkeit keine Voraussetzung für eine sehr gute Pflanzenverfügbarkeit ist, also anders, als oft von der konventionellen Düngemittelindustrie propagiert wird. Vielmehr entspricht die Neutral-Ammoniumcitrat-Löslichkeit den Einsatzbedingungen am Wurzelwerk wesentlich besser, wohingegen eine hohe Wasserlöslichkeit die Gefahr von Auswaschung birgt. So überraschen die zahlreichen Studien zur hervorragenden und mindestens gleichwertigen Düngewirkung von Struvit als Fällungsprodukt aus Kläranlagen im Vergleich zu konventionellen P-Düngern auch nicht, obwohl Struvit im Grunde in Wasser unlöslich, dafür in Neutral-Ammoniumcitrat fast vollständig löslich ist. Im pontes pabuli – Verfahren kann beispielsweise die Wasserlöslichkeit gering und die Neutral-Ammoniumcitratlöslichkeit sehr hoch (z. B.  $\geq 90\%$ ) eingestellt werden.

Dieser technologische Basisansatz sollte im Vorhaben neu ausgerichtet werden, indem der Aufschluss der Klärschlammimmanenten Phosphate erstmals mit organischen Säuren erfolgte. Während auf der Basis von mineralischen Säuren heute bereits stabile und hinsichtlich ihrer stofflichen Zusammensetzung sowie Verarbeitungseigenschaften klar definierte Düngerrezepturen hergestellt werden können, bringen organische Säuren wie die hier primär zu untersuchende Zitronen-, Oxalsäure (aber auch Wein-, Malon- und Apfelsäure) völlig neue und jeweils auch unterschiedliche Voraussetzungen für die Lösung- und Aufkonzentration der Phosphoranteile sowie Stabilisierung der Suspensionen mit. Daher ging es im absolvierten Projekt nicht allein darum, die optimale Säure und Säurekonzentration für eine schnelle



Lösung der Phosphorbestandteile zu ermitteln, sondern insbesondere auch darum, Lösungskinetiken herauszuarbeiten, die eine gezielte Aufkonzentration bzw. Stabilisierung des Phosphors in einer Suspension erlauben. Zudem war gezielt der im finalen Dünger verbleibende organische Rest-Säureanteil so einzustellen, dass er optimal angepasst an die Bedingungen der Böden ist und keinen negativen sondern einen fördernden Einfluss auf deren Besatz mit Mikroorganismen hat. Zielgerichtet sollten dabei insbesondere auch die Löslichkeit der resultierenden Nährstoffkomponenten an den Nährstoffbedarf der Pflanzen angepasst werden, wobei damit insbesondere eine möglichst hohe Neutral-Ammoniumcitrat-Löslichkeit, kombiniert mit einer geringen Wasserlöslichkeit adressiert wurden.

Dem Projektziel, neuartige nährstoff- und resorptionsoptimierte Phosphordünger zu entwickeln, lag zudem der Ansatz zugrunde, die Rohstoffrezepturen in einer zweiten Stufe mit einem weiteren organischen Säureanteil zu versetzen, um dadurch die Nährstoffaufnahme an der Pflanzenwurzel zu verbessern. Die positive Wirkung von Huminsäuren auf die Resorptionsfähigkeit wurde auf bereits mehrfach und anhand unterschiedlicher Pflanzen nachgewiesen, so dass bereits auch Mineraldünger auf dem Markt sind, die Huminsäurezusätze aufweisen. Im Kontext der düngerspezifischen Aufbereitung von phosphorhaltigen Klärschlammmaschen gab es diesbezüglich jedoch noch keine Erfahrungen.

Sowohl beim Phosphataufschluss als auch bei der Rezeptur mit Huminsäure waren die pH-Abhängigkeiten der Bildung von Phosphorkomplexen zu untersuchen. Dies galt einerseits im Hinblick auf die Vermeidung der unerwünschten Bindung, die das Phosphor vorzugweise mit bodenimmanenten Aluminium- und Eisenbestandteilen eingeht, und andererseits auf die Unterstützung der Ausbildung von resorbierbaren Phosphatkomplexen innerhalb der Düngermatrix.

### Methodik/ Projektablauf

Die Bearbeitung des Verbundprojektes erfolgte in Kooperation zwischen den Partnern pontes pabuli GmbH als Koordinator, der Materialforschungs- und -prüfanstalt an der Bauhaus-Universität Weimar (MFPA Weimar) und der Veolia Klärschlammverwertung Deutschland GmbH als assoziierter Partner.

In einem ersten Arbeitspaket galt es zunächst das grundsätzliche Löseverhalten der Klärschlammmaschen bei Einsatz unterschiedlicher organischer Säuren in unterschiedlichen Konzentrationen von typischen Rezepturansätzen zu untersuchen. Die Klärschlammmaschen unterscheiden sich in ihrer chemischen und physikalischen Zusammensetzung und die Säuren weisen ein unterschiedliches Löseverhalten auf. Es waren jeweils geeignete Lösebedingungen zu entwickeln, um zum einen die P-Umwandlung zu realisieren, adäquaten Schwermetallanteil zu lösen und die Suspension für die nachfolgenden Prozessschritte geeignet zu konditionieren. Ziel in diesem Arbeitsschritt war die Erarbeitung einer Rohstoff- und Parametermatrix, aus der das spezifische Löseverhalten bei unterschiedlicher Rezeptur und Prozessparametern und die entsprechenden Verarbeitungsvorgaben hervorgehen. Zudem galt es Kenntnis darüber zu gewinnen, mit welcher Art und Konzentration von organischer Säure können welche Schwermetalle aus unterschiedlichen Klärschlammmaschen gelöst werden.

In einem anschließenden Arbeitspaket sollten Methoden zur selektiven Schwermetallabscheidung evaluiert werden. Die Prozessführung im pontes pabuli – Verfahren erlaubt grundsätzlich die selektive Abreicherung von Schwermetallen. Aufbauend auf dieser Möglichkeit sollte in dem neuen System mit organischer Säure geprüft werden, inwieweit die Ergebnisse übertragbar sind bzw. wie die Trennprozedur angepasst werden muss. Es sollte eine geeignete Trennungprozedur für dieses Stoffsystem entwickelt werden, die einen hohen Schwermetallgehalt abtrennt und prozesstechnisch realisierbar ist.

Auf Basis der Erkenntnisse aus den vorstehenden Untersuchungen waren anschließend Modellsubstanzen auch mit Einsatz von Huminsäure in der Stoffmatrix zu erzeugen. Dabei waren die laborativen analytischen Prüfungen an den erzeugten Modellsubstanzen durch Untersuchungen zur Düngewirkung zu ergänzen. Anschließend galt es, daraus eine Bilanzierung und Konzeption zu einer möglichen technischen Umsetzung abzuleiten.

## c) Projektergebnisse

### Untersuchung der Löslichkeit mit unterschiedlichen organischen Säuren (AP1)

#### Grundlegende Batchversuche

Die Grundlagenuntersuchungen konzentrierten sich zunächst auf eine Modellasche, um die Varianz der Ansätze in einem beherrschbaren Rahmen halten zu können. Als organische Säuren wurde mit Zitronensäure, Oxalsäure und Weinsäure experimentiert. Die Auswahl erfolgte insbesondere auch aus Sicht einer zukünftigen Umsetzung. Aus einer Vielzahl erhältlicher organischer Säuren wurden drei Säuren ausgewählt, die aufgrund ihrer Säurestärke (pKs Wert) und ihres Komplexbildungsverhaltens vorteilhaft erscheinen. Im Gegensatz zu den bisher beim pontes-pabuli-Verfahren eingesetzten anorganischen Säuren, sind die ausgewählten organischen Säuren merklich schwächer, fallen jedoch immer noch in die Rubrik der starken Säuren. Organische Säuren sind in der Quantität sehr unterschiedlich und zu stark differierenden Preisen verfügbar. Für die technische Umsetzung werden erhebliche Mengen benötigt, wobei eine Kosteneffizienz bei Rückgewinnungsverfahren zwingend ist.

Die Untersuchungen zum Löseverhalten erfolgten im Rahmen von Batch-Versuchen mit diesen 3 ausgewählten Säuren unter gezielter Variation von zunächst zwei zentralen Reaktionsparametern:

- Säurekonzentration: Hierzu wurde eine Suspension aus definierten Mengen an Wasser und Klärschlammasche hergestellt, der jeweils unterschiedliche Mengen an organischer Säure zugegeben wurde. Nach einer festgelegten Reaktionszeit wurde die so erzeugte und reagierende Suspension filtriert und anschließend das Filtrat hinsichtlich der Elementzusammensetzung analysiert.
- Reaktionszeit: Mit gleichen Versuchsaufbau und anschließender Analytik wurde der Einfluss der Reaktionszeit an ausgesuchten Mischungskonzentration untersucht.



Abbildung 1: Versuchsaufbau der Lösungsversuche am Beispiel Oxalsäure

Die Untersuchungen in diesem Arbeitspaket erfolgten zunächst an der Modellasche 1 und wurde anschließend auf Modellasche 2 und 3 erweitert. Die eingesetzten Modellaschen waren dabei Klärschlammverbrennungsgaschen unterschiedlicher Standorte einer Mono-Klärschlammverbrennungsanlage mit folgender Spezifikation:

Tabelle 1: Zusammensetzung der drei verwendeten Aschen (nur relevante Elemente)

Element		Modellasche 1	Modellasche 2	Modellasche 3
Phosphor	[%]	8,2	8,0	10,7
Quecksilber	[mg/kg]	1,1	1,3	0,3
Chrom	[mg/kg]	92,8	103,4	49,3
Nickel	[mg/kg]	63,7	66,2	60,9
Kupfer	[mg/kg]	599,2	712,0	1476,7
Zink	[mg/kg]	2176,8	2460,7	2181,3
Arsen	[mg/kg]	16,0	15,6	13,6
Cadmium	[mg/kg]	1,9	2,1	2,3
Blei	[mg/kg]	77,9	89,3	48,2

Tabelle 2: Parameterübersicht Versuchsreihe A

	Säure-konzentration	Verhältnis m(KSA) / m(Säure)	Temperatur	pH Wert
Einheit	m%	-	°C	-
Zitronensäure	10 - 40	0,3 – 3,3	20 - 60	0,9 – 2,5
Oxalsäure	5 - 30	0,3 – 6,3	20 - 40	0,1 – 3,1
Weinsäure	20 - 40	0,3 – 1,5	20	0,7 – 2,7

Aus diesen grundsätzlichen Batch-Löseversuchen konnten Abhängigkeiten des Löseverhaltens des Phosphates von der Art der zugegebenen Säure, der Konzentration der zugegebenen Säuremenge, der Reaktionstemperatur abgeleitet werden. Den größten Effekt auf das Löseverhalten des Phosphors aus der Klärschlammasche hat dabei die eingesetzte Säurekonzentration. Das Löseverhalten der 3 untersuchten Modellaschen war grundsätzlich sehr ähnlich.

Dies wird beispielhaft in Abbildung 2 aufgezeigt, die den ermittelten Zusammenhang zwischen der P-Löslichkeit, der Säurekonzentration und der Reaktionstemperatur abbildet. In diesem Beispiel steigt die P-Löslichkeit nicht nur mit höherer Konzentration an Säure, sondern auch stark mit höherer Prozesstemperatur an.

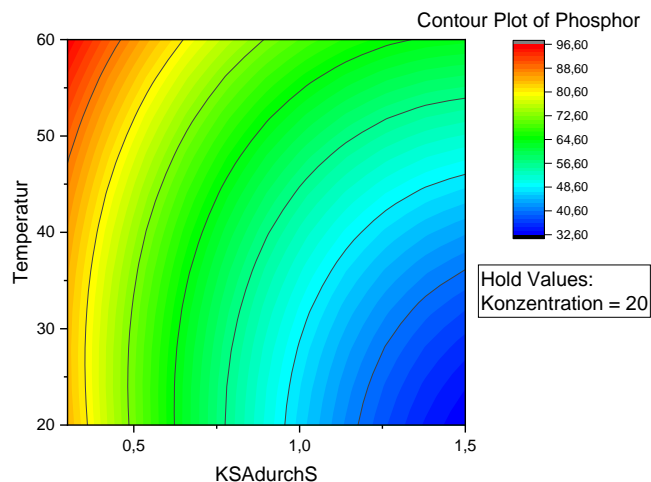


Abbildung 2: Abhängigkeit des gelösten Anteils an Phosphat von der Konzentration an zugegebener Säure und der Reaktionstemperatur

Auf Basis dieser Erkenntnisse konnten relevante Parameterbereiche für die Reaktionsführung eingegrenzt werden. Bei der Bewertung und Auswahl flossen dabei neben den technischen Parametern auch wirtschaftliche Gesichtspunkte für eine eventuell zukünftige Umsetzung mit ein. Am Beispiel der in Abbildung 2 dargestellten Prozesszusammenhänge ist es wirtschaftlich durchaus sinnvoll, die Prozesstemperatur zu erhöhen. Einerseits wurde eingeschätzt, dass eine Prozessführung bis 60 °C gut technisch beherrschbar ist, andererseits sind die Kosten für die höhere Prozesstemperatur in diesem Fall wesentlich geringer, als sie sich sonst im Zuge der notwendigen Erhöhung der eingesetzten Säuremenge ergeben würden.

Neben der Löslichkeit des Phosphates wurde auch die Löslichkeit der Schwermetalle unter den unterschiedlichen Lösebedingungen untersucht. In den Batch-Löseversuchen konnten entsprechende auch Abhängigkeiten der Löslichkeit der Schwermetalle von den Löseparametern (z. B. Art der zugegebenen Säure, der Konzentration der Säure, der Reaktionstemperatur) ermittelt werden. Dabei wurde deutlich, dass die verschiedenen Schwermetalltypen je nach Art der eingesetzten Säure in unterschiedlicher Intensität gelöst werden. Je höher dabei die Säurestärke und Temperatur ist, desto besser gehen die Schwermetalle in Lösung. Aus dieser Ergebnismatrix kann je nach Art der abzutrennenden Schwermetalle die Lösematrix gewählt werden. Abbildung 3 zeigt dies beispielhaft anhand des ermittelten Zusammenhangs zwischen der Zn-Löslichkeit, der Säurekonzentration und der Reaktionstemperatur:

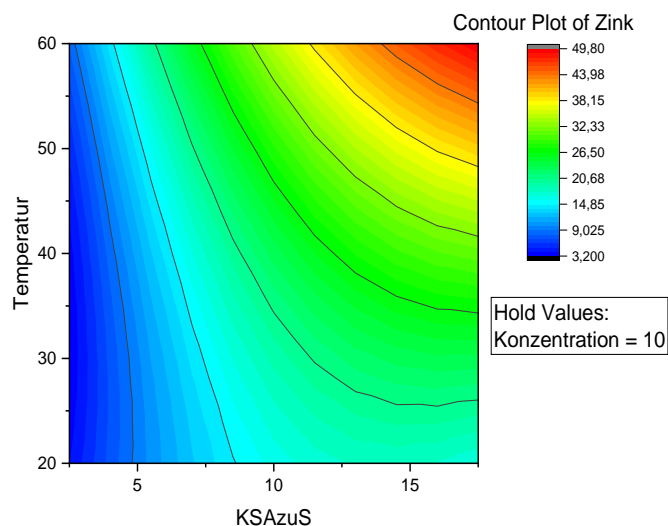


Abbildung 3: Abhängigkeit des gelösten Anteils an Zink von der Konzentration an zugegebener Säure und der Reaktionstemperatur

Das Löseverhalten der verschiedenen Schwermetalle der 3 untersuchten Modellaschen im Vergleich und in Abhängigkeit vom den Löseparametern unterschied sich dabei signifikant, wie in Abbildung 4 beispielhaft für unterschiedliche Säurekonzentrationen dargestellt wird.

Im Ergebnis dieser umfangreichen Batch-Löseversuche lagen fundierte Kenntnisse zum Löseverhalten der Schwermetalle an der Modellasche vor. Dadurch war es anschließend möglich, gezielt die Löseparameter so auszuwählen, dass die relevanten Schwermetalle im erforderlichen Maße in Lösung übergehen. Dies ist die Voraussetzung für die im AP 2 zu untersuchende Schwermetallabreicherung.

In Ergänzung zu diesen Versuchen wurden Löseversuche mit Säuremischungen durchgeführt, um zu untersuchen ob dadurch verstärkende positive Löseeffekte resultieren. Festgestellt wurde jedoch, dass sich lediglich die Löseergebnisse der jeweils einzelnen Säuren in den Mischungen identisch wiederfinden. Sich verstärkende Lösungseffekte konnten nicht ermittelt werden.

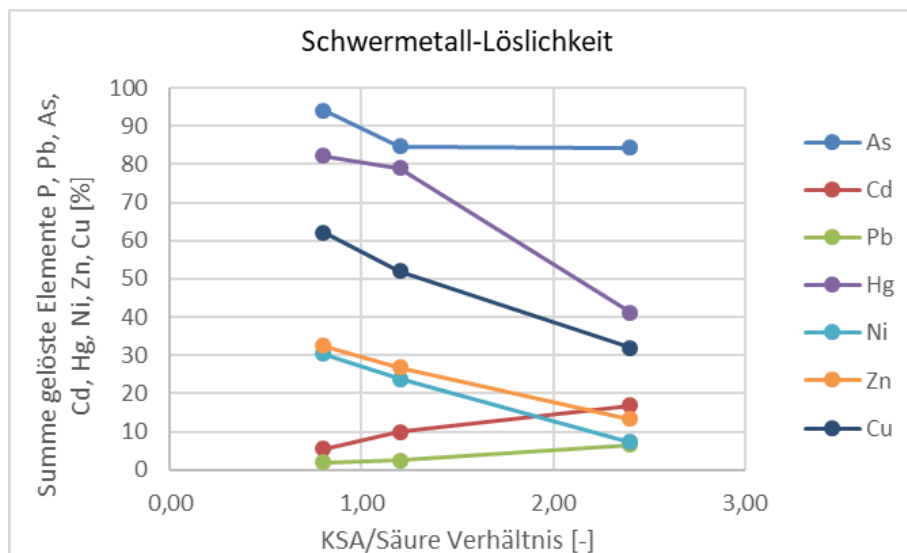


Abbildung 4: Löseverhalten unterschiedlicher Schwermetalle in Abhängigkeit von der Konzentration

### Kreislaufversuche

Aus den ermittelten Abhängigkeiten zum Löseverhalten in den Batch-Versuchen und deren technischen und wirtschaftlichen Evaluierung wurden Versuche zur Kreislaufführung geplant und durchgeführt. Diese Kreislaufversuche waren insofern zwingend, weil im pontes pabuli – Verfahren nach der Lösereaktion ein Teil der flüssigen Phase der Suspension abgetrennt und das abgetrennte Prozesswasser dem nächsten Löse-Batch zurückgeführt wird. Durch die Rückführung des Prozesswassers wird der Löseprozess beeinflusst, da mit dem Prozesswasser auch gelöste Bestandteile zurückgeführt werden. Durch die Rückführung bilden sich Kreisläufe der gelösten Komponenten aus, die es zu ermitteln galt. So auch, wie sich diese Kreisläufe auf das Löseverhalten der zugeführten Asche durch die Säure auswirkt.

Für die Versuche wurde im ersten Schritt wieder eine Suspension aus Wasser, Säure und Asche nach definierter Zusammensetzung hergestellt. Nach der eingehaltenen Reaktionszeit wurde die Suspension einer mechanischen Fest/Flüssig-Trennung (Zentrifuge) zugeführt. Das entstandene Prozesswasser wurde dabei dem nächsten Zyklus statt des Wassers im Zyklus 1 zugegeben. Dieser Ablauf wurde mindestens 10x wiederholt. Dabei wurden bei jedem Zyklus die Prozessparameter ermittelt und die gezogenen Proben anschließend analysiert. Zunächst erfolgten die Untersuchungen umfassend an der Modellasche 1 und wurden anschließend auf Modellasche 2 und 3 punktuell erweitert.

Im Vergleich zu den grundlegenden Batchversuchen wurden in diesen ersten Kreislaufversuchen folgende Erkenntnisse gewonnen:

- ⇒ Es bilden sich ja nach Versuchsspezifisch nach 6 – 8 Zyklen stabile Gleichgewichtskreisläufe aus, d. h. die Konzentration im Prozesswasser erreicht ein stabiles Niveau und steigt nicht weiter an.
- ⇒ Bei geeigneter Prozessführung kann in allen Zyklen ein stabil sehr hoher Anteil an Phosphor aus der Asche von über 90 % gelöst werden.
- ⇒ Dabei kann in den Kreislaufversuchen im Vergleich zu den Batch-Versuchen eine gleiche Phosphatlöslichkeit aus der Asche mit deutlich geringer Säure-Konzentration (z. T. bis >30 %) erreicht werden. Dies steht mit der Rückführung des Prozesswassers und der darin enthaltenen, noch nicht abreagierten Säurekomponenten in einem eindeutigen Verhältnis. Die gewählte Reaktionszeit zwischen Asche und Säure wurde aus technischen und wirtschaftlichen Gründen eingegrenzt, wobei in diesem Zeitraum die Reaktion zwar weitgehend fortgeschritten, jedoch nicht abgeschlossen sein kann. Durch Kreislaufführung

wird der nicht umgesetzte Säureanteil zum nächsten Batchansatz zurückgeführt kann dort erneut zur Reaktion beitragen.

- ⇒ Wie in Abbildung 5 gezeigt wird, steigt die P-Konzentration im Prozesswasser (orange) in den ersten Zyklen an und erreicht nach ca. 7 Zyklen ein Plateau (stabiles Gleichgewicht). Parallel ist die je Zyklus neu gelöste Menge P aus der Klärschlammasche dargestellt (blau). Innerhalb der versuchsbedingten Schwankungsbreite liegt der jeweils aus der Asche im Zyklus herausgelöste P-Anteil im Bereich größer 90 %.

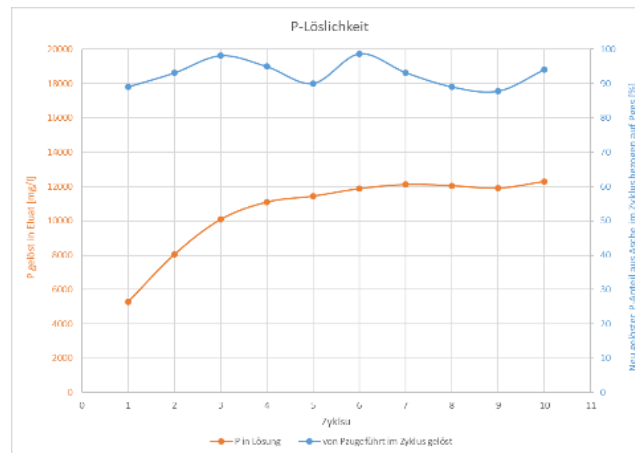


Abbildung 5: Verlauf der P-Konzentration im Prozesswasser (orange) und des im Zyklus gelösten P-Anteils aus der Asche (blau) in Abhängigkeit von der Zyklenzahl

Neben der Analyse des Prozesswassers und daraus der Ermittlung des gelösten P-Anteils aus der Asche je Zyklus wurden auch die resultierenden Rückstände aus der Fest/Flüssigtrennung (Filterkuchen) hinsichtlich der P-Löslichkeit untersucht. Dieser Filterkuchen stellt im pontes pabuli – Verfahren das umgewandelte Zwischenprodukt dar, welches entsprechend das aufgeschlossene/umgewandelte Phosphat enthalten soll. Daher wurde an diesen Filterkuchen der Gesamt-P-Gehalt sowie der neutral-ammoniumcitratlösliche und der wasserlösliche P-Anteil davon bestimmt. Abbildung 6 zeigt beispielhaft den ermittelten neutral-ammoniumcitratlöslichen und der wasserlöslichen P-Anteil im Filterkuchen. Nach der Einlaufphase stabilisiert sich der neutral-ammoniumcitratlösliche P-Anteil bei über 90 % und der wasserlösliche P-Anteil bei über 50 %. Interessant ist dabei insbesondere die vergleichsweise hohe Wasserlöslichkeit, die bei Einsatz von mineralischen Säuren unter vergleichbaren Versuchsbedingungen nicht erreicht werden kann. Hier liegt der Anteil typischerweise unter 20 %.

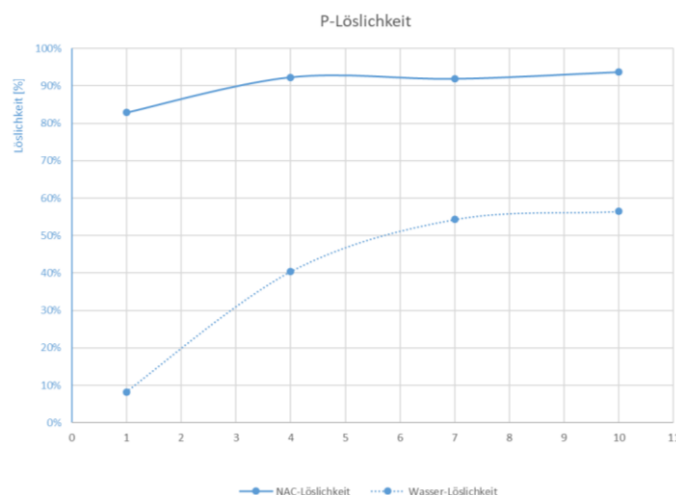


Abbildung 6: Verlauf des neutral-ammoniumcitratlöslichen und der wasserlöslichen P-Anteil im Filterkuchen

In der Literatur wird für eine besonders gute Nährstoffversorgung der Pflanzen insbesondere die Neutral-Ammoniumcitratlöslichkeit herangezogen, weil diese im Zusammenhang mit den Bedingungen der Pflanze am Wurzelwerk am ehesten korrespondiert. Während die eingesetzte Demonstratorasche lediglich eine Neutral-Ammoniumcitratlöslichkeit von 42,5 % aufwies, konnte bei den erzeugten Filterkuchen mit über 90 % Neutral-Ammoniumcitratlöslichkeit von einer sehr guten Nährstoffverfügbarkeit ausgegangen werden.

Adäquat zu den Batch-Versuchen wurde auch die Schwermetall-Löslichkeit in diesen Kreislaufversuchen umfassend untersucht und bewertet. Abbildung 7 zeigt die je Zyklus aus der Klärschlammasche gelösten Schwermetallanteile beispielhaft für eine Versuchsserie. In diesem Versuchsbeispiel wurde der in der Asche beinhalten Phosphor fast vollständig durch die organische Säure gelöst. Arsen wurde unter diesen Bedingungen ebenfalls im hohen Anteil gelöst. Auch die gelösten Anteile an Kupfer und Quecksilber sind für eine spätere Abtrennung dieser Schwermetalle noch akzeptabel, hingegen werden die anderen Schwermetalle unter diesen Bedingungen kaum gelöst. Festzustellen ist dabei generell, dass sich der jeweils aus der Asche im Zyklus herausgelöste Anteil innerhalb der versuchsbedingten Schwankungsbreite nicht wesentlich verändert, sondern auf einem stabilen Niveau verbleibt.

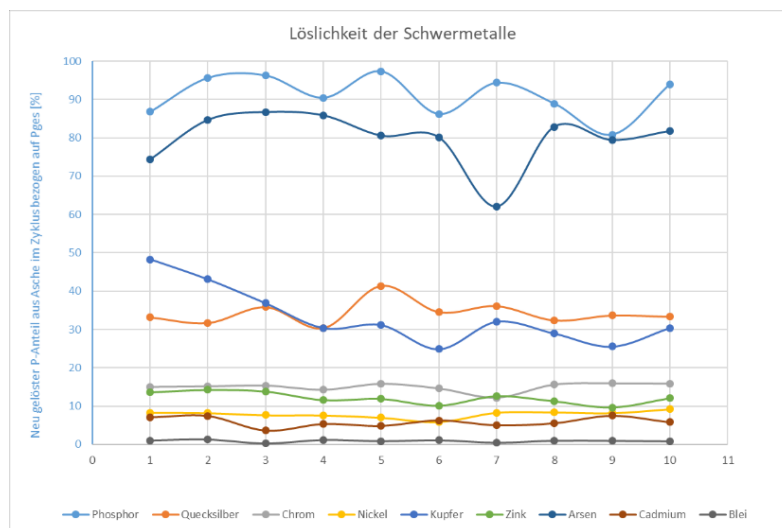


Abbildung 7: Zyklusabhängige Schwermetalllöslichkeit am Beispielversuch

Durch zahlreiche Versuche wurde ermittelt, wie durch Erhöhung der Säurekonzentration, die Verlängerung der Reaktionszeit und die Erhöhung der Prozesstemperatur der gelöste Anteil an Schwermetallen je nach Anforderungsbedarf erhöht werden kann. Je höher der gelöste Anteil an Schwermetallen ist, je mehr Schwermetalle können anschließend aus dem Prozess abgetrennt werden, da verfahrensbedingt nur zunächst gelöst vorliegende Schwermetalle abtrennbar sind. Somit bieten die Maßnahmen zur Erhöhung der Löslichkeit der Schwermetalle zwar das Potential einer höheren Abscheiderate, stehen jedoch gleichzeitig auch in der Abwägung mit den damit einhergehenden, höheren Prozesskosten.

Aus diesen Versuchen zur Schwermetalllöslichkeit lassen sich folgende Erkenntnisse grundsätzlich zusammenfassen:

- ⇒ Die Löslichkeit der Schwermetalle im Zyklusbetrieb entspricht in guter Näherung den Ergebnissen der Batchversuche.
- ⇒ Trotz Rückführung des Prozesswassers bildet sich die Löslichkeit in jedem Zyklus in gleicher Intensität ab. Die Rückführung des Prozesswasser mindert somit, zumindest im untersuchten Parameterbereich bei einer begrenzten Zyklenanzahl, den Löseprozess nicht.

- ⇒ Arsen, Quecksilber und Kupfer können bereits bei den für die Phosphatlöslichkeit optimierten Bedingungen gut bis sehr gut gelöst werden.
- ⇒ Für die Lösung von Zink, Nickel und Cadmium im höheren Umfang müssen die Säurekonzentration, die Reaktionszeit und/oder den Prozess zum Teil deutlich erhöht werden. Das organische Säuresystem bietet hier entsprechend ungünstigere Voraussetzungen als anorganischen Säuren und verteuert eine Abtrennung dieser Schwermetalle doch erheblich.

#### Bewertung Zielerreichung Meilenstein 1:

Zum Meilenstein 1 sollte der Nachweis erbracht werden, dass bei Kreislaufführung des Prozesswassers durch organische Säuren ein umweltrelevanter Anteil von Schwermetallen aus der Asche mit diesem Verfahren herausgelöst und in das Prozesswasser überführt werden kann.

- ⇒ Als umweltrelevante Schwermetalle gelten hier diejenigen in der Asche beinhalten Schwermetalle, die die zulässigen Grenzwerte der deutschen Düngemittelverordnung überschreiten. Mindestens diese Schwermetalle müssen mindestens im Maße der Grenzwertüberschreitung abgetrennt werden.
- ⇒ Arsen, Quecksilber und Kupfer können mit den 3 untersuchten organischen Säuren jeweils gut bis sehr gut gelöst werden, so dass gute Voraussetzungen für eine solche spätere Abtrennung gegeben sind. Die ebenfalls häufig relevanten Schwermetalle Cadmium, Blei und Nickel können mit der dafür spezifischen einzusetzenden organischen Säure ebenfalls im relevanten Umfang gelöst werden, wozu jedoch ein deutlich höherer Säureanteil benötigt wird.
- ⇒ Mit der ermittelten Parametermatrix kann somit der Löseprozess auf die spezifischen Anforderungen der unterschiedlichen Aschetypen, d. h. deren unterschiedliche Schwermetallspezifika, eingestellt werden.
- ⇒ Mit durchgeführten Kreislaufversuchen wurde nachgewiesen, dass das Löseverhalten der Schwermetalle bei Rückführung des Prozesswassers (Kreislaufführung) nicht wesentlich beeinflusst wird und eine kontinuierliche Prozessführung also scheinbar möglich ist.

Darüber hinaus sollte in den Kreislaufversuchen nachgewiesen werden, dass die Phosphatumwandlung ebenfalls effizient erfolgt, d. h., dass der Phosphatanteil in der behandelten Asche (feuchter Feststoff) mindestens 80 % neutral-ammoniumcitratlöslich ist.

- ⇒ In Kreislaufversuchen wurde dieser Nachweis erbracht. Abbildung 5 zeigt beispielsweise eine resultierende Neutral-Ammoniumcitratlöslichkeit von >90 %

Auf Basis dieser Ergebnisse konnte der im Projektverlauf definierte Meilenstein 1 erfolgreich absolviert werden.

### **Entwicklung geeigneter Methoden zur selektiven Schwermetallabscheidung (AP2)**

#### Sulfidische Fällung

Im pontes pabuli – Verfahren wird aktuell die Schwermetallabreicherung durch Sulfidfällung bevorzugt. Dies resultiert einerseits daraus, dass bei der Sulfidfällung die Schwermetalle sehr gut selektiv von dem Phosphat ausgefällt werden können. Andererseits kann eine Sulfidfällung im verhältnismäßig sauren pH-Wertbereich erfolgen. Dies hat erhebliche Vorteile, da so der pH-Wert des Prozesswassers zur Schwermetallfällung nicht (wesentlich) angehoben werden und bei der



Rückführung zum nächsten Lösebatch nicht wieder aufwendig abgesenkt werden muss. Das spart erhebliche Mengen an Chemikalien.

Aus diesem Grund wurden die ersten Arbeitsschritte des Arbeitspakets auf das sulfidische Fällungsverhalten der relevanten Schwermetalle im System mit organischen Säuren fokussiert. Zunächst wurde dafür die Auswahl eines geeigneten Fällungsmittels in den Fokus gerückt. Für diese Voruntersuchungen wurde eine ausreichende Menge an Prozesswasser gewonnen. Dieses Prozesswasser wurde geteilt und jeweils unterschiedlichen Mengen in unterschiedlichen Konzentrationen an Fällungsmittel zugegeben. Zum Einsatz kamen 6 handelsübliche sulfidische Fällungsmittel unterschiedlicher Hersteller. Das Fällungsergebnis wurde analysiert, woraus folgende Aussagen resultieren:

- ⇒ Bereits im sehr sauren Bereich kann eine gute sulfidische Fällung der relevanten Schwermetalle erfolgen. Der Umfang der Fällung hängt sehr stark von dem eingesetzten Fällungsmittel und der Art des Schwermetalls ab.
- ⇒ Folgende Abbildung 8 zeigt beispielhaft die aus den Versuchen resultierende Fällungsmatrix für eines der organischen Säuresysteme. Phosphor wird im Grunde nicht gefällt, was dem Ziel der selektiven Sulfidfällung entsprach, also „positiv“ (grün) bei allen Fällungsmitteln (FM) bewertet wurde. Fällungsmittel 2 deckt die meisten Schwermetalle gut ab. Bei einigen Schwermetallen wirkt FM2 nicht, hier muss mit einem anderen Fällungsmittel kombiniert werden. In diesem System kann lediglich Nickel nicht und Chrom nur schlecht gefällt werden.

Fällungsintensität aus Lösung						
	FM 1	FM 2	FM 3	FM 4	FM 5	FM 6
Phosphor	2	1	1	1	1	1
Quecksilber	5	4	5	2	4,5	5
Chrom	3,5	5	5	5	5	5
Nickel	5	5	4	5	5	5
Kupfer	1	1	5	4,5	3	1
Zink	2	2	5	5	5	5
Arsen	3,5	2	5	4	2	5
Cadmium	5	2	5	5	5	2
Blei	3	3	4	5	3	4

Abbildung 8: Beispielhafte Fällungsmatrix für Lösungen in Oxalsäure

- ⇒ Daneben wurde die Abhängigkeit des Fällungsverhaltens von der zugegebenen Menge an Fällungsmittel und dem pH-Wert untersucht. Die folgenden beiden **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** und **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigen die ermittelten Abhängigkeiten der Schwermetallfällung am Beispiel Cu von der Art und Menge des Fällungsmittels (FM) und des pH-Werts.

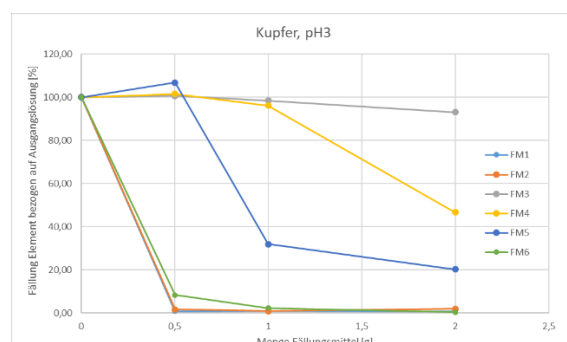
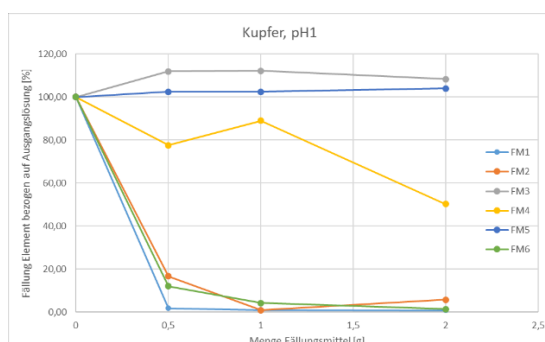


Abbildung 9: Fällung Cu in Abhängigkeit von Art und Menge des Fällungsmittels bei pH-Wert 1

Abbildung 10: Fällung Cu in Abhängigkeit von Art und Menge des Fällungsmittels bei pH-Wert 3

- ⇒ Die Untersuchungen zur sulfidischen Schwermetallfällung wurden im System mit 3 ausgewählten organischen Säuren durchgeführt. Die Unterschiede des Löse- und Fällungsverhalten der Schwermetalle in den unterschiedlichen Systemen sind punktuell. Mit der ermittelten Parametermatrix können nun die spezifischen Anforderungen der Schwermetallabtrennung unterschiedlichen Aschetypen eingestellt werden.

### Elektrochemische Abtrennung

Neben der sulfidischen Fällung wurde die elektrochemische Abscheidung als mögliche Alternative zur Schwermetallabtrennung untersucht. Zur Untersuchung der elektrochemischen Schwermetallabscheidung wurde ein Versuchsaufbau mit zwei Graphitelektroden genutzt und die Spannung zwischen 1 und 3 V variiert sowie die Stromstärke zwischen 0,1-1,2 A variiert.

- ⇒ Bei einer zu hohen Spannung entsteht Wasserstoff an der Elektrode, der pH-Wert steigt an, die Leitfähigkeit der Lösung und die damit verbundene maximale Stromstärke nimmt deutlich ab.

Die folgende **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt den gewählten Versuchsaufbau für die Versuche zur elektrochemischen Schwermetallabtrennung. Dabei scheiden sich die Schwermetalle je nach eingestellten Parametern an der Kathode ab. Diese abgeschiedene Schicht kann anschließend in einem Säurebad zur Regeneration wieder abgelöst werden, was beispielhaft **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt.

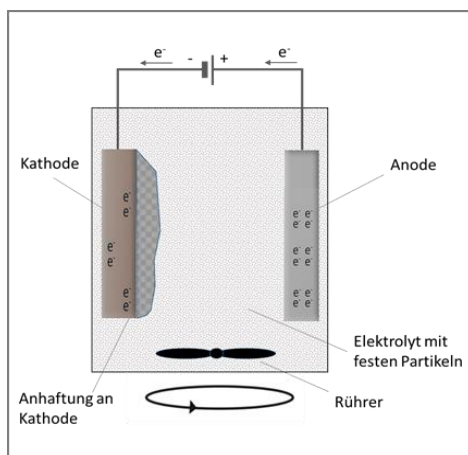


Abbildung 11: Versuchsaufbau elektrochemische Schwermetallfällung

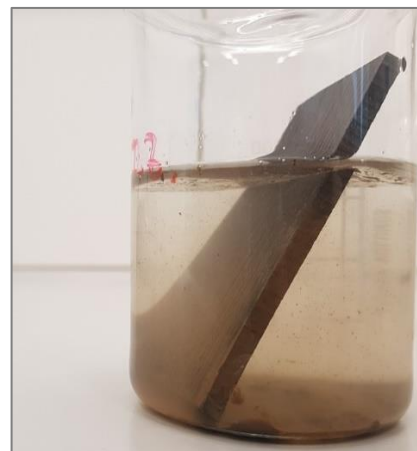


Abbildung 12: Regeneration Kathode

- ⇒ Im Ergebnis ist die elektrochemische Abscheidung deutlich schlechter zur selektiven Schwermetallabscheidung im Vergleich zur sulfidischen Fällung in den untersuchten 3 organischen Säuresystemen geeignet. Nach Versuchsdauern von bis zu 2,5 h konnte lediglich Kupfer zu großen Mengen (>90 %) an der Elektrode abgeschieden werden, die Eluatkonzentration von Zink, Arsen Cadmium und Blei ließ sich hingegen nur geringfügig (5 – 30 %) verringern.

### Ionentauscher

Die Abtrennung der Schwermetalle mit Ionentauscher wurde ebenfalls als eine weitere Möglichkeit untersucht, jedoch als ungeeignet bewertet.

- ⇒ Für die Untersuchungen wurden Ionentauscher ausgewählt, die im stark sauren Bereich eingesetzt werden können und eine hohe Abtrennwirkung bei den relevanten Schwermetallen aufweisen sollten.
- ⇒ Zwei der verwendeten Ionentauscher waren in der Lage Uran (>70 %), Eisen (>45 %) und Kupfer (>27 %) zu adsorbieren. Die beiden anderen Ionentauscher können viele Schwermetalle deutlich reduzieren. Die Konzentration an Nickel, Zink und Cadmium verringerte sich nach der Reaktionszeit am Ionentauscher um >90 %, bei Kupfer und Blei war ebenfalls eine deutliche Wirkung ersichtlich.
- ⇒ Festgestellt wurde jedoch, dass die selektive Abtrennwirkung ist deutlich zu gering ist. Neben den relevanten Schwermetallen wurden zahlreiche Begleitelemente mit abgetrennt. Dies führte zu einer sehr schnellen Beladung der Ionentauscher, also zu einer sehr kurzen Standzeit. Die Ionentausche müssen nach Verwendung aufwendig mit Säure regeneriert werden. Deshalb und wegen der schlechteren selektiven Wirksamkeit im Vergleich zur sulfidischen Fällung wurde die Schwermetallabtrennung mittels Ionentauscher als ungeeignet für das hier untersuchte Verfahren mit organischen Säuren bewertet.

#### Bewertung Zielerreichung Meilenstein 2:

Die sulfidische Fällung wurde für das hier untersuchte Verfahren mit organischen Säuren als besonders geeignet bewertet. Zum einen konnten höhere Abscheideraten an Schwermetallen gegenüber der untersuchten elektrochemischen Abscheidung und dem Einsatz von Ionentauscher ermittelt werden. Zum anderen wurden auch die verfahrenstechnische Umsetzung und Wirtschaftlichkeit besser bewertet.

Die Abtrennraten der Schwermetalle ist dabei abhängig vom (organischen) Säuresystem, dem eingesetzten Fällungsmittel und dessen Zugabemenge sowie den eingestellten Reaktionsparametern (Reaktionszeit, pH-Wert, Temperatur usw.). Mit dieser Parametermatrix können gezielt insbesondere die Schwermetalle abgetrennt werden, die die Grenzwerte der Düngemittelverordnung überschreiten (relevante Schwermetalle). Je nach Aschtyp sind das typischerweise zumeist Cu, Cd, As, Pb, Zn und/oder Ni.

Für Meilenstein 2 sollte in Laborversuchen der Nachweis erbracht werden, dass aus dem Prozesswasser bei Kreislaufführung mindestens 50 % der relevanten Schwermetalle abgeschieden werden können.

- ⇒ Im Rahmen der Kreislaufversuche mit sulfidischer Fällung konnten über 90 % Kupfer und Arsen, Blei und Cadmium größer 50 % aus dem Prozesswasser entfernt werden. Für diese Schwermetalle konnte der Meilenstein erfüllt werden.
- ⇒ Die Abtrennwirkung war hingegen bei Zink und Nickel unter den untersuchten Prozessparametern deutlich geringer, so dass bei diesen Schwermetallen der Meilenstein nur mit erheblichem Aufwand, jedoch voraussichtlich dann entsprechend nicht wirtschaftlich erreicht werden kann.

#### **Entwicklung von nährstoffspezifischen Modellsubstanzen mit Huminsäure (AP3)**

In diesem Arbeitspaket sollten Huminstoffen in nährstoffspezifische Modellsubstanzen eingearbeitet werden. In Vorbereitung dazu wurden am Markt verfügbare Huminstoffe recherchiert und auf ihre erwartete Eignung bei Einsatz in das Verfahren evaluiert. Daraus abgeleitet wurden 4 sehr unterschiedliche Präparate wie folgt für die Untersuchungen ausgewählt und entsprechend beschafft:

Tabelle 3: Übersicht verwendete Huminstoffe

Art	Name	Zusammensetzung	pH-Wert (60g auf 200 ml Wasser)
Huminsäure	Huminsäure Carl Roth	Huminsäure 30-40%	5,0
Huminsäure	Novihum fine	Huminstoffe insg. 70%, Huminsäure 48%, Fulvosäure 3,5%	8,3
Huminsäure	Bionatur plus	keine Angaben	7,3
Fulvinsäure	Fulvic Terra Aquatica	keine Angaben	7,0

Es galt in diesem Arbeitspaket eine technische Lösung zu finden, wie das Huminprodukt wirksam eingearbeitet und gegebenenfalls aktiviert werden kann. Als erstes wurde die Möglichkeit zur Einarbeitung im Löseprozess geprüft.

- ⇒ Günstig erwies sich dabei, dass in der erzeugten Suspension eine sehr homogene Einarbeitung und Verteilung der Huminsubstanz möglich ist.
- ⇒ Die Untersuchung des Einflusses auf das Löseverhalten zeigte jedoch, dass ein löslichkeitsfördernder Einfluss auf das Phosphat nicht ermittelt werden konnte. Vielmehr führte die Zugabe der Huminpräparate im Löseprozess zu einer schlechteren Löslichkeit des Phosphors, was sich in der pH-Wert Erhöhung durch die Huminsubstanz begründete.

Aufgrund der negativen Beeinflussung des Löse- und Umwandlungsprozesses des Phosphates wurden die Huminpräparate dem feuchten Filterkuchen nach der Fest/Flüssigtrennung durch Intensivmischung zugegeben. Hierfür wurden verschiedene Kombinationen aus Klärschlammasche, Filterkuchen und Huminsäure homogenisiert, diese Muster analysiert und für die Pflanzversuche vorbereitet.

#### Untersuchung der Düngewirkung (AP4)

An den erzeugten Mustern wurde zur Charakterisierung die Löslichkeit des Phosphates bestimmt. Die Löslichkeit des Phosphates soll dabei als Indikator für die Düngewirkung gelten. Wie oben dargestellt scheint hierzu insbesondere die Bestimmung der Neutralammoniumcitrat-Löslichkeit geeignet. In diesem AP4 sollte nun die (tatsächliche) Düngewirkung an Nutzpflanzen durch Pflanzversuche bestimmt werden.

Für die Pflanzversuche wurden folgende Matrix mit repräsentativen Mustern aus den durchgeführten Versuchen ausgewählt:

- 1 Nullprobe - Asche unbehandelt
- 2 Muster aus Asche + organische Säure (Zitronensäure / Oxalsäure)
- 2 Muster aus Asche + organische Säure (Oxalsäure) + 3% Huminsäure 1/2
- 2 Aschen aus Asche + organische Säure (Oxalsäure) + 6% Huminsäure 1/2
- 1 Vergleichsprodukt – Trippelsuperphosphat

Für die Pflanzversuche wurde ein kommerziell erhältliches, phosphatarmes Bodensubstrat eingesetzt. In den bereits laufenden Versuchen wurde die Luzerne als Referenz-Nutzpflanze bestimmt. Das Wachstum in standardisierten Versuchstöpfen wird aktuell unter identischen Versuchsbedingungen in einem Klimaschrank unter Tageslichtsimulation beobachtet. Die folgende Abbildung zeigt den Versuchsaufbau:



Abbildung 13: Versuchsaufbau Pflanzversuche

Derzeit laufen diese Versuche noch. Es konnte jedoch bereits eine deutliche Düngewirkung gegenüber der unbehandelten Asche, bei der das Phosphat nicht aufgeschlossen wurde, festgestellt werden. Wie geplant werden die Untersuchungen zur Düngewirkung aufgrund der Langwierigkeit der Untersuchungen über das Projektende hinaus wie folgt fortgeführt:

- Auswertung der bereits begonnen Versuche und Ableitung erster Abhängigkeiten
- Ergänzung der begonnenen Versuche zur Verifizierung gefundener erster Abhängigkeiten und gegebenenfalls Anpassung der Mustereigenschaften
- Übertragung der Untersuchungen auf andere Pflanzkulturen im Versuchsgewächshaus.

### **Bilanzierung und Konzeption zu einer möglichen technischen Umsetzung (AP5)**

Vor dem Hintergrund der ermittelten Prozess- und Stoffeigenschaften konnte das Verfahren einer ersten wirtschaftlichen und energetischen Bilanzierung unterzogen werden. In deren Rahmen zeigte sich, dass in der Gesamtbetrachtung zumindest keine Verschlechterung der diesbezüglichen Prozessvoraussetzungen zu erwarten und eine Übertragung auch industrielle Anlagenmaßstäbe möglich ist:

- Der Einsatz von organischen Säuren ist zunächst deutlich teurer als die Verwendung von anorganischen Säuren (30 – 50 % mehr).
  - Kann jedoch eine verbesserte Düngewirkung festgestellt werden, ist dies schnell gerechtfertigt
  - Insbesondere im Biolandbau, wo mit Einsatz von anorganischen Säuren erzeugte Produkte nach wie vor nicht akzeptiert werden, bietet sich ein Markt, der ein andere Preisgefüge als der konventionelle Markt hat
  - Eine abschließende Bewertung ist erst möglich, wenn die Pflanzversuche abgeschlossen sind.
- Das entwickelte Verfahren ist energetisch mit dem Grundverfahren mit anorganischen Säuren vergleichbar. Hier ist die Energiemenge zur thermischen Wasserverdampfung dominierend. Dabei wurde festgestellt, dass nach der Fest-Flüssig-Trennung ein ähnlicher Feuchtegehalt resultiert, also eine ähnliche Menge an Wasser verdampft werden muss.
- Stoffstrom-Mengenbilanzierung für ausgewählte Modell-Rezepturen realisiert.
  - daraus Dimensionierung Grundkonzept möglich und erfolgt

- Grundkonzept zur kleintechnischen Übertragung an die Versuchsanlage erstellt.
  - verfahrenstechnische Verschaltung und Anpassung
  - Anpassung Materialbeständigkeit der Prozessmodule

#### **d) Öffentlichkeitsarbeit/Veröffentlichungen/Vorträge**

Die Ergebnisse des Vorhabens werden nun auf unterschiedlichen Ebenen außenwirksam kommuniziert. Dies wird pontes pabuli gemeinsam mit den Partner MFPA und VKD in den entsprechenden Anwender- und Zielgruppen realisieren.

In den kommenden Monaten wird es dabei vor allem darum gehen, viele Gespräche mit potenziellen Anlagenbetreibern sowie Klärschlamm- und Klärschlammascheerzeugern zu führen. Ziel dabei ist es, in Fachkreisen den neuartigen Ansatz für resorptionsoptimierter Recycling-Dünger für einen hocheffizienten Phosphoreinsatz in der Landwirtschaft darzulegen und anhand der erzielten, beachtlichen Ergebnisse die Potentiale und Möglichkeiten darzustellen. Dazu erhofft sich pontes pabuli insbesondere auch von den noch fortlaufenden Untersuchungen der Pflanzversuche schlagkräftige Argumente durch eine nachgewiesene positive Düngewirkung.

Maßgeblicher Angelpunkt der Öffentlichkeitsarbeit soll die durch pontes pabuli und VKD gemeinsam in einem anderen Projekt realisierte Demonstrationsanlage in Leipzig – Markranstädt sein. Dort kann das pontes pabuli Verfahren inklusive der Schwermetallabtrennung erstmals in einem technischen Maßstab gezeigt werden. Die hier unter Einsatz organischer Säuren erzielten Projektergebnisse sollen zunächst auf diese Anlage übertragen und verifiziert werden. Anschließend soll die Demonstration der Potentiale der Verfahrensvariante mit organischer Säure für potentielle Anwender mit deren Aschen und weitere Interessierte im Feld des Phosphorrecyclings erfolgen.

#### **e) Fazit/Ausblick**

Das Projekt setzt auf der grundlegenden Verfahrensentwicklung zu einem neuartigen P-Recyclingverfahren zur Nutzbarmachung von Phosphat aus Klärschlammaschen auf. Dabei sollen das Phosphat der Aschen in für die Pflanzen erstmals hochverfügbare und spezifisch bedarfsabgestimmte Nährstoffdünger überführt werden. Die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors soll durch den „Einbau“ organischer Säuren als Lösungsmatrix und Resorptions-Katalysatoren (Huminsäuren) in die Düngermatrix deutlich verbessert werden.

Für die Verfahrensentwicklung musste zunächst das Löseverhalten von Phosphat der Klärschlammasche mit organischen Säuren untersucht werden. An unterschiedlichen Modellaschen wurde das Löseverhalten mit organischen Säuren ermittelt. So konnten für jeden Säuretyp eine geeignete Parametermatrix zum Lösen des Phosphates aus der Klärschlammasche ermittelt werden auf die Kreislaufversuche übertragen werden.

- ⇒ In Kreislaufversuchen wurde ein stabiler Zyklen-Kreislaufbetrieb erreicht, wobei ein sehr hoher Anteil an Phosphor allein mit organischen Säuren aus der Asche von über 90 % gelöst wurde. Dies galt als grundlegende Voraussetzung für die Wirksamkeit des Verfahrens, um die schlecht pflanzenverfügbaren Phosphate in der Asche in hochwirksame Düngeprodukte umzuwandeln.
- ⇒ Die Analyse der resultierenden Reaktionsprodukte zeigte eine Neutral-Ammoniumcitratlöslichkeit von größer 90 %. Dies impliziert eine hervorragende Pflanzenverfügbarkeit des Phosphates nach der Reaktion mit der organischen Säure und



übertraf die gesteckte Zielsetzung, wonach der Phosphatanteil in der behandelten Asche (feuchter Feststoff) mindestens 80 % neutral-ammoniumcitratlöslich sein sollte.

Neben der Löslichkeit des Phosphates wurde auch die Löslichkeit der Schwermetalle unter den unterschiedlichen Lösebedingungen untersucht. So wurden auch Abhängigkeiten der Löslichkeit der Schwermetalle von den Löseparametern (z. B. Art der zugegebenen Säure, der Konzentration der Säure, der Reaktionstemperatur) ermittelt. Dabei wurde deutlich, dass die verschiedenen Schwermetalltypen je nach Art der eingesetzten Säure in unterschiedlicher Intensität gelöst werden. Je höher dabei die Säurestärke und Temperatur ist, desto besser gehen die Schwermetalle in Lösung. Das Lösen der Schwermetalle stellt dabei die Voraussetzung für deren mögliche anschließenden Abtrennung aus der Lösung dar. Mit den durchgeführten Versuchen konnte dabei nachgewiesen werden, dass durch organische Säuren auch ein umweltrelevanter Anteil von Schwermetallen aus der Asche herausgelöst und in das Prozesswasser überführt werden kann.

- ⇒ Durch die anschließende Entwicklung einer Methode zur Schwermetallabscheidung gelang es anschließend, einen relevanten Anteil an Schwermetallen abzutrennen. Die sulfidische Fällung wurde dabei für das untersuchte Verfahren mit organischen Säuren als besonders geeignet bewertet. Im Rahmen der Kreislaufversuche mit sulfidischer Fällung konnten über 90 % Kupfer und Arsen, Blei sowie Cadmium zu mehr als 50 % aus dem Prozesswasser entfernt werden. Für diese Schwermetalle konnte der Meilenstein erfüllt werden.
- ⇒ Die ermittelten Abtrennraten der Schwermetalle waren dabei abhängig von der verwendeten Säure, dem eingesetzten Fällungsmittel und dessen Zugabemenge sowie den eingestellten Reaktionsparametern. Mit der ermittelten Parametermatrix können gezielt insbesondere die Schwermetalle abgetrennt werden, die die Grenzwerte der Düngemittelverordnung überschreiten (relevante Schwermetalle). Je nach Aschetyp sind das typischerweise zumeist Cu, Cd, As, Pb, Zn und/oder Ni.

Bei der Entwicklung von nährstoffspezifischen Modellsubstanzen mit Huminsäure wurde ermittelt, wie sich unterschiedlich Huminpräparate in dem Verfahren und die Produktmatrix einarbeiten lassen. Dabei zeigte sich, dass die Zugabe beim Löseprozess die Lösung des Phosphats und der Schwermetalle behindert. Günstig erwies sich jedoch die homogene Zumischung der Huminsubstanzen durch Intensivmischung zum erzeugten Filterkuchen nach dem Löseprozess und der Fest/Flüssig-Trennung.

Die im Projekt nachgewiesene hohe Umwandlung des Phosphates aus der Klärschlammasche in eine besser lösliche Phase (>90 % neutral-ammoniumcitratlöslich) lässt eine sehr gute Düngewirkung erwarten. Diese gilt es jedoch durch Pflanzversuche nachzuweisen. Im Rahmen des Projektes wurden dazu entsprechende Untersuchungsmuster vorbereitet und derartige Pflanzversuche mit ersten vielversprechenden Ergebnissen begonnen. Aufgrund der zeitlichen Begrenzung des Projektes laufen diese Pflanzversuche aktuell noch weiter, weshalb eine abschließende Aussage zur Düngewirkung aktuell noch nicht getroffen werden kann.

<p>Datum</p> <p>07.06.2022</p>	<p>Stempel und Unterschrift des Bewilligungsempfängers</p>   <p>pontes pabuli GmbH Harkortstraße 8 04107 Leipzig</p>
--------------------------------	---

## Literaturangaben

- [1] T. S. Gahoonia, F. Asmar, H. Giese, G. Gissel-Nielsen und N. E. Nielsen, „Root-released organic acids and phosphorus uptake of two barley cultivars in laboratory and Feld experiments,“ *European Journal of Agronomy* 12, pp. 281-289, 2000.
- [2] S. Yang, Z. Zhang, L. Cong, X. Wang und S. Shi, „Effect of fulvic acid on the phosphorus availability in acid soil,“ *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, pp. 526-533, 2013.
- [3] F. Kraus, M. Zamzow, C. Hoffmann, A. Bessai, D. S. Fischinger, D. A. Muskolus und D. C. Kabbe, „Einsatzmöglichkeiten für Nährstoffzyklate im Ökolandbau (nurec4org),“ Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH, Berlin, 2019.