

Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen – Ergebnisse aus dem EU-Projekt SUSAN

Phosphorus recovery from sewage sludge ash – Results from the EU Project SUSAN

von C. Adam, B. Peplinski, G. Kley, S. Kratz, J. Schick und E. Schnug

KURZFASSUNG/SUMMARY

Phosphor ist ein für alle Lebewesen essenzielles Element und kann in seinen Funktionen z. B. als Bestandteil der DNS und RNS sowie als Schlüsselement beim Energiestoffwechsel (ADP/ATP) nicht ersetzt werden. Klärschlammaschen sind aufgrund ihrer hohen Gehalte an Phosphor (15–25 % P_2O_5) geeignete Sekundärrohstoffe für die Herstellung von P-Düngemitteln. Aufgrund der schlechten Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors und der Gehalte an umweltrelevanten Schwermetallen sollten diese allerdings nicht direkt in der Landwirtschaft eingesetzt werden. Im Mittelpunkt des EU-Projekts SUSAN steht die Entwicklung und Optimierung einer thermochemischen Behandlung von Klärschlammaschen, mit der die Düngewirkung der Aschen auf das Niveau konventioneller Mineraldünger (Thomaskali und Superphosphat SSP) angehoben wird und die Schwermetallkonzentrationen unter die Grenzwerte nach Düngemittelverordnungen europäischer Länder abgesenkt werden. Die sehr positiven Ergebnisse, die bisher im SUSAN-Projekt erzielt wurden, und die darauf basierenden ökonomischen Betrachtungen legen eine großtechnische Umsetzung des Verfahrens nahe.

Phosphorus is an element essential to all living organisms and cannot be replaced in terms of its functions as a component of such molecules as DNA and RNA, and as key element in energy metabolism (ADP/ATP). Owing to their high phosphorus concentration (15-20% P_2O_5), sewage-sludge ash is a suitable secondary raw material for the production of P-fertilisers. However, considering the poor availability of phosphorus to plants and the presence of environmentally relevant heavy metals, direct agricultural use of such ash is not advisable. The EU Project SUSAN focuses on the development and optimisation of a thermochemical treatment method for sewage-sludge ash aiming to raise the fertilising effect of the ash to the level of conventional mineral fertilisers, such as Thomaskali and Single Super Phosphate SSP, and also to lower the heavy-metal concentrations to a level below the limits stipulated in the various fertiliser regulations of European countries. The extremely favourable results so far achieved by the SUSAN Project, as well as the economic considerations to which they have given rise, encourage large-scale technical implementation of the project.

1. EINLEITUNG

Phosphor ist ein für alle Lebewesen essenzielles Element und kann in seinen Funktionen z. B. als Bestandteil der DNS und RNS sowie als Schlüsselement beim Energiestoffwechsel (ADP/ATP) nicht ersetzt werden. Aus diesem Grund werden bei der landwirtschaftlichen Erzeugung von Nahrungsmitteln erhebliche Mengen dieses Elements in Form von phosphathaltigen Düngemitteln eingesetzt. Zur Phosphordüngung werden in der landwirtschaftlichen Pflanzenproduktion so genannte Wirtschaftsdünger wie Gülle verwendet, die intern im landwirtschaftlichen Stoffkreislauf anfallen; es werden darüber hinaus jedoch auch erhebliche Mengen an mineralischen Düngemitteln aus externen Quellen zugeführt, um die Kreislaufverluste auszugleichen. Die Mineraldünger werden zum größten Teil aus Rohphosphaten hergestellt, welche zunächst als Hartgestein abgebaut, zerkleinert, aufkonzentriert, z. T. über weite Strecken transportiert, chemisch aufgeschlossen, zum Düngemittel verarbeitet und letztlich auch über z. T. große Distanzen an den/die EndverbraucherIn ausgeliefert werden müssen. Der Abbau der Rohphosphate geht dabei oftmals mit einem erheb-

lichen Flächenverbrauch einher. Apatite, die Minerale der Rohphosphate, sind zudem häufig mit den Elementen Uran und Cadmium verunreinigt, was sich auch in entsprechend hohen Belastungen der P-Düngemittel mit diesen toxischen Elementen niederschlägt (KRATZ und SCHNUG, 2006). Trotz wechselnder Auffassung der Fachleute, die sich mit den verfügbaren und zu erwartenden Phosphorressourcen befassen (WAGNER, 1999, 2003), ist davon auszugehen, dass Phosphor eine endliche, nicht erneuerbare Ressource ist, deren Verknappung zukünftig erhebliche gesellschaftliche Auswirkungen mit sich bringen kann. Die größten Phosphorreserven liegen in Marokko, gefolgt von Südafrika und den USA. Phosphorlagerstätten in Europa sind vernachlässigbar. Weit vor der endgültigen Erschöpfung dieser Ressource sind volkswirtschaftliche Effekte zu erwarten, die sich bereits im Jahr 2007 mit Lieferengpässen und Preiserhöhungen von Rohphosphat von bis zu 100 % angekündigt haben. Aus diesem Grund lohnt es sich, alle relevanten Sekundärressourcen auf ihre Verwertbarkeit und ihre Verfügbarkeit zu überprüfen. Mit einer jährlichen Fracht von knapp 60000 Tonnen Phosphor stellt in Deutsch-

land der Klärschlamm aus kommunalen Abwasserreinigungsanlagen die mengenmäßig größte P-Sekundärressource dar. Mit dieser Menge könnte in Deutschland ca. ein Drittel des jährlichen Inputs an Phosphor aus extern zugeführten Mineraldüngern substituiert werden. In der Europäischen Union steigt die jährlich anfallende Menge an Klärschlamm im Zuge steigender Anschlussgrade an die Abwasserentsorgungssysteme und aufgrund steigender Anforderungen an die Abwasserreinigung kontinuierlich an und beträgt bereits mehr als 10 Mio. t Trockensubstanz (TS), was einer Phosphorfracht von mehr als 250000 t/a entspricht. Der direkte landwirtschaftliche Einsatz von Klärschlamm ist jedoch umstritten. Klärschlamm fällt kontinuierlich an und damit auch zu Zeiten, in denen keine Düngung notwendig bzw. diese sogar unerwünscht ist. Er lässt sich schlecht lagern und transportieren, sodass es schwerfällt, dieses Problem zu umgehen. Darüber hinaus enthält der kommunale Klärschlamm eine Vielzahl organischer Schadstoffe wie etwa diverse Pharmaka, endokrin wirksame Stoffe, schwer abbaubare Verbindungen sowie weitere umweltrelevante Stoffe, die bisher unbekannt sind oder

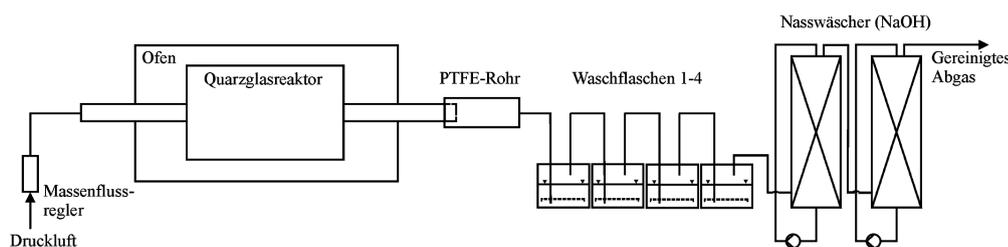


Abb. 1. Schema des experimentellen Aufbaus für thermochemische Versuche mit: Massendurchflussregler (Luft), Laborrohröfen mit Quarzglasreaktor (Reaktionsraum: L = 200 mm; D = 150 mm), Teflon-Rohr zur Gaskühlung, Waschflaschen und Nasswäscher.

nicht beachtet und somit auch nicht nachgewiesen werden (HARRISON et al., 2006). Eine sichere Überwachung aller umweltrelevanten organischen Schadstoffe im Klärschlamm ist nahezu unmöglich. Neben den organischen Schadstoffen liegen im Klärschlamm auch anorganische Schadstoffe (Blei, Cadmium, Quecksilber etc.) vor, welche sich ebenfalls langfristig negativ auf Boden und Pflanzen und damit auf die produzierten Lebensmittel auswirken können. Eine sichere und nachhaltige Nutzung des Phosphors im Klärschlamm setzt also eine Behandlung unter Zerstörung oder Entfernung von Schadstoffen sowie eine den üblichen Mineräldüngern vergleichbare Lagerfähigkeit voraus.

Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) begann im Jahre 2002 mit orientierenden Untersuchungen an Klärschlammaschen als Ausgangsmaterial zur Herstellung von P-Düngemitteln. Bereits auf der gemeinsam vom Umweltbundesamt (UBA) und der RWTH Aachen organisierten Tagung zur Rückgewinnung von Phosphor im Jahre 2003 stellte die BAM einen Lösungsansatz für das oben beschriebene Problem vor (KLEY et al., 2003). Mit diesen und weiterführenden Untersuchungen im Rahmen eines UFOPLAN-Vorhabens (ADAM, 2004) wurden die Voraussetzungen für einen umfangreichen nationalen und einen EU-weiten Förderantrag geschaffen, von denen nur Letzterer befürwortet wurde. Im Rahmen des EU-Projekts SUSAN ("Sustainable and Safe Re-Use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery"); gefördert im 6. Rahmenprogramm der EU; Laufzeit: Nov. 2005–Okt. 2008; Informationen: www.susan.bam.de) wird in Kooperation von 7 ProjektpartnerInnen aus den Niederlanden, Österreich, Finnland und Deutschland an einem Lösungsansatz für das oben skizzierte Problem der sicheren Nährstoffrückgewinnung aus Klärschlamm gearbeitet. Die Zusammenarbeit im Rahmen des SUSAN-Projekts hat zum Ziel,

eine technische Lösung für die Umwandlung von Klärschlammaschen in marktfähige Phosphordüngemittel zu verwirklichen. Neben der technischen Entwicklung eines thermochemischen Verfahrens stehen die Wirksamkeit der Produkte (Düngewirkung), das Produktdesign, die Wirtschaftlichkeit und die Nachhaltigkeit der gesamten Prozesskette im Vordergrund.

2. DAS THERMOCHEMISCHE VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON KLÄRSCHLAMMASCHEN

Das im SUSAN-Projekt entwickelte und optimierte thermochemische Verfahren zur Behandlung von Klärschlammaschen soll es ermöglichen, ein marktfähiges P-Düngemittel zu produzieren. Grundvoraussetzung für diesen Prozess ist die Verbrennung der Klärschlämme in Mono-Verbrennungsanlagen, da es bei der Mitverbrennung mit phosphorarmen Abfällen zu einer unerwünschten Verdünnung hinsichtlich der Phosphorkonzentration kommt. Bei der Mono-Verbrennung werden alle organischen Schadstoffe zerstört; es verbleibt eine Asche, die die wichtigen Nährstoffe Phosphor, Kalzium, Magnesium und Kalium sowie Spurenelemente enthält. Stickstoffverbindungen werden bei der Verbrennung zerstört, sodass diese Nährstoffkomponente in den Aschen nicht mehr vorhanden ist. Dieser Verlust ist bezüglich der Diskussionen um endliche Ressourcen nicht relevant, da Stickstoff mit einem Anteil von etwa 78 Vol-% der Luft eine unerschöpfliche Ressource darstellt, die über das Haber-Bosch-Verfahren für die Landwirtschaft nutzbar gemacht wird. Hierfür ist allerdings ein erheblicher energetischer Aufwand erforderlich, der bei der Bewertung verschiedener Verwertungsoptionen von Klärschlamm betrachtet werden muss. In den Klärschlammaschen sind neben den oben genannten Nährstoffen auch die zuvor im Klärschlamm enthaltenen Schwermetalle vorhanden. Die Konzentrationen der

Schwermetalle Cadmium, Kupfer, Blei und Zink überschreiten in vielen Fällen die Grenzwerte nach den Düngemittelverordnungen verschiedener europäischer Länder. Des Weiteren ist der Phosphor in den Aschen nur bedingt pflanzenverfügbar, was neben der Schwermetallbelastung einen weiteren Nachteil für die direkte landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlammaschen darstellt. Bei der thermochemischen Behandlung der Aschen werden aus diesem Grund zwei Ziele verfolgt: i) die Abtrennung der Schwermetalle und ii) die Überführung des Phosphors in leichter pflanzenverfügbare mineralische Phasen. Zu diesem Zweck werden die Klärschlammaschen mit einem Chloridator (z. B. $MgCl_2$ oder $CaCl_2$) gemischt und bei etwa 850–1000 °C thermochemisch behandelt. Es kommt hierbei zur Bildung flüchtiger Schwermetallchloride und -oxichloride, die im Reaktor verdampfen und im Abgasreinigungssystem aus der Gasphase abgeschieden werden. Im selben Prozess kommt es zeitgleich zu einer Neubildung der phosphorhaltigen mineralischen Phasen, welche nach dem thermochemischen Prozess eine gegenüber den Ausgangsstoffen verbesserte Pflanzenverfügbarkeit aufweisen.

Im Gegensatz zu den nasschemischen Verfahren, die in den letzten Jahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen untersucht wurden (FRANZ, 2007; SCHAUM, 2007), zielt der hier vorgeschlagene thermochemische Prozess nicht darauf ab, den Phosphor aus der Klärschlammasche partiell zu extrahieren. Vielmehr werden die Schwermetalle extrahiert und der Phosphor verbleibt mit anderen wichtigen Nährstoffen wie Kalzium, Kalium und Magnesium und weiteren Matrixelementen wie Silizium, Aluminium und Eisen quasi vollständig im Hauptmassenstrom. Es wird demnach ein Großteil von ca. 98 % der Gesamtmasse der Klärschlammasche in ein marktfähiges Düngemittel überführt,

während im Falle der nasschemischen Abtrennung von Phosphor ein zum Teil noch mit Schwermetallen belasteter Hauptmassenstrom (ca. 90 % der eingesetzten Klärschlammasche) der Entsorgung bzw. weiterverarbeitenden Schritten zugeführt werden muss.

3. UNTERSUCHUNGEN ZUM THERMO-CHEMISCHEN PROZESS

In vergleichenden Untersuchungen wurden 7 verschiedene Klärschlammaschen in einem indirekt elektrisch beheizten Labordrehrohrföfen (Carbolite, HTR 11/150) unter systematischer Variation der Betriebsparameter (Temperatur: 750–1000 °C, Verweilzeit: 20–120 min., Chlordonator: MgCl₂ oder CaCl₂, Chloridkonzentration: 50–200 g Cl/kg Asche) thermochemisch behandelt. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Der Quarzglasreaktor wurde kontinuierlich mit einem Luftvolumenstrom von 3 l/min durchströmt (Gasgeschwindigkeit: 0,28 cm/s; Gasverweilzeit: 1,2 min.). Das Gas wurde nach Austritt aus dem Reaktor zur Abkühlung durch ein Teflonrohr und anschließend zur Absorption der Gasinhaltsstoffe durch 4 mit Wasser gefüllte Waschflaschen und zwei Nasswäscher (Rieselfilmkolonnen mit NaOH) geleitet. Vorversuche zeigten, dass 4 Waschflaschen erforderlich und ausreichend waren, um die im Abgas enthaltenen Schwermetalle quantitativ abzuscheiden. Vor dem Versuch wurde je nach Kombination der Betriebsparameter eine bestimmte Menge eines der Chlordonatoren in einer bestimmten Menge an Wasser gelöst und diese Lösung mit einer der Klärschlammaschen intensiv vermischt. Der Wassergehalt der Mischung wurde bei allen Versuchen auf 30 % eingestellt. 400 g der Mischung wurden in den Quarzglasreaktor eingewogen. Dieser wurde anschließend im Labordrehrohrföfen auf die entsprechende Betriebstemperatur aufgeheizt und die Betriebstemperatur wurde für eine bestimmte Verweilzeit konstant gehalten. Nach Ablauf der Verweilzeit wurde der Ofen abgekühlt, der erkaltete Quarzglasreaktor entnommen und der Inhalt des Reaktors gewogen und analysiert. Die Feststoffe wurden mittels RFA (Panalytical, MagiX-pro) und XRD (BRUKER/SIEMENS D5000 Diffraktometer), sowie, nach Aufschluss mit Königswasser bei 200 °C in einer Mikrowelle (MLS GmbH, HPR-1000/10 S), mittels ICP-OES (Thermo, IRIS Intrepid II XSP) analysiert. Die Kondensate am Aus-

Tabelle 1. Gehalte von Haupt- und Nebenkomponenten der in der Untersuchung verwendeten unbehandelten Klärschlammaschen. Zum Vergleich sind die Grenzwerte nach den Düngemittelverordnungen aus Deutschland und Österreich angeführt.

	KSA 1	KSA 2	KSA 3	KSA 4	KSA 5	KSA 6	KSA 7	Grenzwerte nach Düngemittelverordnungen	
								D	AT
SiO ₂	23,8	21,6	19,6	23,3	43,4	23,7	21,2		
Al ₂ O ₃	24,9	10,8	15,5	9,3	10,9	10,3	8,9		
Fe ₂ O ₃	3,2	16,3	5,7	15,7	8,3	22,6	19,6		
MnO	0,09	0,15	0,19	0,35	0,32	0,20	0,09		
MgO	1,79	2,85	3,63	3,37	3,51	2,14	2,65		
CaO	17,1	15,7	18,5	13,2	14,8	14,4	12,5		
Na ₂ O	0,86	1,04	0,98	1,12	0,87	0,43	0,30		
K ₂ O	0,95	0,99	2,05	2,77	2,40	1,31	1,08		
P ₂ O ₅	19,4	21,3	25,7	23,4	13,7	18,9	24,9		
As	13,1	17,8	12,1	40,0	13,1	16,3	4,25	40	–
Cd	3,73	4,71	3,80	3,60	2,35	3,03	2,23	4*	15*
Cr	70,0	126	115	130	96,6	88,4	91,9	–	667
Cu	947	1166	1230	1000	550	1267	470	70	778
Hg	0,23	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1	1
Mo	11,6	22,0	22,3	20,0	13,4	79,5	4,92	–	–
Ni	45,5	60,0	80,2	98,0	42,4	39,5	42,7	80	100
Pb	118	201	184	264	89,9	134	113	150	100
Sn	55,6	46,6	36,1	60,0	49,4	55,0	50,4	–	–
Zn	1763	2181	1839	2170	1540	2151	1577	1000	3333

* bezogen auf einen P₂O₅-Gehalt von 20 % (D: nur Kennzeichnungspflicht)

gang des Reaktors, im Teflonrohr und in den Schlauchleitungen wurden mit verdünnter Salpetersäure gelöst und aufgefangen. Die Lösungen aus den Waschflaschen und die gelösten Kondensate wurden mit der ICP-OES sowie mit einem Ionenchromatographen (Dionex, DX IC-25) analysiert.

Mit den zusammengeführten Schwermetallkonzentraten aus den Wäschern und den gelösten Kondensaten wurden nasschemische Versuche mit dem Ziel unternommen, die Chloridfracht von den Schwermetallen zu trennen. Das salzsaure Schwermetallkonzentrat wurde durch Zugabe von Kalziumhydroxid auf einen pH-Wert von 10 eingestellt. Dabei kam es zur Ausfällung der entsprechenden Schwermetallhydroxide. Nach Einstellung des pH-Wertes wurde die Suspension über einen Membranfilter (0,45 µm) filtriert und der Filterkuchen mit entionisiertem Wasser gewaschen. Der schwermetallhaltige Filterkuchen wurde getrocknet, in Salpetersäure aufgenommen und mit der ICP-OES analysiert. Das chloridhaltige Filtrat wurde mit der ICP-OES und dem Ionenchromatographen analysiert.

Neben den oben beschriebenen Laborexperimenten wurden auch thermochemische Versuche in einem technischen Aggregat der Firma ASH DEC Umwelt AG vorgenommen. Es handelte sich hierbei um einen direkt mit Gas befeuerten Drehrohrföfen, welcher in Campagnen von 3–5 Tagen mit einem Durchsatz von etwa 100 kg/h betrieben wurde. Die thermochemisch behandelten Aschen wurden als aschebasierte Düngemittel in Gefäßversuchen eingesetzt (siehe Kapitel 5).

4 ERGEBNISSE THERMO-CHEMISCHER UNTERSUCHUNGEN

4.1 Zusammensetzung der Roh-Klärschlammaschen

In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen von 7 Klärschlammaschen aus den Niederlanden, Österreich und Deutschland sowie die Grenzwerte für Schwermetalle nach der deutschen [D] und der österreichischen [AT] Düngemittelverordnung dargestellt.

Die Phosphorgehalte der analysierten Aschen lagen zwischen 14 und 25 % P₂O₅, wobei der niedrigste Wert der Klärschlammasche KSA 5

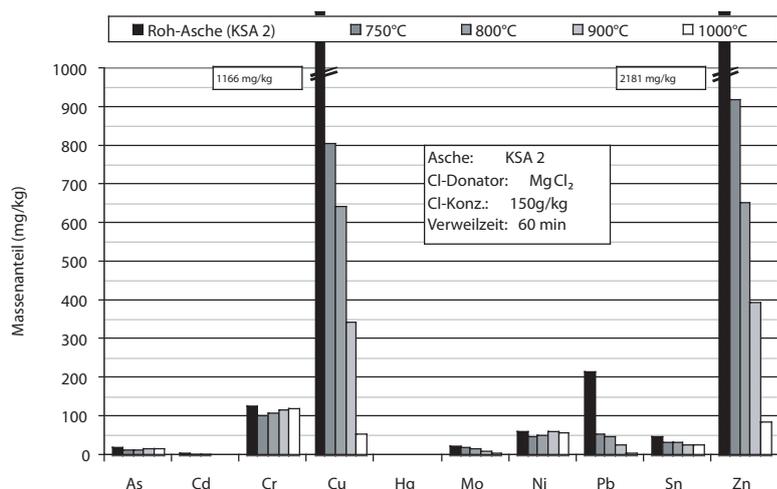


Abb. 2. Schwermetallgehalte einer unbehandelten und bei verschiedenen Temperaturen thermochemisch behandelten Klärschlamm- asche

mit 13,7 % deutlich unter dem Mittelwert der 7 Aschen von 21,4 % P₂O₅ lag. Nach Aussage des Betreibers der betreffenden Klärschlammverbrennungsanlage lag der P₂O₅-Gehalt der hier verwendeten Asche-Charge KSA 5 jedoch auch erheblich unter dem Jahresmittelwert der in der Anlage anfallenden Aschen von 19,6 % P₂O₅ (2005) und stellte damit einen nicht repräsentativen Wert dar. Der geringe Phosphorgehalt lässt sich durch eine Verdünnung mit SiO₂ erklären, welches vermutlich aus dem Wirbelbett (Sand) in die Asche übertragen wurde (eventuell Betrieb mit Überschreitung des Austragspunktes). Dies zeigt sich auch an dem hohen SiO₂-Gehalt der

Asche KSA 5 von 43,4 % im Vergleich zum Mittelwert der 7 untersuchten Aschen (27,1 % SiO₂). Abgesehen von der Klärschlamm- asche KSA 5 lagen die P₂O₅-Gehalte der untersuchten Aschen im Bereich konventioneller P-Dünger wie beispielsweise Single- superphosphat (SSP, 18 % P₂O₅) und stellen demnach einen geeigneten Ausgangsstoff für die Herstellung von P-Düngemitteln dar. Neben den Nährstoffen Phosphor, Kalzium, Kalium und Magnesium lagen in den untersuchten Klärschlamm- aschen jedoch auch Schwermetalle vor, deren Konzentrationen die Grenzwerte der angeführten Düngemittel- verordnungen überschritten. Grenzwert-

überschreitungen wurden für die Elemente As, Cd, Cu, Ni, Pb und Zn festgestellt und sind in Tabelle 1 gekennzeichnet (Fettdruck). Die höchsten Konzentrationen traten bei den Schwermetallen Zink (1540–2181 mg/kg) und Kupfer (470–1267 mg/kg) auf. Die zum Teil hohen Schwermetallgehalte der Klärschlamm- aschen erfordern demnach eine Behandlung, bei der diese unter die jeweils geltenden Grenzwerte (Düngemittel- verordnungen) abgesenkt werden.

4.2 Entfernung von Schwermetallen durch thermochemische Behandlung

Die Betriebsparameter Temperatur, Verweilzeit, Chlordonator-Typ und Chloridkonzentration wurden in umfangreichen Versuchsserien systematisch variiert und deren Einflüsse auf die Entfernung von Schwermetallen untersucht. Der Einfluss der Betriebstemperatur auf den Grad der Schwermetallentfernung ist exemplarisch in Abb. 2 dargestellt. Die Gehalte der Elemente Cd, Cu, Mo, Pb, Sn und Zn wurden durch die thermochemische Behandlung stark abgesenkt, wobei dieser Effekt mit steigender Temperatur deutlich zunahm. Bei einer Temperatur von 1000 °C wurde der Massenanteil der Schwermetalle Cd, Cu, Pb und Zn um mehr als 90 % abgesenkt, für Mo und Sn lagen die Abreicherungsgrade bei > 70 %. Arsen, Chrom und Nickel wurden durch die oben beschriebene thermochemische Behandlung kaum entfernt. Diese Beobachtung deckt sich mit thermodynamischen Modellrechnungen (ADAM, 2004). Für einen technischen Prozess richtet sich die gewählte Betriebstemperatur nach den einzuhaltenden Grenzwerten der jeweils heranzuziehenden Düngemittelverordnung. Ausgehend von einem nach der deutschen Düngemittelverordnung zurzeit gültigen Grenzwert für Kupfer von 70 mg/kg wäre zur Einhaltung dieses Grenzwertes eine Betriebstemperatur von 1000 °C erforderlich. Die Einflüsse weiterer Betriebsparameter werden im Folgenden nur zusammenfassend aufgeführt und sind unter ADAM et al. (2007a, b) ausführlicher beschrieben. Eine Chloridkonzentration von 50–100 g Cl/kg Asche wurde als günstig identifiziert, da eine weitere Steigerung der Chloridkonzentration nicht mehr wesentlich zur Absenkung der Schwermetallgehalte beitrug. Generell waren beide getesteten Chlordonatoren MgCl₂ und CaCl₂ für den thermochemischen

Tabelle 2. Schwermetallgehalte nach thermochemischer Behandlung (Betriebsparameter: Temperatur: 1000 °C, Verweilzeit: 30 min., Chlordonator: MgCl₂, Chloridkonzentration: 150 g Cl/kg Asche). Zum Vergleich sind die Grenzwerte nach den Düngemittelverordnungen aus Deutschland und Österreich angeführt.

	KSA 1	KSA 2	KSA 3	KSA 4	KSA 5	KSA 6	KSA 7	Grenzwerte nach Düngemittelverordnungen	
								D	AT
As	6,3	16,2	13,7	27,6	11,2	15,5	4,2	40	-
Cd	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	4*	15*
Cr	58,1	97,8	98,1	74,1	120	89,0	92,6	-	667
Cu	249	23,7	10,5	20,9	64,0	78,0	111	70	778
Hg	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1	1
Mo	0,2	5,7	3,5	2,9	3,0	21,5	0,1	-	-
Ni	41,7	42,6	72,4	48,9	41,2	38,9	32,1	80	100
Pb	< 0,1	1,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	2,3	4,2	150	-
Sn	16,6	13,7	15,7	26,0	25,5	32,5	32,4	-	-
Zn	188	41,1	83,5	82,2	132	115	172	1000	3333

* bezogen auf einen P₂O₅-Gehalt von 20 % (D: nur Kennzeichnungspflicht)

Prozess geeignet. Eine Verweilzeit von 20 Minuten stellte sich als ausreichend heraus, da längere Verweilzeiten nicht nennenswert zur weitergehenden Absenkung der Schwermetallkonzentrationen beugen.

Im Rahmen einer vergleichenden Versuchsserie wurden die sieben in Tabelle 1 aufgeführten Klärschlammaschen unter gleichen Bedingungen thermochemisch behandelt (Betriebsparameter: Temperatur: 1000 °C, Verweilzeit: 30 min., Chlordonor:

MgCl₂, Chloridkonzentration: 150 g Cl/kg Asche). Die Ergebnisse der resultierenden Schwermetallkonzentrationen sind zusammen mit den jeweiligen Grenzwerten für Schwermetalle nach der deutschen [D] und der österreichischen [AT] Düngemittelverordnung in Tabelle 2 dargestellt, wobei Grenzwertüberschreitungen wiederum durch Fettdruck gekennzeichnet sind. Drei Aschen überschritten den Grenzwert für Kupfer nach der deutschen Düngemittelverordnung.

Dieser Grenzwert wird allerdings zurzeit im Zuge der Novellierung der deutschen Düngemittelverordnung kontrovers diskutiert, da Kupfer sowie Zink auch zu den von Pflanzen benötigten Spurenelementen zählen (SCHNUG, 2007). Die Grenzwerte aller anderen Schwermetalle wurden von den thermochemisch behandelten Klärschlammaschen eingehalten.

Tabelle 3. Ergebnisse einer Massenbilanz für einen thermochemischen Versuch mit anschließender Fällung der Schwermetalle aus den Wäscherlösungen.

Input		Output thermochemischer Prozess					Gasphase Output Schwermetallfällung			
Ausgangsstoffe		Stoffströme nach thermochemischer Behandlung Temperatur: 1000 °C; Verweilzeit: 30 min.					Stoffströme nach Fällung der Schwermetalle aus den Wäscherlösungen. Zugabe von Ca(OH) ₂ bis pH 10, anschließend Membranfiltration (0,45 µm)			
Asche (g) 239,7 MgCl ₂ (g) 48,3		Feststoff (behandelte Asche, Sekundärrohstoff für P-Düngemittel)		Gasphase aus der Gasphase abgetrennt (Wäscherlösungen)		Feststoff SM-Konzentrat (Deponierung oder Recycling)		Filtrat für CI-Recycling im Prozess (Rückführung in den thermochemischen Prozess)		
Massenströme gesamt	Ausgangsmaterial Asche/MgCl ₂ -Mischung	Masse (g)	Anteil an Input (%)	Masse (g)	Anteil an Input (%)	Masse (g)	Anteil an Input (%)	Masse (g)	Anteil an Input (%)	
	Masse (g)	288,0								
Elemente		Masse (mg)		Masse (mg)		Masse (mg)		Masse (mg)		
Hauptkomponenten	Al	10874,7		11449,0	105,3	29,9	0,3	29,3	0,3	
	Ca	34275,7		37325,1	108,9	357,1	1,0	277,2	k.A.**	
	Fe	21044,8		20323,4	96,6	585,7	2,8	585,7	2,8	
	K	2206,1		1328,4	60,2	661,4	30,0	0,0	661,4	
	Mg	15000,1		15253,7	101,7	146,0	1,0	130,5	0,9	
	Mn	231,0		197,1	85,3	23,3	10,1	23,3	10,1	
	Na	1410,3		1336,9	94,8	149,9	10,6	10,2	0,7	
	P	19829,6		20385,6	102,8	45,5	0,2	40,9	0,2	
	S	3295,7		1175,5	35,7	1209,7	36,7	124,6	3,8	
	Cl	35955,0		4058,7	11,3	31796,3	88,4	63,8	0,2	
NebenkompONENTEN (Schwermetalle)	Si	278004,0		28127,8	101,2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
	As	4,0		4,0	101,5	0,0	0,3	0,0	0,3	
	Cd	0,9		0,0	0,8	0,9	97,1	0,9	96,5	
	Cr	29,6		28,1	94,9	0,3	1,0	0,3	1,0	
	Cu	267,5		5,9	2,2	261,0	97,6	260,9	97,5	
	Mo	6,2		1,4	23,2	5,8	94,5	3,2	52,0	
	Ni	10,7		10,2	95,3	1,1	10,5	1,1	10,4	
	Pb	75,6		0,3	0,4	82,5	109,2	82,4	109,1	
	Sn	13,7		3,4	24,9	9,9	71,8	9,9	71,8	
	Zn	583,6		7,8	1,3	598,0	102,5	597,6	102,4	

* indirekte Bestimmung aus dem Massenverlust

** k.A. = keine Angabe, da die Massenbilanz auf den Inputmassenstrom des thermochemischen Versuchs bezogen wurde und die Zugabe von Ca(OH)₂ nicht enthält

n.b. = nicht bekannt

allg. Anmerkungen: Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze gingen in diese Massenbilanz mit dem Wert 0 ein.

In dieser Darstellung sind aus Gründen der Übersichtlichkeit z.T. nicht alle gültigen Ziffern angegeben.

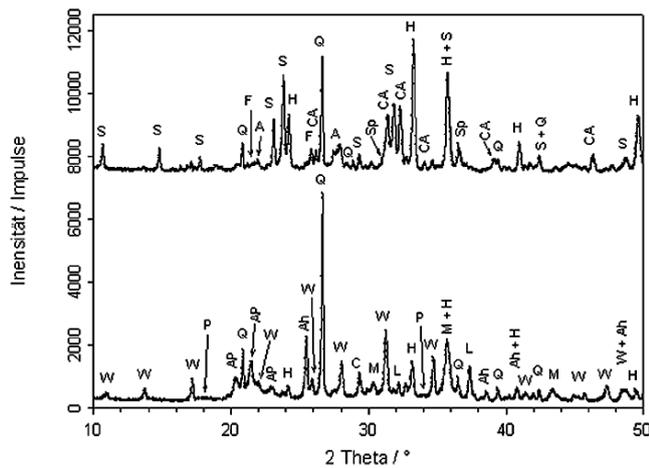


Abb. 3. Ausschnitte aus den Röntgendiffraktogrammen der KSA 2 vor (unten) und nach (oben) einer thermochemischen Behandlung mit $MgCl_2$ bei 1000 °C. A = Anorthit (Calcium-Alumosilikat); Ah = Anhydrit; AP = $AlPO_4$; C = Calcit; CA = Clorapatit; F = Farringtonit; H = Hämatit; L = Freier Kalk; M = Maghemit; P = Portlandit; S = Stanfieldit; Sp = Spinel; W = Whitlockit; Q = Quarz

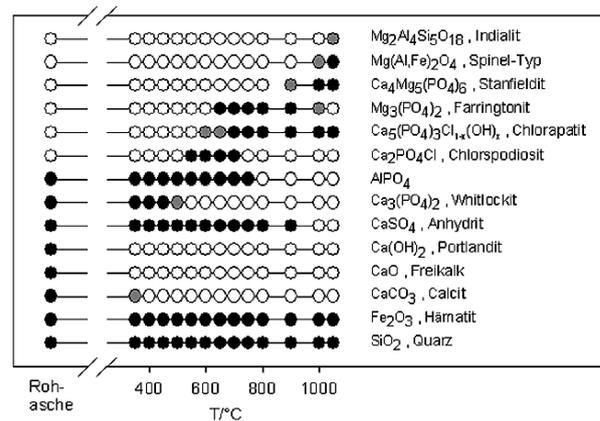


Abb. 4. Ausgewählte Mineralphasen, die in der (Roh)-Asche KSA 2 vor bzw. nach deren thermochemischer Behandlung mit $MgCl_2$ bei Temperaturen zwischen 350 °C und 1050 °C mittels XRD nachgewiesen wurden. ● = Phase mittels XRD nachgewiesen, ○ = Phase mittels XRD nicht nachgewiesen, ◐ = Phase gerade noch (schon) nachweisbar.

4.3 Massenbilanz für einen thermochemischen Versuch mit anschließender Schwermetallseparation durch Fällung

Im Rahmen einer Versuchsserie wurde eine Bilanzierung der Massenströme vorgenommen, wobei die Gesamtmassen, wie auch die Massen der Einzelemente betrachtet wurden. Zunächst wurde ein thermochemischer Versuch (Betriebsparameter: Temperatur: 1000 °C, Verweilzeit: 30 min., Chlordonator: $MgCl_2$, Chloridkonzentration: 150 g Cl/kg Asche) im Labor-Drehrohrföfen durchgeführt und der resultierende Feststoff im Reaktor sowie die Wäscherlösungen (inklusive der Kondensate am Reaktorausgang, im Teflonrohr und in den Schlauchleitungen) analysiert. Des Weiteren wurden die Wäscherlösungen für Versuche zur Ausfällung der Schwermetallhydroxide durch Anhebung des pH-Wertes unter Zugabe von $Ca(OH)_2$ herangezogen, wobei Filterkuchen (Schwermetallkonzentrat) und Filtrat analysiert und bilanziert wurden. Die Ergebnisse der Massenbilanz sind in Tabelle 3 aufgeführt. Insgesamt wurden im thermochemischen Versuch 288,0 g einer Mischung aus Klärschlammasche (KSA 2; 239,7 g) und Magnesiumchlorid (48,3 g) als Ausgangsmaterial eingesetzt (Wasser wurde in die Massenbilanz nicht mit einbezogen). Nach der thermochemischen Behandlung verblieben im Reaktor 249,0 g Feststoff (Rohstoff für P-Dünger), was einem Massenverlust von 39,0 g (13,5 %) ent-

sprach. Im Feststoff verblieben nahezu quantitativ die Hauptkomponenten Aluminium, Kalzium, Magnesium, Phosphor und Silizium. Die Anteile dieser Elemente, die in den Wäscherlösungen gefunden wurden, beruhten auf dem Austrag von Feinstpartikeln mit dem Gasstrom. Zum Teil in die Gasphase überführt wurden Kalium, Mangan, Natrium und Eisen. Schwefel und der zugegebene Chloridanteil wurden zum Großteil in die Gasphase überführt.

Während das über die Gasphase ausgetragene Chlorid quantitativ in den Wäscherlösungen aufgefangen wurde, lag die Wiederfindungsrate beim Schwefel nur bei 72,4 %. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die Lösungen der Wäscherlösungen durch Aufnahme von HCl im Laufe des Versuches auf pH-Werte < 1 absanken und somit das SO_2 nicht mehr absorbiert wurde. Die Entfernung des restlichen SO_2 geschah in den nachgeschalteten Nasswäschern, die mit Natronlauge betrieben, jedoch nicht in die Bilanzierung einbezogen wurden. Die Hauptmasse der Gasphase stellte Chlorid mit knapp 32 g von insgesamt 39 g dar. Die Wiederfindung der Hauptkomponenten lag zwischen 90 und 110 % (ohne S). Von den Nebenkomponenten wurden Kadmium, Kupfer, Molybdän, Blei, Zinn und Zink zum großen Teil über die Gasphase ausgetragen, während Arsen, Chrom und Nickel nahezu vollständig im Feststoff verblieben. Die Wiederfindungsraten lagen bei den Nebenkomponenten zwischen 96 und 110 %

(ohne Mo). Für Molybdän lag diese bei 118 %; die Ursachen hierfür können analytischer Natur sein oder auf einem bisher ungeklärten Eintrag an Mo im abgasseitigen System beruhen. Die aus der Gasphase über Kondensation und Absorption in den Wäscherlösungen abgeschiedenen Stoffe wurden einer weiteren Behandlung mit dem Ziel unterzogen, die Schwermetalle vom chloridischen Hauptmassenstrom zu separieren. Hierfür wurden die Kondensate und Wäscherlösungen zusammengeführt und unter Zugabe von $Ca(OH)_2$ ein pH-Wert von 10 eingestellt. Die Fällungsprodukte wurden durch Membranfiltration separiert. Die Schwermetalle wurden bis auf Molybdän nahezu quantitativ gefällt und somit in den Feststoff – ein hydroxidisches Schwermetallkonzentrat mit geringem Chloranteil – überführt. Die abgetrennte Masse an Schwermetallkonzentrat betrug in der betrachteten Versuchsreihe 3,02 g und entsprach somit lediglich 1,05 % des thermochemisch behandelten Materials. Der Anteil der Nebenkomponenten, die bei der thermochemischen Behandlung mit anschließender Fällung aus den Wäscherlösungen in das Schwermetallkonzentrat überführt wurden, lag bei As, Ni und Cr bei 0,3–10 %, bei Mo und Sn bei 52 bzw. 72 % und bei Cd, Cu, Pb und Zn bei über 90 %. Molybdän nahm bei der Fällung eine besondere Rolle ein, da es im Gegensatz zu den anderen Elementen nur zu etwa 50 % in den Feststoff überging. Bei der Neutralisation mit Kalkmilch liegt das Löslichkeitsminimum bei

pH 2,5–3 (HARTINGER, 1991). Da in der Lösung auch Eisenionen vorlagen, wird ein Löslichkeitsminimum bei pH 4 angenommen; die Löslichkeit steigt jedoch mit dem pH-Wert an (HARTINGER, 1991). Um auch Molybdän weitgehend abscheiden zu können, wäre demnach eine zweistufige Fällung vorzusehen. In Anbetracht des geringen Massenstromes ist dies vermutlich überflüssig, sollte jedoch zukünftig zur Abklärung weiter untersucht werden. Der Hauptmassenstrom der über die Gasphase abgeschiedenen Inhaltsstoffe – die Chloridfracht – lag nach Anhebung des pH-Wertes auf pH 10 und anschließender Membranfiltration gelöst und von Schwermetallen weitgehend befreit vor. Die Lösung bestand hauptsächlich aus Kalziumchlorid. Auf diesem Wege soll in der technischen Anwendung Kalziumchlorid als Chlordonator zurück gewonnen und im thermochemischen Prozess wieder eingesetzt werden. Hierfür ist in einer technischen Anlage die Aufkonzentrierung der Kalziumchlorid-Lösung erforderlich, da diese unterhalb einer CaCl_2 -Konzentration von 20 % liegen würde (stationärer Betrieb des Wäschers bei einer HCl-Konzentration von etwa 12–13 %). Hierfür ist der Einsatz von Energie notwendig.

4.4 Die Neubildung P-haltiger mineralischer Phasen im thermochemischen Prozess

Zur Untersuchung der chemischen Reaktionen, die bei der thermochemischen Behandlung von Klärschlammaschen ablaufen, wurden unbehandelte und bei verschiedenen Temperaturen behandelte Aschen mit der Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) analysiert, wobei die bereits früher beschriebenen apparativen Bedingungen und Methoden verwendet wurden (PEPLINSKI et al., 2006). In Abb. 3 sind Ausschnitte aus den Röntgendiffraktogrammen der Asche KSA 2 (hoher Eisenanteil; mittlerer Aluminiumgehalt) im Lieferzustand (Roh-Asche) und nach einer thermochemischen Behandlung im Labor-Drehrohröfen (Betriebsparameter: Temperatur: 1000 °C, Verweilzeit: 60 min., Chlordonator: MgCl_2 , Chloridkonzentration: 150 g Cl/kg Asche) dargestellt. Die Diffraktogramme zeigen, dass beide Proben überwiegend aus kristallinen Phasen bestanden, die in dieser Untersuchung eindeutig identifiziert werden konnten (siehe Legende zu Abb. 3 und rechte Seite Abb. 4). In der Roh-Asche war daneben auch eine

Tabelle 4. P-Gehalt und P-Löslichkeiten der im Gefäßversuch 2006 verwendeten P-Dünger (OS=Originalsubstanz)

Dünger	P _{gesamt} -Gehalt (% der OS)	P-Wasser (% von P _{gesamt})	P-Citronensäure (% von P _{gesamt})
KSA2/ MgCl_2 + KCl (indirekt)	4,9	0,42	99
KSA2/ CaCl_2 + KCl (indirekt)	4,7	0,34	93
KSA3/ MgCl_2 + KCl (indirekt)	5,4	0,47	99
KSA2/ CaCl_2 + KCl (direkt)	4,5	0,25	73
KSA2/ CaCl_2 + K_2SO_4 (direkt)	4,7	0,84	72
Thomaskali (Kontrolle)	3,7	0,10	92

röntgenamorphe Komponente nachweisbar, die aber von untergeordneter Bedeutung ist. Die Roh-Asche enthielt die P-haltigen mineralischen Phasen Whitlockit und Aluminiumphosphat. Nach der thermochemischen Behandlung bei 1000 °C waren diese Minerale im Röntgendiffraktogramm nicht mehr nachweisbar, während Chlorapatit, Stanfieldit und Farringtonit gebildet wurden (Abb. 3). Zur weiteren Aufklärung des Mechanismus, der während der thermochemischen Behandlung in den Klärschlammaschen ablaufenden Umwandlungsprozesse, wurden systematische Versuchsserien durchgeführt und die dabei entstandenen Proben mittels XRD analysiert. Ausgewählte Ergebnisse der XRD-Analyse der Produkte einer solchen Versuchsserie, bei der die Behandlungstemperatur zwischen 350 °C und 1050 °C in Schritten von 50 °C bzw. 100 °C variiert wurde, sind in Abb. 4 schematisch dargestellt.

Die hierfür eingesetzte Roh-Asche, die Versuchsbedingungen (mit Ausnahme der Temperatur) und die Bedingungen der Durchführung

der XRD-Analyse sind mit jenen für Abb. 3 angegebenen identisch. Die in Abb. 4 dargestellten Analyseergebnisse zeigen, dass die thermochemische Behandlung von einer Abfolge von chemischen Reaktionen begleitet wird, von der jede ihr charakteristisches Temperatur-Zeit-Intervall hat. Mit Ausnahme des Quarz und des Hämatits werden alle in dieser Roh-Asche enthaltenen kristallinen mineralischen Phasen (CaCO_3 , CaO , Ca(OH)_2 , CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und AlPO_4) sowie die röntgenamorphe Komponente unter den hier gewählten Bedingungen der thermochemischen Behandlung bei einer Behandlungstemperatur von 1000 °C komplett abgebaut und (z.T. mehrfach) umkristallisiert. Hieraus erklärt sich unter anderem die hohe Effektivität des thermochemischen Verfahrens bezüglich der Eliminierung der unerwünschten Schwermetalle (siehe Abb. 2) und liefert zusätzlich eine wissenschaftliche Erklärung für die zuvor bereits empirisch bestimmte optimale Behandlungstemperatur.

Darüber hinaus wurde der Nach-

Tabelle 5. P-Gehalt und P-Löslichkeiten der im Gefäßversuch 2007 verwendeten P-Dünger (OS=Originalsubstanz)

Dünger	P _{gesamt} Gehalt (% der OS)	P-Wasser (% von P _{gesamt})	P-Citronensäure (% von P _{gesamt})
KSA2/ CaCl_2 (direkt)	8,4	0,10	67
KSA2/ MgCl_2 (indirekt)	7,6	0,07	92
KSA2/ CaCl_2 (indirekt)	7,2	0,04	90
KSA2/ CaCl_2 (direkt) + H_2SO_4	7,0	25	88
KSA2/ CaCl_2 (indirekt) + H_2SO_4	6,5	34	100
KSA1/ CaCl_2 (direkt)	7,9	0,27	72
KSA1/ CaCl_2 (indirekt)	7,0	0,07	81
KSA1/ MgCl_2 (indirekt)	7,4	0,49	96
SSP 18 % (Kontrolle)	11,8	78	87

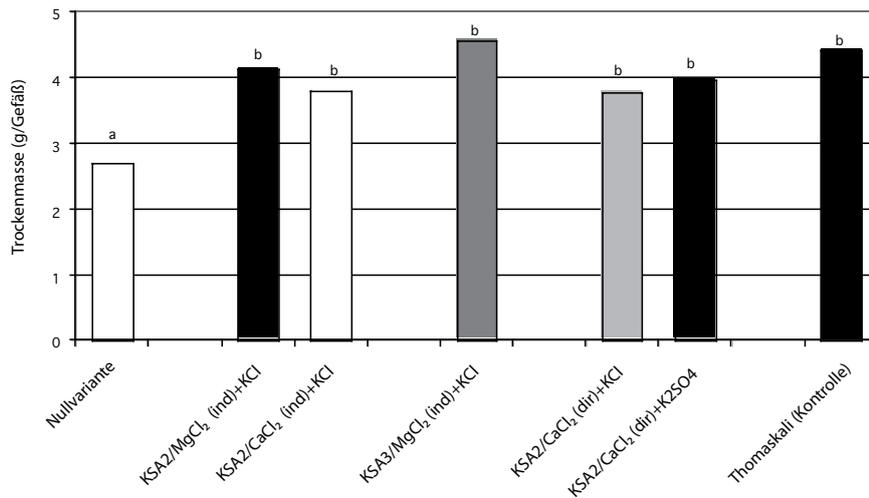


Abb. 5. Trockenmasseerträge Mais, P-Stufe: 50 mg P pro Gefäß
a b = signifikante Unterschiede zwischen den Varianten (nach Tukey ($p < 0,05$)) sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet

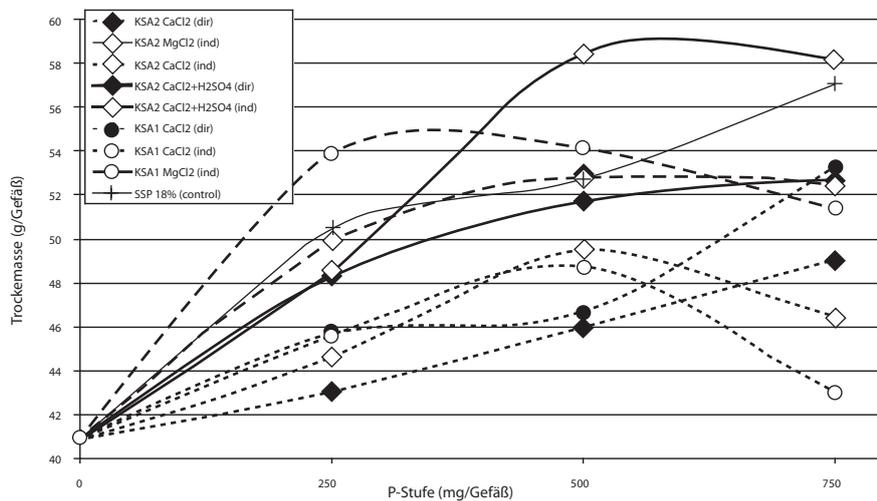


Abb. 6. Trockenmasseerträge Mais mit steigender P-Stufe

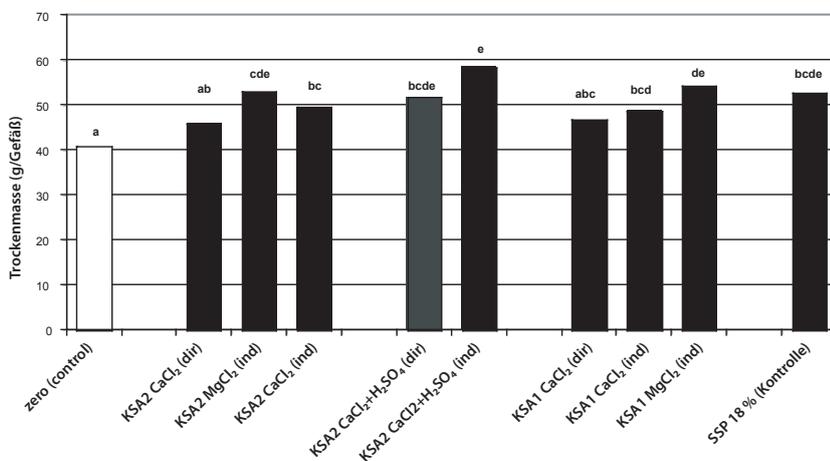


Abb. 7. Trockenmasseerträge Mais, P-Stufe: 500 mg P pro Topf
a b c d e = signifikante Unterschiede zwischen den Varianten (nach Tukey ($p < 0,05$)) sind mit unterschiedlichen Buchstaben gekennzeichnet

weis erbracht, dass die Reaktion des Chlordonators mit dem in der Ausgangsasche enthaltenen Whitlockit zur Bildung von Chlorspodiosit führt, das zwischen 550 °C und 700 °C nachgewiesen wurde, wobei Chlorspodiosit aber nur als intermediäre Verbindung auftrat, da es mit fortschreitendem Austrag des Chlors aus dem Reaktor wieder abgebaut wurde. Eine weitere intermediäre Verbindung ist das Magnesiumphosphat (Farringtonit). Dagegen waren sowohl der chlor-defizitäre Chlorapatit als auch das (Ca,Mg)-Phosphat Stanfieldit bis zu der hier untersuchten Maximal-Temperatur von 1050 °C stabil. Ein weiterer qualitativer Erkenntnisfortschritt ist der Nachweis von $AlPO_4$ in dieser Roh-Asche und die Erkenntnis, dass dieses Phosphat unter den gegebenen Reaktionsbedingungen thermisch deutlich stabiler war als das Whitlockit (siehe Abb. 4). Aus dem bei der Aluminiumphosphat-Zersetzung freigesetzten Aluminiumoxid bildeten sich zwei aluminium- und magnesiumoxidhaltige Verbindungen: $Mg(Al,Fe)_2O_4$ (Spinel-Typ) und $Mg_2Al_4SiO_{18}$ (Indialit bzw. Cordierit), die in den bei 1000 °C bzw. 1050 °C behandelten Proben nachgewiesen wurden.

5. ERGEBNISSE VON GEFÄSSVERSUCHEN MIT DEN ASCHEBASIERTEN DÜNGERN

Um den Einfluss von aschebasierten Düngern auf den Ertrag sowie die Verfügbarkeit der enthaltenen Elemente, insbesondere Phosphor, zu untersuchen, wurde im Jahre 2006 ein Gefäßversuch mit Mais als Testpflanze durchgeführt. Gegenstand des Versuches waren fünf aschebasierte Phosphor-Kalium-Dünger (PK-Dünger), die sich hinsichtlich ihrer Ausgangsasche (KSA2 – eisenreiche Asche oder KSA3 – eisenarme Asche), dem verwendeten Chlordonator ($CaCl_2$ oder $MgCl_2$), der Beheizungstechnik des Drehrohrofens (direkt mit Gas beheizt oder indirekt elektrisch beheizt), sowie der chemischen Form des beigefügten K (KCl oder K_2SO_4) unterschieden. Neben den Aschedüngern wurden zur Kontrolle eine Variante mit einem gängigen Thomaskali, sowie eine Variante ohne jede P-Gabe (Nullvariante) angesetzt. Während die P-Löslichkeit in Wasser bei allen Düngern unter 1 % des Gesamt-P-Gehaltes lag, zeigten das Thomaskali und die im indirekt beheizten Drehrohröfen hergestellten PK-Dünger eine fast vollständige P-Löslichkeit in Zitronensäure (Tabelle 4).

Bei den Gefäßversuchen im Jahr 2006 konnte für die PK-Dünger nur die Versuchsreihe mit einer Dosierung von 50 mg P pro Gefäß ausgewertet werden, da die Varianten mit höheren PK-Gaben K-Überschusssymptome bzw. Salzsäden (durch Kaliumchlorid) wie Chlorosen und Verbrennungen bzw. Verschorfungen an den Blättern aufwiesen. Für die auswertbare Versuchsreihe lagen die Trockenmasseerträge aller aschebasierten PK-Dünger auf dem gleichen Niveau wie jene der mit Thomaskali gedüngten Variante und unterschieden sich gleichzeitig signifikant von dem Ertrag der Nullvariante (Abb. 5). Tendenziell erzielten die mit $MgCl_2$ thermochemisch behandelten Aschen höhere Erträge als diejenigen, die mit $CaCl_2$ behandelt wurden. Wenngleich die Unterschiede nicht signifikant waren, erzielte die eisenarme Asche, welche mit $MgCl_2$ behandelt wurde, den höchsten Ertrag unter den verglichenen Düngervarianten inklusive dem kommerziellen Kontrolldünger Thomaskali.

Im Jahr 2007 wurden reine P-Dünger getestet, die möglicherweise als P-Komponenten für so genannte „Fertiliser Blends“ verwendet werden könnten. Untersucht wurden 8 Produkte, die sich ähnlich wie die Produkte des Vorjahres hinsichtlich ihrer Ausgangsasche (KSA1 – eisenarm und aluminiumreich oder KSA2 – eisenreich), dem verwendeten Chlordonator ($CaCl_2$ oder $MgCl_2$), der Beheizungstechnik (direkt oder indirekt) und zusätzlicher Behandlung (mit oder ohne H_2SO_4 -Teilaufschluss) unterschieden. Zur Kontrolle wurden auch in diesem Jahr ein marktüblicher P-Dünger (SSP 18 %) und eine Variante ohne jegliche P-Gabe (Nullvariante) eingesetzt. Die P-Löslichkeiten der verwendeten Dünger sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Aus Abb. 6 ist ersichtlich, dass im Vergleich zu dem Ertrag der Nullvariante bei den meisten Varianten die stärkste Trockenmasseertragssteigerung zur P-Stufe 500 hin erfolgte, während mit steigender P-Gabe zur P-Stufe 750 hin eine Tendenz stagnierender oder rückgängiger Erträge zu beobachten war. Ausnahmen bildeten die beiden direkt beheizten $CaCl_2$ -Dünger, die erst bei P-Stufe 750 den stärksten Trockenmasseertrag zeigten, und das Superphosphat. Eine genauere Betrachtung der als annähernd optimal anzusehenden P-Stufe 500 zeigte, dass wie im Vorjahr alle aschebasierten Dünger trotz ihrer geringen Wasserlöslichkeit einen Trockenmasseertrag erreichten, der sich nicht signifikant von jenem des gut wasserlöslichen Kontrolldüngers (Superphosphat) unterschied (Abb. 7). Im Gegensatz zu den Ergebnissen des letzten Jahres überschritten jedoch die Trockenmasseerträge der im direkt beheizten Verfahren mit $CaCl_2$ hergestellten P-Dünger das Niveau der Nullvariante nicht signifikant. Die höchsten Trockenmasseerträge erzielten wie im Vorjahr die mit $MgCl_2$ behandelten Aschen, sowie der mit H_2SO_4 teilaufgeschlossene, mit indirekter Beheizung unter Einsatz von $CaCl_2$ erzeugte P-Dünger.

Die unterschiedliche Zusammensetzung der Ausgangsaschen KSA1 und KSA2, welche sich vor allem in den Konzentrationen an Eisen und Aluminium unterschieden (siehe Tabelle 1), wirkte sich bei den Erträgen nicht aus. Aus den bisherigen Ergebnissen der Gefäßversuche lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass aschebasierte Dünger Erträge erzielen können, die das Niveau der konventionell gedüngten Varianten erreichen. Dieses Resultat muss vor dem Hin-

tergrund betrachtet werden, dass die aschebasierten Dünger im Gegensatz zum Superphosphat keine wasserlöslichen Phosphate enthalten. Dabei erweist sich die Verwendung von $MgCl_2$ der von $CaCl_2$ (ohne Teilaufschluss mit H_2SO_4) überlegen, da daraus tendenziell höhere Trockenmasseerträge resultierten.

6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Klärschlammaschen sind aufgrund ihrer hohen Gehalte an Phosphor (15–25 % P_2O_5) geeignete Sekundärrohstoffe für die Herstellung von P-Düngemitteln. Aufgrund der schlechten Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors und der Gehalte an umweltrelevanten Schwermetallen sollten diese allerdings nicht direkt in der Landwirtschaft eingesetzt werden. Im Rahmen des EU-Projekts SUSAN wird eine Methode zur Behandlung von Klärschlammaschen entwickelt und optimiert, mit der die Düngewirkung der Aschen auf das Niveau konventioneller Mineraldünger (Thomaskali und Superphosphat SSP) angehoben wird und die Schwermetallkonzentrationen unter die Grenzwerte nach Düngemittelverordnungen europäischer Länder abgesenkt werden. Ökonomische Betrachtungen, auf die in diesem Artikel nicht eingegangen wurden, zeigen, dass dieser Behandlungsschritt wirtschaftlich erfolgen kann und somit eine reelle Chance besteht, das Verfahren in naher Zukunft zu etablieren. Eine Pilotanlage mit einem Durchsatz von ca. 500 kg/h wurde Anfang des Jahres 2008 errichtet, der Bau einer großtechnischen Demonstrationsanlage ist für 2009 geplant (Projektpartner ASHDEC Umwelt AG, Wien).

LITERATUR

- ADAM, C. (2004) Thermochemische Behandlung von unterschiedlichen Klärschlammaschen mit dem Ziel der Abtrennung von Schwermetallen – Herstellung von Phosphat-Düngemitteln aus den behandelten Aschen, Abschlussbericht zum UFOPLAN-Thema Nr. 203 33 396, Berlin, Umweltbundesamt
- ADAM, C., KLEY, G., SIMON, F.-G. (2007a) Thermal Treatment of Municipal Sewage Sludge Aiming at Marketable P-Fertilisers. *Materials Transactions*: 48 (12): 3056–3061.
- ADAM, C., KLEY, G., SIMON, F.-G., LEHMANN, A. (2007b) Recovery of nutrients from sewage sludge – Results of the European research-project SUSAN, IWA-Specialist Conference: Facing Sludge Diversities, Antalya, Turkey, ALTINDAG GRAFIK MATBAACILIK, 279–305
- FRANZ, M. (2007) Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). *Waste Manage.*, doi:10.1016/j.wasman.2007.08.011
- HARRISON, E.Z., OAKES, S.R., HYSSELL, M., HAY, A. (2006) Organic chemicals in sewage sludges. *Sci. Total Environ.*, 367 (2–3): 481–497
- HARTINGER, L. (1991) *Handbuch der Abwasser- und Recycling-Technik* Vol. 2, Carl Hanser Verlag München Wien, 700
- KLEY, G., KÖCHER, P., BRENNEIS, R. (2003) Möglichkeiten zur Gewinnung von Phosphor-Düngemitteln aus Klärschlamm-, Tiermehl- und ähnlichen Aschen durch thermochemische Behandlung, Tagungsband zum Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall“, UBA Berlin und RWTH Aachen, Berlin, 06.–07.02.2003, S. 7/1–7/16
- KRATZ, S., SCHNUG, E. (2006) Rock phosphates and P fertilizers as sources of U contamination in agricultural soils. MERKEL BJ, HASCHBERGER A (eds), Berlin, Heidelberg, New York (Uranium in the environment: mining impact and consequences), 57–67

PEPLINSKI, B., KÖCHER, P., KLEY, G. (2006) Application of the Rietveld method to the severely superimposed diffraction patterns of technical products containing a large number of solid solution phases. *Z Kristallogr Suppl* 23: 29–34

SCHAUM, C. (2007) Verfahren für eine zukünftige Klärschlammbehandlung – Klärschlammkonditionierung und Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche, Institut für Wasserversorgung und Grundwasserschutz, Abwassertechnik, Abfalltechnik, Industrielle Stoffkreisläufe, Umwelt- und Raumplanung, Dissertation, Darmstadt, 2007, Reihe WAR 185, TU Darmstadt

SCHNUG, E. (2007) Prof. Dr. Dr. Ewald Schnug, Leiter des Instituts für Pflanzenernährung und Bodenkunde der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), Persönliche Mitteilung, 25.01.2007

WAGNER, H. (1999) Stoffmengenflüsse und Energiebedarf bei der Gewinnung ausgewählter mineralischer Rohstoffe, Teilstudie Phosphat, *Geologisches Jahrbuch/Sonderhefte, Reihe H, Heft SH 5*, BGR, Hannover

WAGNER, M. (2003) Weltweite Phosphatvorräte und Kostenstrukturen bei ihrer Nutzung, Mündlicher Eröffnungsbeitrag auf der Tagung „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abfällen“, Berlin, 6.–7.2.2003

Anschrift der VerfasserInnen: Christian ADAM (christian.adam@bam.de), Burkhard PEPLINSKI, Gerd KLEY, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin
Sylvia KRATZ, Judith SCHICK, Ewald SCHNUG, Julius Kühn-Institut, Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Braunschweig