



Informationen  
Ressourcen  
Energie

**DBU-Grundsatzstudie:  
Technologiebewertung thermo-  
chemischer Konversionsverfahren  
von Klärschlamm als Alternative zur  
Verbrennung unter besonderer  
Berücksichtigung der Potenziale zur  
Nährstoffrückgewinnung**

**Aktenzeichen: 32919/01  
Projektnummer: 60 3547**

**für:**

**Deutsche Bundesstiftung Umwelt**  
An der Bornau 2  
49090 Osnabrück

gefördert durch



Deutsche  
Bundesstiftung Umwelt

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

**vorgelegt von:**

**CUTEC-Institut**  
**Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH**  
Leibnizstraße 21 + 23  
38678 Clausthal-Zellerfeld

Clausthal-Zellerfeld, 09.06.2017

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**

Az: **32919/01**Referat **32**Fördersumme **124.851 €**

**Antragstitel** **Technologiebewertung thermo-chemischer Konversionsverfahren von Klärschlamm als Alternative zur Verbrennung unter besonderer Berücksichtigung der Potenziale zur Nährstoffrückgewinnung**

**Stichworte** Thermische Klärschlammverwertung, Innovative Klärschlammbehandlung, Nährstoffrückgewinnung

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
<b>19 Monate</b>	<b>20.07.2015</b>	<b>28.02.2017</b>	<b>1</b>

**Bewilligungsempfänger** Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH  
Leibnizstr. 21 + 23  
38678 Clausthal-Zellerfeld

Tel 05323 933 122  
Fax 05323 933 100

Projektleitung  
Dr.-Ing. Stefan Vodegel

Bearbeiter  
Dipl.-Ing. Felix Müller

### **Zielsetzung und Anlass des Vorhabens**

**Zielsetzung:** Technologiebewertung thermo-chemischer Konversionsverfahren von Klärschlamm als Alternative zur Verbrennung unter besonderer Berücksichtigung der Potentiale zur Nährstoffrückgewinnung. Unter Nährstoffen werden dabei die Elemente Phosphor, Stickstoff, Kalium, Calcium und Natrium verstanden.

**Anlass:** Im Koalitionsvertrag zwischen den Regierungsparteien des 18. Deutschen Bundestages ist festgehalten: Wir werden die Klärschlammausbringung zu Düngezwecken beenden und Phosphor und andere Nährstoffe zurückgewinnen. Die Rückgewinnung kann auf der Kläranlage ansetzen. Die Wirkungsgrade liegen allerdings wesentlich unter denen der Recyclingverfahren aus Aschen von Monoverbrennungen. Alternativen sind in der Entwicklung. Die kommerzielle Anwendbarkeit ist oft noch unsicher.

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

Das Vorhaben ist eine Mischung aus theoretischen Elementen und Experimenten. Es gliedert sich in die folgenden Arbeitsschritte:

AP 1. Literaturrecherche und –auswertung

AP 2. Experimente zu Pyrolyse, Vergasung und Nährstoffrückgewinnung

AP 3. Stoffstromanalyse für ausgewählte Schwermetalle und PAKs

AP 4. Ökonomische und ökologische Gegenüberstellung

AP 5. Einbeziehung des Budenheim-Projektes

AP 6. Herstellung von Zusammenhängen zwischen Literaturdaten und experimentellen Ergebnissen

## Ergebnisse und Diskussion

Bemerkung: Zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Studie wurde im Bundesrat der Novellierung der Klärschlamm Entsorgung zugestimmt. Die Abstimmung im Bundestag stand noch aus.

Mit der Novellierung wird für den Großteil des in Deutschland anfallenden Klärschlammes die Phosphorrückgewinnung verpflichtend. Mangels den Bestimmungen genügender Verfahren zur Rückholung von Phosphor aus Abwässern und Klärschlämmen bedeutet dies eine Fokussierung auf die thermische Verwertung von Klärschlämmen in Monoverbrennungsanlagen oder möglichen thermischen Alternativen.

Derzeit nehmen alternative thermische Verfahren zur Entsorgung von Klärschlämmen lediglich eine untergeordnete Rolle ein. Der weit überwiegende Teil des thermisch verwerteten Klärschlammes wird in Klärschlamm-Monoverbrennungsanlagen verbrannt. Diese können als Stand der Technik und ausgereift angesehen werden. Von den Anlagen mit alternativer thermischer Umsetzung existieren nur einige wenige. Sie konnten sich bisher am Markt nicht durchsetzen. Zukünftig werden jedoch zusätzliche Entsorgungsmöglichkeiten benötigt.

Einige Entwickler verfolgen vielversprechende Ansätze, indem sie den thermischen Prozess und das Phosphorrecycling kombinieren. Damit könnte ein der Mono-Verbrennung mehr als ebenbürtiger Prozess entstehen. Zu den einstufigen Varianten zählen Pyreg (gestufte Verbrennung), AVA cleanphos (erweiterter HTC-Prozess) und Mephrec (metallurgische Schmelzvergasung). Das Pyreg-Konzept zielt auf kleinere Entsorgungskapazitäten ab und kann damit nur einen Bruchteil der in Deutschland zu behandelnden Menge an Klärschlamm umsetzen. Die im Mephrec-Verfahren erzeugte phosphorreiche Schlacke ist bereits als Dünger anerkannt. Kostenvorteile im Vergleich zur Klärschlamm-Monoverbrennung erwirtschaftet sich dieses Verfahren durch das Fehlen einer separaten Phosphor-Rückgewinnungsanlage. Mit dem vollumfänglichen Greifen der Klärschlammnovelle ab 2032 könnte eine solche Anlage kostengünstiger zu betreiben sein als eine Mono-Klärschlammverbrennungsanlage mit anschließender Phosphorrückgewinnung.

Auf Seiten der Klärschlamm-Vergasung wird sich in den kommenden Jahren zeigen, ob die SynGas-Anlage in Mannheim nach mehrjährigen Inbetriebnahmeversuchen doch in den Regelbetrieb gebracht werden kann und wie die Inbetriebnahme der in Bau befindlichen Anlage in Koblenz abläuft. Sollten diese (mit Balingen) drei Vergasungsanlagen regulär laufen, ist gerade in Hinblick auf die fehlenden Mono-Verbrennungskapazitäten mit weiteren Klärschlamm-Vergasungsanlagen zu rechnen. Das Phosphorrecycling aus den Aschen würde bei diesen Verfahren wie bei der herkömmlichen Mono-Verbrennung zusätzlich anstehen.

HTC- und Pyrolyse-Anlagen müssen noch die Verwertbarkeit ihrer Produkte als Dünger nachweisen. Derzeit hinken sie den Vergasungsanlagen technisch hinterher, da noch keine großtechnische Umsetzung erfolgte.

Derzeit angewandte Phosphorrückgewinnungsverfahren aus *Abwässern* und *Schlämmen* hatten ursprünglich nicht die Phosphorrückgewinnung als Ziel. Ihre primäre Aufgabe lag darin, Verkrustungen in Rohrleitungen auf Kläranlagen zu verhindern und den Kläranlagenbetrieb zu stabilisieren. Als Nebeneffekt wird dabei Phosphor zurückgewonnen und vermarktet. Solche Verfahren gelten als ausgereift, werden jedoch auch zukünftig die mit der Klärschlammnovelle geforderten Rückgewinnungsraten für Phosphor nicht erreichen.

Verfahren zur Rückholung von Phosphor aus Klärschlammaschen befinden sich im Entwicklungsstadium. Auffällig bei nasschemischen Aufschlüssen ist der erforderliche hohe Chemikalienbedarf. Hier ist noch Optimierungsbedarf vonnöten. Ansonsten ist die Phosphorrückgewinnung nicht wirtschaftlich möglich und verursacht Kosten, die der Gebührenzahler über das Abwasser zahlen muss. Auch aus ökologischen Gesichtspunkten sind solch hohen Chemikalieneinsätze ausgeschlossen.

Die Vergasungsversuche an der CUTEC zeigten mit steigenden Temperaturen sinkenden Kondensat-Anfall (Wasser und Teer). Der Vergleich von Dampf-Sauerstoff- mit der Luftvergasung verdeutlichte an mehreren Parametern (z. B. Heizwert des Synthesegases) die Verdünnungseffekte durch den mitgeschleppten Stickstoff bei der Luftvergasung. Stoffstromanalysen zeigten die Anreicherung der Nährstoffe in den Filteraschen. Aber auch Schwermetalle gehen an der CUTEC-Anlage diesen Weg.

Aus dem bei der Vergasung anfallenden Washwasser und dem bei der Pyrolyse erzeugten Kondensat ließ

sich Stickstoff in Form von Ammoniak zurückgewinnen und kristallines Ammoniumsulfat herstellen.

Die gesetzten Ziele konnten weitgehend erreicht werden. Problematisch erwies sich, an Betriebsdaten, sei es für alternative thermische Verfahren oder für Phosphorrückgewinnungsverfahren, zu gelangen. Entwickler hielten sich hier sehr bedeckt und es mussten Literaturdaten herangezogen werden. Diese weisen sehr starke Diskrepanzen auf. Daten für großtechnische Anlagen existieren nicht, da die Verfahren zur Phosphorrückgewinnung derzeit noch eher im Labormaßstab und im großtechnisch irrelevanten Satz-Betrieb untersucht werden oder wurden.

### **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Vorläufige Ergebnisse dieser Studie wurden bereits Klärschlamm erzeugenden Institutionen im Rahmen ihrer Zukunftsplanungen zur Verfügung gestellt.

Eine Anfrage zur Präsentation der Erkenntnisse liegt für die 8. VDI-Konferenz „Klärschlammbehandlung“ für den 18. und 19. Oktober in Rotenburg a. d. Fulda vor.

Es ist beabsichtigt, Ergebnisse aus diesem Vorhaben der Allgemeinheit zur Verfügung zu stellen und in Fachzeitschriften zu veröffentlichen. Zudem werden die Ergebnisse auf weiteren Tagungen präsentiert werden.

### **Fazit**

Das Thema Nährstoffrückgewinnung läuft derzeit nahezu ausschließlich über das Phosphorrecycling. Derzeit großtechnisch eingesetzte und umgesetzte Verfahren laufen auf Kläranlagen. Diese Verfahren werden auch zukünftig die in der Klärschlammnovelle geforderten Phosphor-Recyclingraten nicht erfüllen können. Erst mit höher konzentrierten Phosphorgehalten, wie sie schließlich in Klärschlamm-Aschen vorliegen, können ausreichende Rückholraten erreicht werden. Diese Verfahren befinden sich zurzeit im Entwicklungsstadium und sind noch nicht großtechnisch verfügbare und einsetzbar. Häufig anzutreffende nasschemische Verfahren für Klärschlammaschen weisen mitunter einen immensen Chemikalienbedarf auf. Zur Optimierung wird hier noch Forschungsbedarf gesehen.

Als derzeit einzig etabliertes thermisches Klärschlamm-Verwertungsverfahren kann die Verbrennung angesehen werden. Alternative Verfahren konnten sich bisher nicht durchsetzen. Sämtlichen Verfahren gemein ist, dass der Verbleib der Reststoffe (HTC- und Pyrolyse-Kohlen, Aschen aus Verbrennung und Vergasung) geklärt werden muss. Ist hier eine Anerkennung im Rahmen der Düngemittelverordnung erreicht, könnte auf eine zusätzliche kostenverursachende Phosphorrückgewinnung verzichtet werden. Dann würden solche Verfahren eine interessante Alternative zur Verbrennung darstellen. Einige wenige Entwickler zielen darauf ab: Pyreg, AVA cleanphos und Mephrec versprechen einen solchen einstufigen Prozess, bei denen das Produkt direkt als Dünger eingesetzt werden kann.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Gegenstand und Zielsetzung .....</b>	<b>11</b>
2.1	Stand von Wissenschaft und Technik .....	12
2.2	Darstellung der grundlegenden Idee .....	13
<b>3</b>	<b>Möglichkeiten der zukünftigen Klärschlammentsorgung .....</b>	<b>14</b>
3.1	Neuregelung der Klärschlammentsorgung - Klärschlammnovelle.....	14
<b>4</b>	<b>Nährstoff-Rückgewinnungsverfahren .....</b>	<b>16</b>
4.1	Übersicht P-Recycling .....	16
4.2	Verfahrensbeispiel zur Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser .....	19
4.2.1	Ostara-Kristallisationsverfahren .....	19
4.3	Beispiele zur Rückgewinnung von Phosphor aus Schlämmen .....	20
4.3.1	Budenheim-Verfahren/ExtraPhos .....	20
4.3.2	Stuttgarter Verfahren .....	21
4.4	Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm-Aschen.....	23
4.4.1	Remondis TetraPhos® .....	23
4.4.2	AshDec-Verfahren .....	26
4.4.3	PASCH-Verfahren.....	27
4.5	Weitere Verfahren .....	28
4.5.1	Mineralisierung.....	28
4.5.2	P-Bac-Verfahren .....	28
4.5.3	ePhos®-Verfahren .....	29
4.5.4	Metallurgische Verfahren .....	29
4.6	Chemikalienbedarf der unterschiedlichen Phosphor- Rückgewinnungsverfahren.....	30
4.7	Kombinierte Verfahren – Thermochemische Konversion mit integrierter Phosphorrückgewinnung.....	31
4.7.1	Mephrec .....	31
4.7.2	Pyreg.....	33
<b>5</b>	<b>Thermochemische Konversionsverfahren für Klärschlämme .....</b>	<b>36</b>
5.1	Hydrothermale Carbonisierung – HTC.....	36

5.1.1	Verfahrensbeschreibung.....	36
5.1.2	Nährstoffrückgewinnung .....	37
5.1.3	Erweiterte HTC-Verfahren .....	38
<b>5.2</b>	<b>Pyrolyse .....</b>	<b>40</b>
5.2.1	Verfahrensbeschreibung.....	40
5.2.2	Nährstoffrückgewinnung .....	40
5.2.3	Anlagenbeispiele.....	40
<b>5.3</b>	<b>Vergasung .....</b>	<b>44</b>
5.3.1	Verfahrensbeschreibung.....	44
5.3.2	Nährstoffrückgewinnung .....	45
5.3.3	Anlagenbeispiele.....	45
<b>5.4</b>	<b>Verbrennung.....</b>	<b>48</b>
5.4.1	Verfahrensbeschreibung.....	48
5.4.2	Mono-Klärschlammverbrennung.....	48
5.4.3	Mitverbrennung von Klärschlamm .....	56
5.4.4	Nährstoffrückgewinnung .....	60
5.4.5	Anlagenbeispiele.....	60
<b>6</b>	<b>Ökonomische und ökologische Gegenüberstellung .....</b>	<b>62</b>
6.1	Ökonomische Bewertung .....	62
6.2	Ökologische Bewertung.....	63
<b>7</b>	<b>Pyrolyse-Versuche im CUTEC-Technikum .....</b>	<b>67</b>
7.1	Versuchsanlage .....	67
7.2	Versuchsdurchführung .....	68
7.3	Ergebnisse.....	69
7.3.1	Massen- und Energiebilanzen .....	69
7.3.2	Eigenschaften der Pyrolysekokse.....	71
7.3.3	Stoffflussanalysen.....	73
<b>8</b>	<b>Vergasungs-Versuche im CUTEC-Technikum.....</b>	<b>75</b>
8.1	Brennstoffanalyse.....	77
8.1.1	Kurz- und Elementaranalyse.....	77

8.1.2 Brennstoffkennwerte .....	79
8.1.3 Ascheschmelzverhalten .....	79
8.1.4 Spurenanalyse .....	80
<b>8.2 Durchführung der Vergasungsversuche .....</b>	<b>81</b>
8.2.1 Temperaturverlauf .....	82
8.2.2 Gaszusammensetzung .....	83
<b>8.3 Bilanzierung .....</b>	<b>84</b>
8.3.1 Massenbilanz .....	84
8.3.2 Enthalpiebilanz .....	86
<b>8.4 Versuchsergebnisse .....</b>	<b>87</b>
8.4.1 Synthesegaseigenschaften .....	87
8.4.2 Aschen .....	92
8.4.3 Zusammenfassung und Übersicht der Versuchsparameter .....	95
<b>8.5 Verbackungen im Vergasungsbetrieb .....</b>	<b>96</b>
<b>8.6 Stofffluss-Analysen .....</b>	<b>97</b>
8.6.1 Phosphor .....	97
8.6.2 Schwefel .....	98
8.6.3 Ausgewählte Schwermetalle .....	99
<b>9 Rückholung von Stickstoff aus Kondensat und Washwasser .....</b>	<b>100</b>
9.1 Washwasser CUTEC-Vergaser .....	100
9.2 Vollkondensat aus der Pyrolyse .....	100
9.3 Versuchsaufbau .....	101
9.4 Analysenergebnisse .....	102
<b>10 Ergebnisübersicht und Bewertung der Verfahren .....</b>	<b>104</b>
10.1 Phosphorrückgewinnung .....	104
10.2 Thermische Alternativen zur Verbrennung .....	107
10.2.1 Vorteile und Nachteile der einzelnen Verfahren .....	108
<b>11 Unterschriften .....</b>	<b>111</b>
<b>12 Anhang .....</b>	<b>112</b>
12.1 Abbildungsverzeichnis .....	112

<b>12.2 Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>115</b>
<b>12.3 Quellenverzeichnis .....</b>	<b>117</b>
<b>12.4 Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>126</b>



## 1 Zusammenfassung

Mit der vom Bundesrat Ende Mai beschlossenen Neuregelung der Klärschlamm Entsorgung wird die Möglichkeit der landwirtschaftlichen Ausbringung von Klärschlämmen drastisch eingeschränkt. Die Rückgewinnung des Phosphors aus Klärschlamm oder Klärschlammasche wird mit der Klärschlammnovelle für Kläranlagen der Größenklasse 4b und 5 vorgeschrieben. Mit den verankerten Mindestrückholraten für Phosphor und den bisherigen dahingehend ungenügend arbeitenden Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm zeichnet sich eine Tendenz zur thermischen Monobehandlung der Schlämme ab. Aufgrund der in den Aschen höher konzentrierten Phosphormenge versprechen dort ansetzende Verfahren den gesetzlichen Bestimmungen genügende Rückholraten.

Auf der thermischen Seite überwiegt derzeit die Verbrennung. Nur wenige Anlagen nutzen alternative thermische Verfahren.

### Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen und Klärschlammaschen

Derzeit etablierte und angewandte Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus *Abwässern und Schlämmen* hatten ursprünglich nicht die Phosphorrückgewinnung als Ziel. Ihre primäre Aufgabe lag darin, Verkrustungen in Rohrleitungen auf Kläranlagen zu verhindern und den Kläranlagenbetrieb zu stabilisieren. Als Nebeneffekt wird dabei Phosphor zurückgewonnen und z. B. als „Berliner Pflanze“ vermarktet. Solche Verfahren gelten als ausgereift, werden jedoch auch zukünftig die mit der Klärschlammnovelle geforderten Rückgewinnungsraten für Phosphor nicht erreichen.

Verfahren zur Rückholung von Phosphor aus Klärschlammaschen befinden sich im Entwicklungsstadium. Auffällig ist der bei nasschemischen Aufschlüssen erforderliche hohe Chemikalienbedarf, der bei mehreren Kilogramm je rückgewonnenem Kilogramm Phosphor liegen kann und damit indiskutabel ist. Hier ist noch Optimierungsbedarf vonnöten. Ansonsten ist die Phosphorrückgewinnung nicht wirtschaftlich möglich und verursacht Kosten, die der Gebührenzahler übers Abwasser zahlen muss. Auch aus ökologischen Gesichtspunkten ist solch hoher Chemikalienbedarf ausgeschlossen.

### Thermische Alternativen zur Verbrennung von Klärschlamm

Als derzeit einziges etabliertes Verfahren zur thermischen Behandlung von Klärschlämmen kann die Mono-Verbrennung gesehen werden. Die anderen Verfahren (Hydrothermale Carbo-nisierung, Pyrolyse und Vergasung) konnten sich noch nicht erfolgreich durchsetzen. Für die Mono-Klärschlammverbrennung existieren Anlagen und Konzepte in den unterschiedlichsten Größenordnungen. Die kleinste deutsche Anlage mit einer Verbrennungskapazität von 2.000 t<sub>TS</sub>/a (7.000 t<sub>KS,entw.</sub>/a) geht derzeit auf der Insel Rügen in Betrieb. In Lünen befindet sich hingegen die größte deutsche Anlage zur Verbrennung von kommunalen Klärschlämmen mit einer Verbrennungskapazität von 95.000 t<sub>TS</sub>/a (235.000 t<sub>KS,entw.</sub>/a).

Sämtliche alternativen thermischen Verfahren konnten sich bisher nicht durchsetzen. Die Mannheimer Klärschlamm-*Vergasungs*anlage konnte trotz mehrjähriger Inbetriebnahmephase

bis jetzt nicht in den Regelbetrieb übergehen. Mit abgeändertem Konzept wird in Koblenz eine Vergasungsanlage errichtet. In Balingen läuft seit 2003 ein kleiner Klärschlammvergaser.

Die Firma Pyreg errichtet nach und nach kleinere Anlagen mit einer Entsorgungsleistung für Klärschlamm in der Größenordnung von 1.000 bis 2.400 t<sub>TS</sub>/a. Für eine großtechnische Umsetzung ist dieses Verfahren jedoch dezidiert nicht konzipiert.

Von 2008 bis 2011 lief in Dinkelsbühl (Bayern) eine *Pyrolyse*anlage nach dem Pyrobustor-Prinzip. In Italien existiert in Südtirol auf der Abwasserreinigungsanlage Tobl eine solche Anlage seit 2005.

Mit dieser überschaubaren Anzahl an alternativen Verfahren zur thermischen Behandlung von Klärschlamm können sie als noch nicht etabliert angesehen werden. Einige Entwickler verfolgen jedoch vielversprechende Ansätze, indem sie den thermischen Prozess und das Phosphorrecycling kombinieren. Dazu zählen das Pyreg- (gestufte Verbrennung), das AVA cleanphos- (erweiterter HTC-Prozess) und das Mephrec-Verfahren (metallurgische Schmelzvergassung). Das Pyreg-Verfahren zielt auf kleinere Entsorgungskapazitäten ab und kann damit nur einen kleinen Teil der in Deutschland zu behandelnden Menge an Klärschlamm umsetzen. Für einen nennenswerten Beitrag werden deutlich größere Anlagen benötigt. Der Mephrec-Prozess weist den gleichen Charme der integrierten Phosphorrückgewinnung auf. Zusätzlich ist die erzeugte Asche bereits als Dünger anerkannt. Kostenvorteile im Vergleich zur Klärschlammverbrennung erwirtschaftet sich dieses Verfahren durch das Fehlen einer separaten Phosphor-Rückgewinnungsanlage. Mit dem vollumfänglichen Greifen der Klärschlammnovelle ab 2032 könnte eine solche Anlage kostengünstiger zu betreiben sein als eine Mono-Klärschlammverbrennungsanlage mit anschließender Phosphorrückgewinnung. In einer Zwischenzeit wird sie möglicherweise höhere Kosten verursachen als eine Mono-Verbrennung, wobei nach Angaben von Kläranlagen-Betreibern bereits jetzt anziehende Entsorgungskosten in Mono-Verbrennungsanlagen festgestellt wurden.

Auf Seiten der Klärschlammvergassung wird sich in den kommenden Jahren zeigen, ob die SynGas-Anlage in Mannheim nach mehrjährigen Inbetriebnahmeversuchen doch in den Regelbetrieb gebracht werden kann und wie die Inbetriebnahme der in Bau befindlichen Anlage in Koblenz abläuft. Sollten diese (mit Balingen) drei Vergasungsanlagen regulär laufen, ist gerade in Hinblick auf die fehlenden Mono-Verbrennungskapazitäten mit weiteren Klärschlamm-Vergasungsanlagen zu rechnen. Das Phosphorrecycling aus den Aschen würde bei diesen Verfahren wie bei der herkömmlichen Mono-Verbrennung zusätzlich anstehen.

HTC- und Pyrolyse-Anlagen müssen die Verwertbarkeit ihrer Produkte als Dünger nachweisen. Müssen die Pyrolysekokse und HTC-Kohlen einer Verbrennung mit anschließendem Phosphor-Recycling unterzogen werden, würde mit diesen Verfahren im Vergleich zur Verbrennung nichts erreicht, sondern ein weiterer Entsorgungsschritt eingeführt. Ansonsten hinken sie derzeit den Vergasungsanlagen technisch hinterher, da noch keine großtechnische Umsetzung erfolgte.

## 2 Gegenstand und Zielsetzung

Im Koalitionsvertrag zwischen den Regierungsparteien für die 18. Legislaturperiode des Deutschen Bundestages ist festgehalten: *Wir werden die Klärschlammausbringung zu Düngezwecken beenden und Phosphor und andere Nährstoffe zurückgewinnen* [Koalitionsvertrag 2013]. Die Regelungen zum Umstieg von der bisherigen bodenbezogenen Klärschlammverwertung zum technischen Phosphorrecycling wurden inzwischen Bestandteil der neu gefassten Klärschlammverordnung (AbfKlärV), die somit auch ein Verbot der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung enthält [Bergs 2014, AbfKlärV 2015].

Die Rückgewinnung des Phosphors kann schon auf der Kläranlage ansetzen. Die Wirkungsgrade liegen allerdings wesentlich unter denen der Recyclingverfahren aus Verbrennungaschen von Monoverbrennungen. Insgesamt wurden verschiedensten Technologien entwickelt [Adam 2010, Pinnekamp et al. 2013, P-Rück 2015].

Nachteilhaft der bekannten Pyrolyse- und Vergasungsverfahren für Klärschlamm ist, dass noch keine Variante einen kommerziellen Durchbruch auf breiter Basis schaffte. Bisher existieren nur Einzelanlagen. Ab dem Jahr 2025 sind aber wirtschaftliche Lösungen in hoher Zahl gefragt, da in einigen Bundesländern Deutschlands noch keine Monoverbrennungen von Klärschlamm existieren. Sollten diese als Neuanlagen auf nicht etablierten Standorten zu errichten sein, ist ein erheblicher Widerstand in der Bevölkerung zu erwarten. Daher besteht ein hohes umweltpolitisches Interesse daran, thermo-chemische Alternativen grundsätzlich aufzuzeigen, welche in konkreten Planungsverfahren in den Bundesländern zum Zuge kommen könnten.

**Ziel des beantragten Vorhabens** war daher eine *Technologiebewertung thermo-chemischer Konversionsverfahren von Klärschlamm als Alternative zur Verbrennung unter besonderer Berücksichtigung der Potentiale zur Nährstoffrückgewinnung*. Unter Nährstoffen werden dabei die Elemente Phosphor, Stickstoff, Kalium, Calcium und Natrium verstanden.

Das Projekt ist auf Klimaschutz und international ausgerichtet. Betrachtet man nur Deutschland, so herrscht in einigen Regionen sogar Nährstoffüberschuss und es fehlen große Mengen Land für eine boden- und umweltverträgliche Düngung mit Reststoffen. Dies gilt besonders für Viehzuchtregionen [Nährstoff 2013]. Neben einer Schädigung des Grundwassers nehmen aufgrund emittierten Ammoniaks auch Wälder bemerkenswerten Schaden [Wald 2014]. Die Nährstoffe aus Nebenprodukten der Tierhaltung entstammen dem Tierfutter, welches v.a. als Sojabohnen aus Nord- und Südamerika eingeführt wird. Nach den USA sind Brasilien, Argentinien und Paraguay die größten Exporteure weltweit. Uruguay steht auf Platz 6 [FAO 2013]. Paradoxerweise werden aber besonders in Südamerika wegen Nährstoffmangel Tropenwälder abgeholzt, um neuen Boden zu gewinnen.

Auf den globalen Kontext zwischen Landnutzung, nachhaltiger Landwirtschaft und nachwachsenden Rohstoffen machte schon die DBU aufmerksam [Wahnhoff 2013]. Auch die Bundesregierung versucht mit der Fördermaßnahme *Bioeconomy international* [BioÖkonomie 2013] durch internationale Kooperationsvorhaben den Klimaschutz länderübergreifend zu verbessern.

## 2.1 Stand von Wissenschaft und Technik

Über Pyrolyse- und Vergasungsverfahren zur thermo-chemischen Konversion ist bereits viel bekannt. Eine umfassende Übersicht zum Stand der Technik bei der Abfallbehandlung ließ das Umweltbundesamt erstellen [Quicker et al. 2014]. In einem Verbundvorhaben mit dem Titel *Prozessorientierte Biomassebewertung* wurden die Verfahren Pyrolyse, Vergasung und Verbrennung verschiedener Biomassen zur Nutzung in Kraftwerken gründlich untersucht [Biomasse 2014]. Europaweit brachte das Vorhaben RENEW unter Federführung der Volkswagen AG viele Erkenntnisse, wenn es um die Herstellung von Synthesegas zur Kraftstoffherstellung geht [RENEW 2007]. Optimierungen werden seit Jahren im ERA-Net Bioenergy weitergeführt, z. B. in [ERA-Net 2010]. Die DBU förderte u.a. im Vorhaben *Entwicklung des RATIOTECH-Verfahrens* ein Pyrolyseverfahren für Kleinanlagen [RATIOTECH 2013].

Die meisten dargestellten Arbeiten konzentrierten sich auf Biomassen.

Im Bereich Klärschlamm ist die Vergasungsanlage der Fa. Kopf in Balingen seit 2002 bekannt. Eine Zweitanlage ging in Mannheim ab 2011 in Betrieb [Sülzle-Kopf 2015]. Außerdem betreibt die Fa. PYREG Werbung mit ihrer Pyrolysetechnologie [Pyreg 2014]. Gemäß Verlautbarungen des Unternehmens bietet das Verfahren beste Voraussetzungen für die Rückgewinnung von Phosphor. Eine Demonstrationsanlage soll im Rahmen eines UBA-Vorhabens z. Z. errichtet und betrieben werden [Gleis 2014].

Einige Verfahren der Pyrolyse und Vergasung konnten in kommerziellen Anlagen realisiert werden. Zu nennen sind die erwähnten Anlagen in Balingen und Mannheim (Vergasung von Klärschlamm), Burgau (Pyrolyse, Hausmüll), Güssing und Oberwart (Vergasung in allothermer zirkulierender Wirbelschicht, Holz) und die kleinen Holzvergassungsanlagen z. B. der Firmen Spanner Re2, Burkhardt und Gammel-Engineering [Spanner 2014, Gammel 2012, Burkhardt 2014].

Als Demonstrationsanlage sehr bekannt ist das Bioliq<sup>®</sup>-Verfahren des KIT zur Herstellung von aus Stroh erzeugten synthetischen Kraftstoffe [Bioliq 2015]. Es arbeitet mit einer schnellen oder sogenannten „Flash-Pyrolyse“. Andere in Europa entwickelte Technologien für Hausmüll wie das Siemens-Schwel-Brenn-Verfahren [Leuschner 2014] oder das Thermoselect-Prinzip konnten wegen der besonderen Bedingungen in Japan kommerziell realisiert werden [Thermoselect 2006].

Soweit bekannt, basiert die Wirtschaftlichkeit aller bisherigen Anlagen auf hohen Annahmepreisen für den Abfall, Förderung des Investes durch öffentliche Geldgeber oder eine Subventionierung der Stromerlöse durch das EEG. Auf eine umfassende Nährstoffrückgewinnung legte kein Betreiber bisher besonderen Wert. Hier setzte der Projektantrag an.

Bei einer Technologiebewertung darf die hydrothermale Carbonisierung (HTC) nicht fehlen. Wegen des günstigen Wärmeverbrauchs und der Erzeugung heizwertreicher Biokohlen werden einige Verfahren gefördert. Nachteilig sind das mit Schadstoffen stark belastete Abwasser und die bisher fehlenden kommerziellen Referenzen [Büchler 2012]. Einige Firmen bieten aber Eigenentwicklungen zur Klärschlammbehandlung auf dem Markt an, z.B. die CS-HTC90<sup>TM</sup>-Anlage [CS 2014] oder die TerraNova Energy-Technologie [Terranova 2016].

## 2.2 Darstellung der grundlegenden Idee

Innovative Ideen des vorliegenden Projektantrags waren:

1. Technikbewertung von Pyrolyse, Vergasung und hydrothormaler Carbonisierung zur Klärschlamm Entsorgung mit Schwerpunkt auf den Potentialen zur Rückgewinnung von Nährstoffen.
2. Kopplung des Literaturwissens mit Experimenten zur Pyrolyse und Vergasung von entwässerten kommunalen Klärschlämmen mit dem Schwerpunkt Nährstoffrückgewinnung.
3. Gegenüberstellung der Klärschlamm-Monoverbrennung mit thermo-chemischen Alternativverfahren und der Mitverbrennung in Kohlekraftwerken, Müllverbrennungsanlagen und Zementwerken unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten.
4. Stoffstromanalysen für ausgewählte Schwermetalle und PAKs verschiedener thermo-chemischer Verfahren und daraus resultierender Beschränkung der Einsatzmöglichkeiten der Produkte aufgrund von Literaturdaten
5. Darstellung von Zukunftsperspektiven einzelner thermo-chemischer Verfahren

### 3 Möglichkeiten der zukünftigen Klärschlamm Entsorgung

#### 3.1 Neuregelung der Klärschlamm Entsorgung - Klärschlammnovelle

Basierend auf der Koalitionsvereinbarung von 2013 für die 18. Legislaturperiode des Deutschen Bundestages erarbeitete das Bundesumweltministerium eine Neuregelung zur Klärschlamm Entsorgung. Ziel der Koalitionsvereinbarung war, die Ausbringung von Klärschlamm zu Düngezwecken zu beenden, um den Schadstoffeintrag in den Boden zu verringern und die Rückgewinnung von Phosphor und anderen Nährstoffen umzusetzen [Koalitionsvertrag 2013]. Das Bundesumweltministerium legte am 26.09.2016 einen mit den Bundesressorts abgestimmten Entwurf zur Neuordnung der Abfallklärschlamm-Verordnung bei der Europäischen Kommission zur Notifizierung vor [Bergs 2016, BMUB 2016]. Nach Ablauf der Stillhaltefrist des Notifizierungsverfahrens von 3 Monaten wurde dieser Entwurf am 18.01.2017 vom Bundeskabinett beschlossen [AbfKlärV 2017, DStGB 2017, VKU 2017]. Der Bundesrat stimmte mit leichten Überarbeitungen und Konkretisierungen im Mai 2017 schließlich zu. Die dann abschließende Verabschiedung durch den Bundestag wird für den Sommer 2017 erwartet [EUWID 20.2017].

Die Klärschlammnovelle wird zu einem weiteren Anstieg der thermisch zu verwertenden Klärschlammmenge führen, nachdem bereits 2015 die verschärften Grenzwerte der Düngemittelverordnung die landwirtschaftliche Ausbringung einschränkte [DüMV 2012].

Eine bodenbezogene Klärschlammverwertung ist für Kläranlagen der Größenklasse 5 und 4b (4b: 50.000 – 100.000 EW) nach Ablauf einer Übergangsfrist von 12 bis 15 Jahren nicht mehr möglich (siehe Übersicht in **Tabelle 3.1**). Betroffen von dieser Regelung sind laut statistischer Erhebungen mehr als 60 % der in Deutschland anfallenden kommunalen Klärschlämme [DWA 2015]. Kläranlagen der Größenklassen 1 bis 4a können weiterhin - auch ohne Vorgaben zur Phosphorrückgewinnung - eine bodenbezogene Verwertung im Rahmen der Regelungen nach AbfKlärV und DüMV durchführen.

**Tabelle 3.1:** Zukünftige Klärschlammverwertungswege nach aktuellem Referentenentwurf der AbfKlärV-Novelle bzgl. der Pflicht zum P-Recycling, nach [AbfKlärV 2017, Bergs 2016, BMUB 2016]

Verwertungs- variante	Kläranlagen-Ausbaugröße (GK = KA-Größenklassen)		
	< 50.000 EW (GK 1 - 4a)	> 50.000 EW bis < 100.000 EW (GK 4b)	> 100.000 EW (GK 5)
<b>Bodenbezogene Verwertung</b>	Unbefristet zulässig	Noch 15 Jahre nach Inkrafttreten der novellierten AbfKlärV	Noch 12 Jahre nach Inkrafttreten der novellierten AbfKlärV
<b>Mitverbrennung ohne P-Recycling</b>	Unbefristet zulässig	P-Gehalt (Schlamm) < 20 g <sub>P</sub> /kg <sub>TS</sub> : unbefristet zulässig	
		P-Gehalt (Schlamm) > 20 g <sub>P</sub> /kg <sub>TS</sub> : Noch 15 Jahre nach Inkrafttreten der novellierten AbfKlärV	P-Gehalt (Schlamm) > 20 g <sub>P</sub> /kg <sub>TS</sub> : Noch 12 Jahre nach Inkrafttreten der novellierten AbfKlärV
<b>Monoverbrennung ohne P-Recycling / Aschelagerung</b>	Unbefristet zulässig	Noch 15 Jahre nach Inkrafttreten der novellierten AbfKlärV	Noch 12 Jahre nach Inkrafttreten der novellierten AbfKlärV



Nach Ablauf der vorgenannten Übergangszeiträume von 12 und 15 Jahren ist für die Größenklassen 4b und 5 zusätzlich die Rückgewinnung von Phosphor verpflichtend. Für die Rückgewinnung aus Klärschlamm sind Verfahren anzuwenden, die den P-Gehalt der Schlämme um mindestens 50 % sowie auf weniger als 20 g<sub>P</sub>/kg<sub>TS</sub> reduzieren. Sollte eine Reduzierung des P-Gehaltes von 50 % nicht zu einer Unterschreitung von 20 g<sub>P</sub>/kg<sub>TS</sub> führen, so gilt die Rückgewinnungsverpflichtung jedoch als erfüllt. Betreiber von Klärschlammverbrennungsanlagen haben unabhängig vom P-Gehalt der eingesetzten Klärschlämme die Verbrennungsrückstände einer Phosphorrückgewinnung mit einer Rückgewinnungsquote von mindestens 80 % zuzuführen.

Die Möglichkeit der Mitverbrennung von Klärschlämmen ohne vorgeschaltete P-Rückgewinnung wird eingeschränkt jedoch nicht gänzlich untersagt. Die Mitverbrennung ist noch zulässig, wenn der P-Gehalt der Schlämme bei unter 20 g<sub>P</sub>/kg<sub>TS</sub> liegt, wobei davon auszugehen ist, dass nahezu alle betroffenen Schlämme der Größenklassen 4b und 5 diesen Wert überschreiten [UBA 2015]. Bei Klärschlämmen ab 20 g<sub>P</sub>/kg<sub>TS</sub> ist die Mitverbrennung aus den großen Kläranlagen (GK 4b und 5) weiterhin gestattet, wenn:

1. die Anlage mit Gas oder Kohle befeuert wird und
2. beim Einsatz von Kohle der Aschegehalt der Kohle bei maximal 2,5 % beträgt [Abf-KlärV 2017].

Das Phosphorrecycling bleibt dabei mit den oben genannten Vorgaben (Rückgewinnungsrate ab 80 %, P-Gehalt unter 20 g<sub>P</sub>/kg<sub>TS</sub>) obligatorisch. Die Optionen der Mit- und Monoverbrennung ab der Größenklasse 4b zeigt die **Tabelle 3.2**.

**Tabelle 3.2:** Darstellung der Mitverbrennungsmöglichkeiten in den hohen Kläranlagen-Größenklassen ab 2032, nach [AbfKlärV 2017]

Nach Übergangszeit (spätestens 2032)	
Verwertungs- variante	Kläranlagen-Ausbaugröße (GK = KA-Größenklassen)
Mitverbrennung mit P-Recycling	Kohlekraftwerk, Aschegehalt maximal 2,5 % P-Recycling > 50 % UND P-Gehalt < 20 g <sub>P</sub> /kg <sub>TS</sub>
Monoverbrennung mit P-Recycling	P-Recycling > 50 % UND P-Gehalt < 20 g <sub>P</sub> /kg <sub>TS</sub>

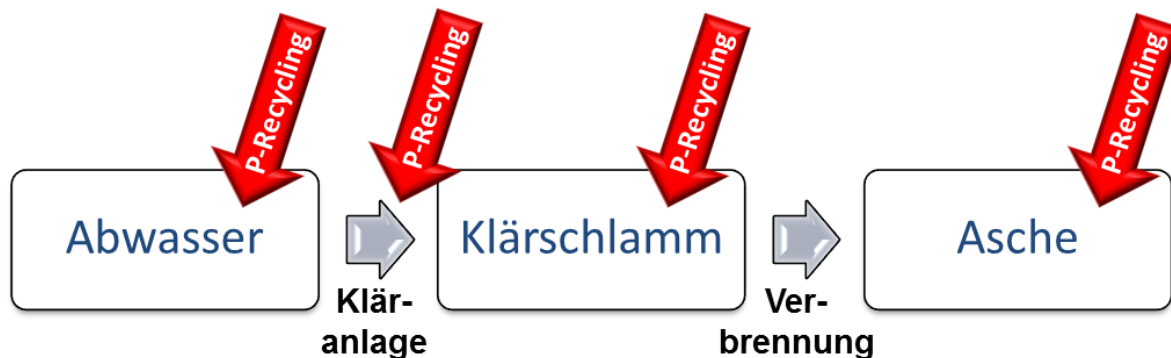
Ein weiterer zukünftig die bodenbezogene Verwertung von Klärschlämmen einschränkender Aspekt betrifft den Einsatz synthetischer Polymere zur Klärschlammmentwässerung. Nach der bisherigen Düngemittelverordnung (DüMV) war der Einsatz dieser Hilfsstoffe noch bis Ende 2017 zulässig. Vom Bundeslandwirtschaftsministeriums (BMEL) wurde eine Verlängerung der Auslauffrist bis Ende 2018 durchgesetzt. Danach gibt es Beschränkungen zur Mengenausbringung und Vorgaben zur Abbaubarkeit der synthetischen Polymere.

## 4 Nährstoff-Rückgewinnungsverfahren

Im Rahmen der Novellierung der Klärschlammentsorgung rückte das Element Phosphor in den Focus sämtlicher Beteiligten. Dem Umstand geschuldet, dass sich die Diskussion ausschließlich um die Rückgewinnung von Phosphor dreht, sind sämtliche Rückgewinnungsverfahren vorrangig auf dieses Element ausgelegt.

### 4.1 Übersicht P-Recycling

Speziell für die Rückholung von Phosphor aus Klärschlämmen wurden diverse Verfahren entwickelt, die unterschiedliche Ansätze verfolgen. An verschiedenen Punkten der Abwasser-Aufbereitung kann die Phosphorrückholung angegangen werden. Eine vereinfachte Darstellung in der folgenden **Abbildung 4.1** zeigt, an welchen Stellen die Phosphorrückgewinnung ansetzen.



**Abbildung 4.1:** Ansatzpunkte fürs P-Recycling bei der Abwasseraufbereitung

Quasi bevor das Abwasser die Kläranlage erreicht, können bereits aus diesem Nährstoffe zurückgewonnen werden. Auf der Kläranlage kann man in den flüssigen Phasen Ablauf und das beim Eindicken des Schlammes anfallende Schlammwasser für die Phosphorrückgewinnung in Betracht ziehen. Beim Schlammwasser wird jedoch nur ein Teilstrom behandelt. Entsprechend niedriger sind die absolut zurückgewinnbaren Mengen an Phosphor. Nach der Wasserbehandlung sind Ansätze für die Phosphorrückgewinnung aus dem Klär- oder Faulschlamm vorhanden. Die bei der Verbrennung anfallende Schlammasche steht ebenfalls einem Phosphorrecycling zur Verfügung. Generell sind im letzten Fall mit die höchsten Phosphorkonzentrationen zu erwarten wenn nicht mit phosphorarmen Brennstoffen mitverbrannt wurde, da bereits bei Entwässerung und Trocknung das Wasser größtenteils dem Stoffstrom entnommen wurde und bei der Verbrennung die organischen Bestandteile in die Gasphase überführt wurden.

Verfahren für das wässrige Milieu wurden nicht unbedingt mit dem expliziten Ziel der Phosphorrückgewinnung entwickelt. Vielmehr ging es zunächst darum, Verkrustungsneigungen zu minimieren, die den Kläranlagenbetrieb beeinträchtigen. Im Nebeneffekt wird dabei Phosphor zurückgewonnen und inzwischen als hochwertiger Dünger verkauft. Ein



solches Verfahren ist zum Beispiel der AirPrex-Prozess der Berliner Wasserbetriebe (BWB) mit dem als „Berliner Pflanze“ bezeichneten Düngeprodukt.

An welcher Stelle später der Kläranlagenbetreiber die Phosphorrückgewinnung durchführen wird, hängt von vielfältigen Faktoren ab. Für Betreiber von Kläranlagen, deren Schlämme in die Monoverbrennung gehen, ist es sinnvoll, sich Verfahren zur Phosphorrückholung aus Klärschlamm-Aschen anzuschauen. Betreiber von Kläranlagen ohne eigene Mono-Verbrennung, aber mit guter Aussicht auf eine günstige Mitverbrennungsmöglichkeit, werden sich hingegen eher für Verfahren fürs Abwasser oder den Klärschlamm interessieren. Hierbei sind dann aber gegebenenfalls Anpassungen und Maßnahmen auf der Kläranlage und deren Betrieb erforderlich. Die derzeitigen Verfahren für Klärschlamm und Abwasser versprechen zudem zu geringe Rückgewinnungsraten, als dass die Vorgaben aus der Klärschlammnovelle eingehalten werden.

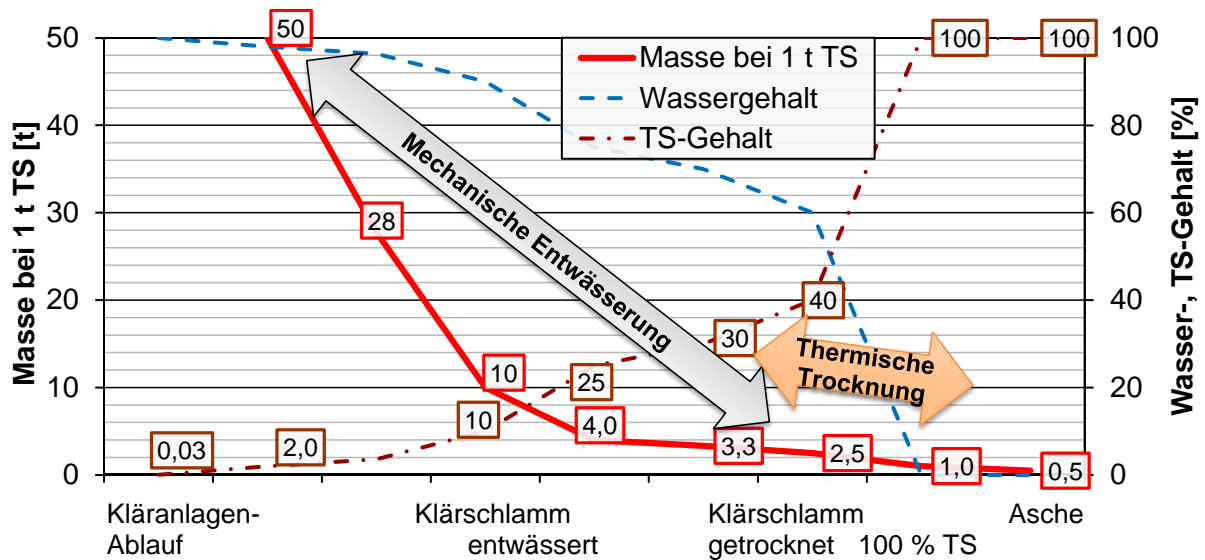
Die zu behandelnden Mengenströme verringern sich, je weiter man in der obigen **Abbildung 4.1** nach rechts kommt. Im Klärschlamm fehlt bereits ein Großteil des Wassers des Kläranlagenablaufs. Nach der Verbrennung entfällt der letzte Teil Wasser aus dem entwässerten Klärschlamm und die Organik. Im Vergleich zum entwässerten Klärschlamm findet somit eine Verringerung der zu behandelnden Massenströme um einen Faktor von bis etwa 10 statt, im Vergleich zum nassen Rohschlamm sogar bis zu einem Faktor 100, siehe folgende **Tabelle 4.1** und **Abbildung 4.2**.

**Tabelle 4.1:** Massenreduktion bei Entwässerung, Trocknung und Verbrennung von Klärschlamm, Spalten „Massenfluss“ und „P-Konzentration“ nach [Egle et al. 2014]

Stoffstrom	TS-Gehalt	Wasser-Gehalt	Masse bei 1 t TS	Faktor Massenreduktion	Massenfluss	typische P-Konzentration
	[%]		[t]	[-]	[kg/EW*d]	[g/kg]
KA-Ablauf	0,03	99,97	3.333	6.667	200 l/EW*d	bis 5 mg/l
Klärschlamm	2,0	98	50	100	3,0	
	3,6	96	28	56	1,7	1,4
	10	90	10	20	0,6	4,0
Klärschlamm, entwässert	25	75	4,0	8,0	0,24	9,6
	30	70	3,3	6,7	0,20	12
Klärschlamm, getrocknet	40	60	2,5	5,0	0,15	16
Klärschlamm 100 % TS	100	0,0	1,0	2,0	0,06	40
Asche aus Klärschlamm	100	0,0	0,5	1,0	0,03	60 - 100

Beeindruckend sind die Zahlen, wenn man sich die Massenflüsse je Einwohner und Tag vor Augen führt. Beim Kläranlagenablauf handelt es sich um etwa 200 l/EW\*d. Beim Klärschlamm im Rohzustand mit z. B. 2 % TS-Gehalt kommen etwa 3 kg/EW\*d zusammen, im entwässerten Zustand sind es etwa 0,2 kg/EW\*d. Getrockneter Klärschlamm in brennbaren Zustand mit

z. B. 40 % TS-Gehalt fällt in einer Menge von etwa 0,15 kg/EW\*d an. Verbrannt bleiben davon noch ca. 0,03 kg/EW\*d übrig (Zahlen nach [Egle et al. 2014]).



**Abbildung 4.2:** Massenreduktion bei Entwässerung, Trocknung und Verbrennung von Klärschlamm

Anlagen zur Rückgewinnung von Phosphor müssen entsprechend für niedrigere Massenströme ausgelegt sein.

Einige Phosphorrückgewinnungsverfahren sind sowohl für Klärschlämme als auch für Aschen geeignet. Eine kurze Übersicht nach [Pinnekamp et al. 2013] zeigt die folgende **Tabelle 4.2**, die bei weitem nicht alle Verfahren wiedergibt. Eine umfangreichere Auflistung weiterer Phosphorrückgewinnungsverfahren findet sich in **Tabelle 10.2** und **Tabelle 10.3**.

**Tabelle 4.2:** Einteilung Phosphorrückgewinnungsverfahren, nach [Pinnekamp et al. 2013]

Medium	Abwasser/ Prozesswasser		Faulschlamm		Klärschlamm/ Asche	Asche	
Verfahren	Kristallisations-/ Fällungs- verfahren	Elektro- chemisch	Adsorption/ Fällung	Nass- chemischer Aufschluss	Metallurgie	Nass- chemischer Aufschluss	Thermo- chemischer Aufschluss
Techno- logie- beispiele	Ostara PEARL- Prozess, P-RoC, NuReSys	ePhos/Ovivo	AirPrex/ Berliner Verfahren, FixPhos	Stuttgarter Verfahren, Budenheim Verfahren, AVA-CO2-/ Cleanphos- Verfahren	Mephrec, ATZ-Eisenbad- reaktor	LEACH-Phos, PASCH, SESAL-Phos, TetraPhos	AshDec, RecoPhos (AT), ThermPhos

Die Entsorgung des Klärschlammes ist in diesen Prozessen nicht inbegriffen. Eine Ausnahme bildet hier das Mephrec-Verfahren. Entsprechend ist diesen Prozessen gemein, dass ihnen eine thermische Behandlung der Schlämme vorgeschaltet werden oder folgen muss.

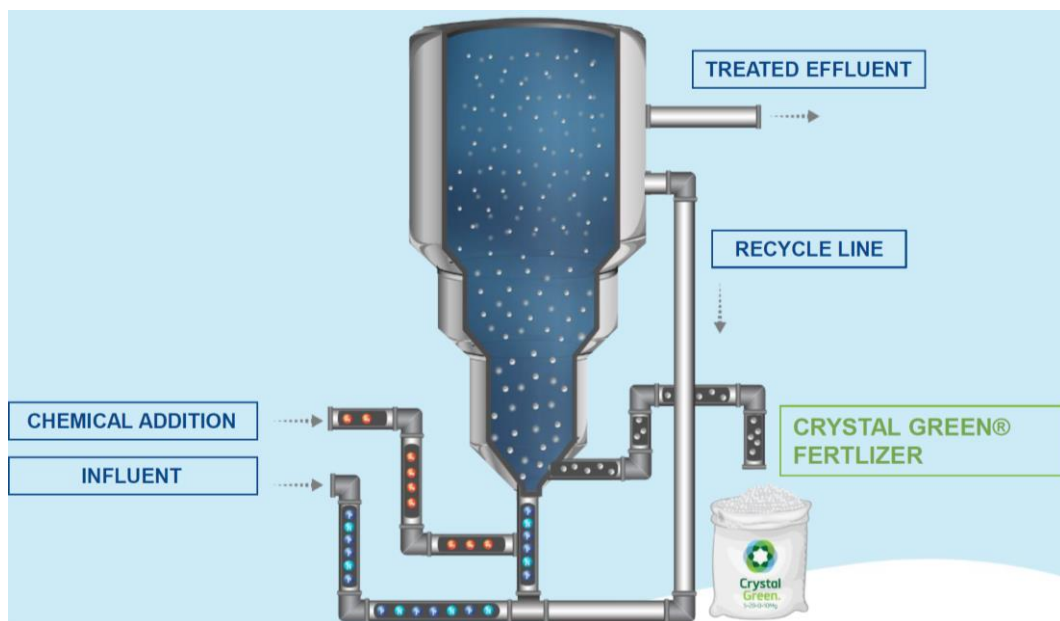
## 4.2 Verfahrensbeispiel zur Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser

### 4.2.1 Ostara-Kristallisationsverfahren

#### Verfahrensbeschreibung

Beim Ostara-Prozess kommt ein Kristallisationsreaktor zum Einsatz. Die Nährstoffrückgewinnung findet in der flüssigen Phase im Abwasser statt. Im Reaktor wird das Abwasser zur pH-Wert-Einstellung mit Natronlauge zusammengeführt. Um durch Auskristallisation Magnesiumammoniumphosphat ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , abgekürzt: MAP, mineralogisch Struvit genannt) zu erhalten, muss zusätzlich Magnesium zugeführt werden [Pinnekamp 2016].

Die Ein-Reaktor-Bauweise ist in der folgenden **Abbildung 4.3** schematisch dargestellt.



**Abbildung 4.3:** Ostara-Kristallisationsverfahren [Ostara 2016]

Von unten werden Abwasser und die Chemikalien zugegeben. Die sich bildenden Kristalle sinken nach unten. Die Verjüngungen des Reaktors im unteren Bereich erhöhen die Strömungsgeschwindigkeiten. Kristalle können damit erst bei Überschreiten einer gewissen Größe in den Bereich der Feststoffausschleusung am unteren Behälterende gelangen. Damit wird eine definierte Partikelgröße am Ausgang gewährleistet.

#### Nährstoffrückgewinnung

Die Nährstoffrückgewinnung erfolgt im Abwasser. Neben Phosphor wird auch der im Abwasser in Form von Ammonium-Ionen vorliegende Stickstoff durch die Bildung von MAP zurückgewonnen.

## Produkte und Reststoffe

Als Produkt entsteht ein hochwertiges Düngemittel. Das ohne weitere Aufbereitung produzierte Granulat wird „Chrystal Green“ genannt und ist als Düngemittel zertifiziert. Neben Phosphor enthält es Stickstoff und Magnesium. In der ersten europäischen Anlage im niederländischen Amersfoort werden 85 % des Phosphors und etwa 15 % der anderen Nährstoffe wie zum Beispiel Stickstoff aus dem Abwasserstrom zurückgewonnen.

## Anlagenbeispiele

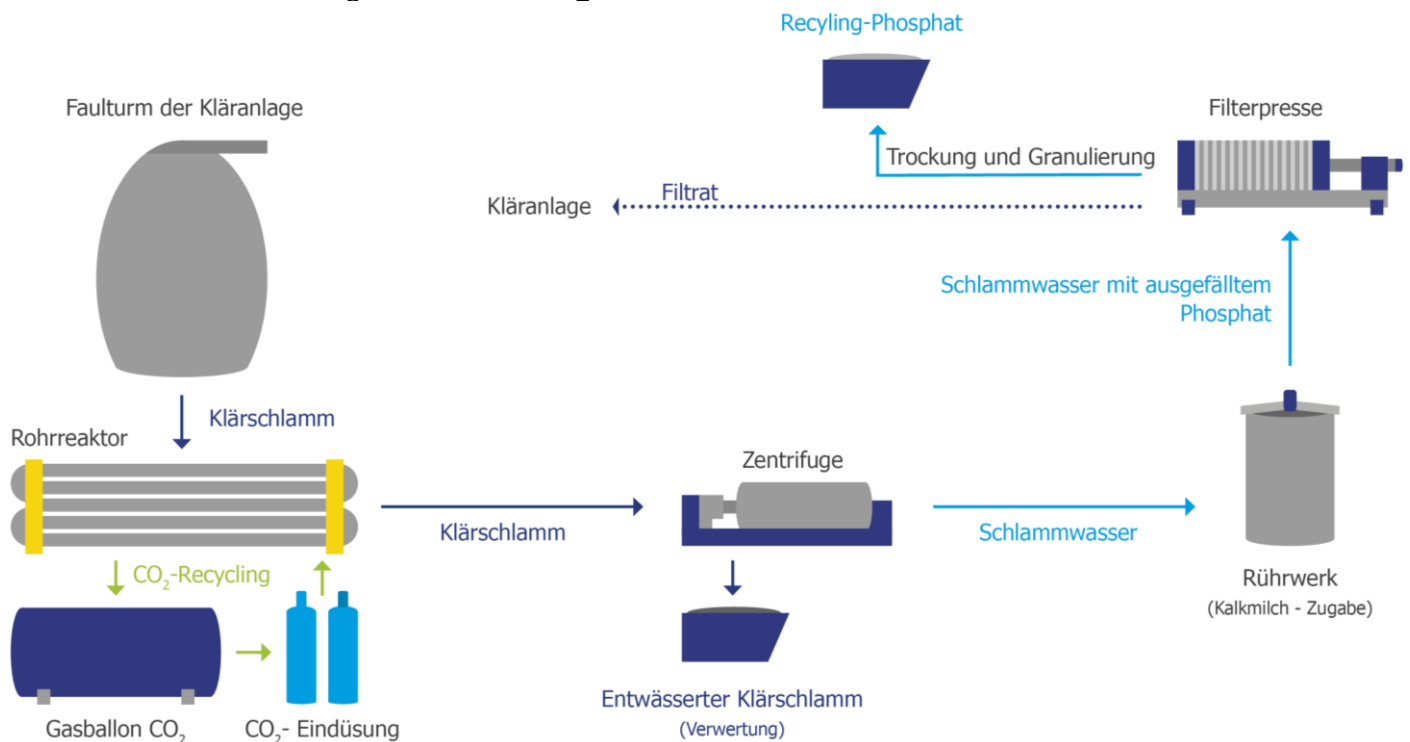
Mitte 2016 wurde auf der niederländische Kläranlage Amersfoort eine Anlage mit einem Ostara-Reaktor ausgerüstet. In dieser Anlage können etwa 900 t/a des sogenannten „Chrystal Green“-Düngers hergestellt werden [EUWID 26.2016]. Eine Demonstrationsanlage befindet sich in Edmonton/Kanada. Mehrere großtechnische Anlagen finden sich im weiteren Nordamerika. Auf der Kläranlage Slough nahe London lief die erste europäische Anlage.

## 4.3 Beispiele zur Rückgewinnung von Phosphor aus Schlämmen

### 4.3.1 Budenheim-Verfahren/ExtraPhos

#### Verfahrensbeschreibung

Die Chemische Fabrik Budenheim entwickelte ein Rückgewinnungsverfahren für Phosphor, bei dem Phosphor mittels Kohlendioxid aus dem Faul- oder Klärschlamm gelöst wird. Ein Fließbild ist in der folgenden **Abbildung 4.4** zu sehen.



**Abbildung 4.4:** Der ExtraPhos-Prozess der Fa. Chemische Fabrik Budenheim [Budenheim 2016]

Bei der Fällung kann das Kohlendioxid zurückgewonnen und dem Prozess wieder zugeführt werden. Um die Fällung zu optimieren, kann Kalkmilch eingesetzt werden.

### **Nährstoffrückgewinnung**

Die Phosphorrückgewinnung erfolgt aus Faulschlamm. Die laut Klärschlammnovelle erforderliche Rückholrate für Phosphor von 50 % kann nach Angaben der Verfahrensentwickler erreicht werden.

### **Produkte und Reststoffe**

Nach dem Herauslösen des Phosphors aus dem Schlamm findet eine Fest-Flüssig-Separation in einer Zentrifuge statt. Hierbei fällt phosphorarmer, entwässerter Klärschlamm als Reststoff an, der zur Verwertung kommt. Dieser könnte der Mitverbrennung (Müllverbrennungsanlage, Kohlekraftwerk) zugeführt werden, wenn die Vorgaben der Klärschlammnovelle (P-Rückholrate mindestens 50 %) eingehalten werden.

Das in einer Filterpresse vom Phosphor gereinigte Schlammwasser (Filtrat) kann zurück in die Kläranlage geleitet werden.

Phosphor wird in Form von Kalziumphosphat zurückgewonnen. Bisher durchgeführte Pflanzversuche zeigten eine Düngewirkung vergleichbar mit konventionellen Phosphatdüngern [DBU 2015].

### **Anlagenbeispiele**

Eine Technikumsanlage für den Batch-Betrieb existiert. Aktuell wird eine Pilotanlage an der Kläranlage Mainz-Mombach errichtet. Mit der Inbetriebnahme wird bis Ende des Jahres 2016 gerechnet [Stössel 2016].

Die Pilotanlage soll zunächst an der Kläranlage Mainz-Mombach zum Einsatz kommen. Unabhängig davon soll die Anlage zur Phosphorrückgewinnung mobil in Containern verbaut sein, sodass der Einsatz dieser Anlage auch an anderen Klärwerken möglich ist.

Eine weitere Anlage ist für Rerik in Mecklenburg-Vorpommern geplant [RecPort 2017].

## **4.3.2 Stuttgarter Verfahren**

### **Verfahrensbeschreibung**

Das Stuttgarter Verfahren wurde von der Universität Stuttgart, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft (ISWA) zusammen mit der iat-Ingenieurberatung Stuttgart zum Herauslösen von Phosphor aus Klärschlämmen entwickelt. Als Produkt entsteht Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP). Zunächst wird der Phosphor durch Zugabe von Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) aufgeschlossen. Mit in Lösung gehen dabei auch Eisen, Aluminium und Schwermetalle. In einer Kammerfilterpresse werden flüssige und feste Phase getrennt. Die Komplexbildung mit Zitronensäure verhindert die Bildung von unlöslichen Verbindungen zwischen Phosphor und den genannten Aluminium- und Eisen-Ionen. Durch pH-Wert-Anhebung auf 8,5 mittels Zugabe von Natronlauge (NaOH) und Magnesiumchlorid ( $MgCl_2$ ) wird die MAP-Fällung ausgelöst. In einem anschließenden Becken setzt sich das MAP ab [AZV-OG 2011].

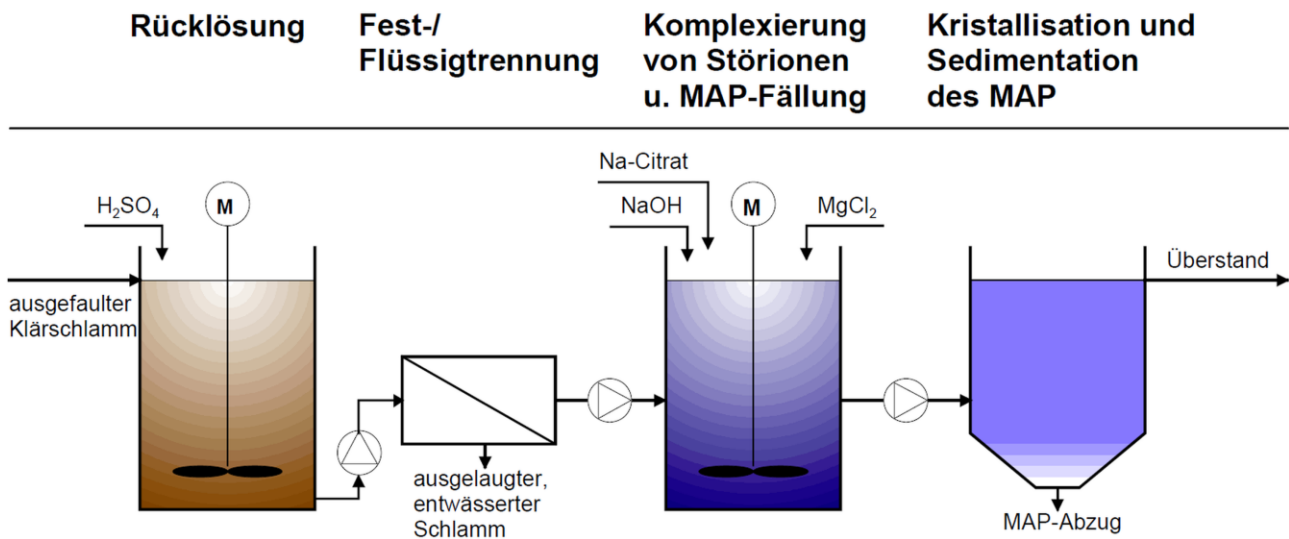


Abbildung 4.5: Prinzipskizze des Stuttgarter Verfahrens [AZV-OG 2011]

### Nährstoffrückgewinnung

Mit dem Stuttgarter Verfahren wird Klärschlamm behandelt.

### Produkte und Reststoffe

Ziel des Verfahrens ist die Herstellung von Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , Struvit).

### Anlagenbeispiele

Auf der Kläranlage Offenburg existiert eine Demonstrationsanlage für den Satz-Betrieb. In einem Durchlauf können hier etwa  $12 \text{ m}^3$  Faulschlamm bearbeitet werden.

Eine mobile Kombination aus Schlammmentwässerung und Phosphorrückgewinnung basierend auf dem Stuttgarter Verfahren wurde inzwischen entwickelt. Versuche fanden mit einer Pilotanlage am Lehr- und Forschungsklärwerk der Universität Stuttgart statt [EUWID 22.2016]. Die Anlage ist in der Lage, bis zu  $100 \text{ m}^3/\text{d}$  an Klärschlamm zu verarbeiten [MSE 2016].

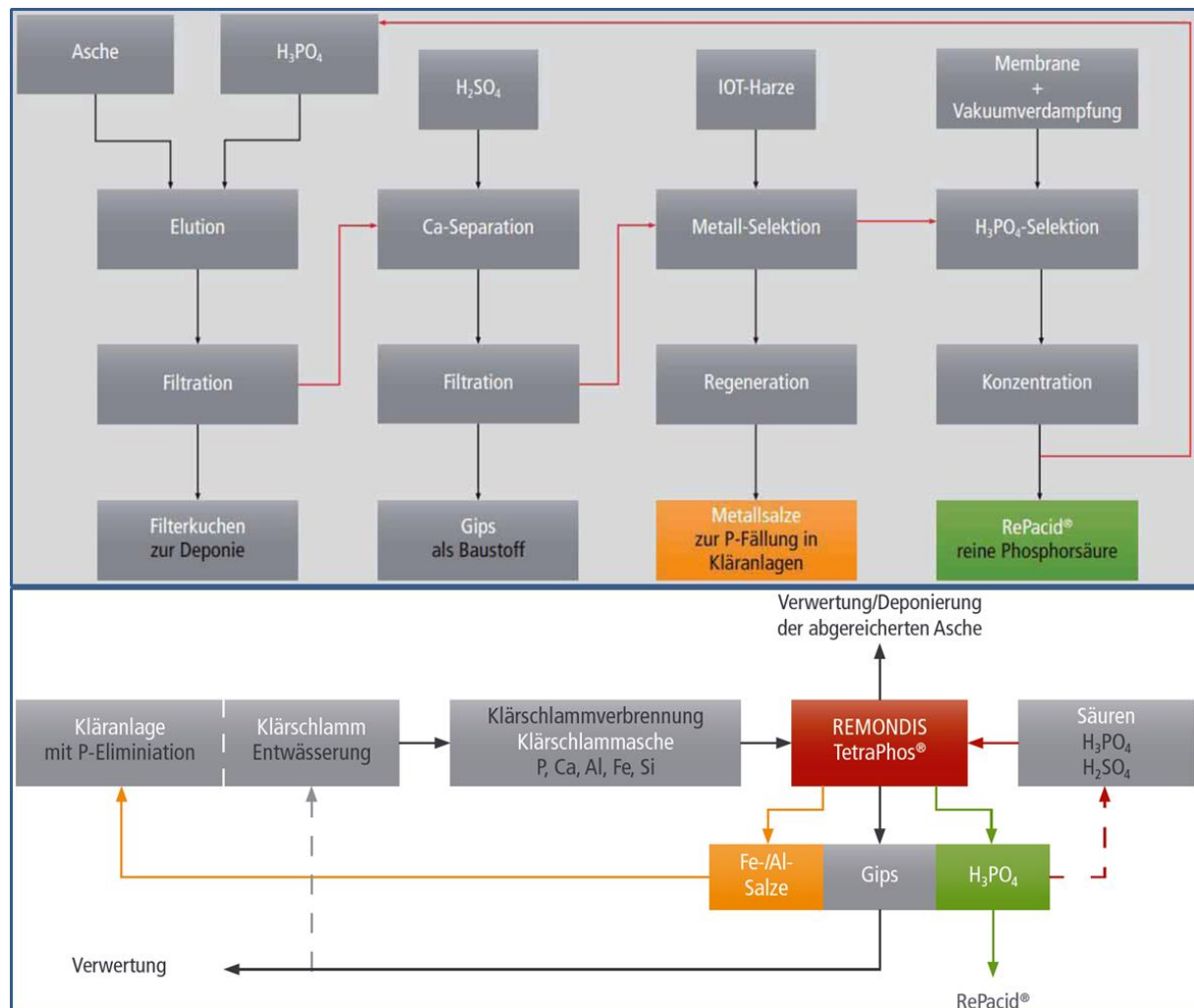


## 4.4 Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm-Aschen

### 4.4.1 Remondis TetraPhos®

#### Verfahrensbeschreibung

Remondis Aqua entwickelte zusammen mit EURAWASSER Nord ein Verfahren, das aus der Klärschlammasche Phosphor in Form von Phosphorsäure herausholt. Angestoßen wird das Herauslösen des Phosphors durch verdünnte Phosphorsäure. Mit herausgelöste Mineralien (Aluminium, Eisen, Calcium) werden mehrstufig aus der Lösung entfernt [RecPort 2015].



**Abbildung 4.6:** Remondis TetraPhos®-Verfahren [oben: Remondis 2015, unten Remondis 2014]

Ein Teil der erzeugten Phosphorsäure wird zum Anstoßen des Prozesses zurückgeführt. Schlussendlich wird damit nur zum Anfahren des Prozesses verdünnte Phosphorsäure benötigt. Im laufenden Betrieb kann die am Verfahrensbeginn benötigte Phosphorsäure am Verfahrensende dem Produkt entnommen werden. Zugegeben werden müssen die Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) zur Calcium-Ausschleusung und die Ionen-Austauscher-Harze (IOT-Harze).

An der Klärschlammverbrennungsanlage VERA in Hamburg wurde im Juli 2015 eine Pilotanlage nach dem TetraPhos-Prinzip in Betrieb genommen [RecPort 2015].

### **Nährstoffrückgewinnung**

Die Nährstoffrückgewinnung erfolgt in einem mehrstufigen Prozess. Aus der Asche werden in einem ersten Schritt mit verdünnter Phosphorsäure die Phosphate gelöst. Das Filtrat enthält die Roh-Phosphorsäure. Der Filterkuchen wird deponiert. Durch Zugabe von Schwefelsäure wird in einem zweiten Schritt Calcium unter Bildung von Calciumsulfat der Roh-Phosphorsäure als Gips entnommen. In der dritten Stufe werden restliche Metalle (Magnesium, Aluminium und Eisen) aus der Lösung entfernt. Dabei entsteht als Co-Produkt eine Metallsalzlösung, die zur Kläranlage zurück geleitet wird und dort zur Phosphatfällung genutzt werden kann. Im letzten Schritt erfolgt eine Reinigung und Aufkonzentrierung auf 75 %. Die entstehende Phosphorsäure soll frei von Schwermetallen sein [Lebek et al. 2015, Lebek et al. 2016].

### **Produkte und Reststoffe**

Als Reststoff fällt der im ersten Schritt anfallende Filterkuchen an. Dieser wird in Deponien der Klassen 1 oder 2 eingelagert.

Als Hauptprodukt fällt die Phosphorsäure an. Mit der Phosphorsäure erzeugt man ein Produkt, das nicht nur in der Düngemittelindustrie eingesetzt werden kann. Mögliche Einsatzgebiete ergeben sich in der Lebens- oder Futtermittelbranche sowie in der Chemie- und Metallindustrie [EURAWASSER 2016]. Mit dem nicht ausschließlichen Einsatz als Dünger wird vermieden, das Produkt als Dünger anerkennen bzw. in die Düngemittelverordnung aufnehmen zu müssen. Nebenbei kann ein Teil der erzeugten Phosphorsäure wieder am Beginn des Prozesses eingesetzt werden, so dass im laufenden Betrieb kein Lösemittel zugekauft werden muss.

Neben der Phosphorsäure entstehen in der zweiten Stufe Gips und in der dritten Stufe eine Metallsalz-Lösung als Nebenprodukte. Gips wird in der Baustoff-Industrie zu verwerten sein, wobei nicht zwingend Erlöse erwartet werden. Gipsverkauf und Gipstransport sind nach [Hanßen 2016] kostenneutral. Die Metallsalzlösung kann zur Phosphatfällung auf der Kläranlage genutzt werden [Lebek et al. 2015].



## Anlagenbeispiele

In Hamburg steht auf dem Gelände der Kläranlage Köhlbrandhöft eine Pilotanlage. Auf dem gleichen Gelände befindet sich die VERA-Mono-Klärschlammverbrennungsanlage. Diese Anlage ist für den Batch-Betrieb ausgelegt. Dadurch sind noch keine Angaben für Betriebsmittel- und Energieverbräuche einer kontinuierlich laufenden Anlage vorhanden.



**Abbildung 4.7:** Foto der Hamburger Pilotanlage [Quelle: CUTEC, mit Genehmigung Remondis]

Es ist geplant in den kommenden Jahren eine für die VERA-Anlage passende Phosphorrückgewinnungsanlage in Betrieb zu nehmen. 2017 soll Baubeginn sein, die Inbetriebnahme soll dann im Jahre 2018 stattfinden. Die Hamburger Mono-Klärschlammverbrennungsanlage produziert aus etwa 160.000 t/a Klärschlamm ca. 20.000 t/a Asche. Diese soll vollständig in einer großen TetraPhos-Anlage einem Phosphorrecycling unterzogen werden [Czarnecki 2016, Hanßen 2016].

Weitere Anlagen sind derzeit konkret nicht geplant. Remondis wird nicht alleine in den Bau von neuen Mono-Klärschlammverbrennungsanlagen und Phosphorrückgewinnungsanlagen gehen. Vielmehr sind Anlagen im Rahmen einer Public-Private-Partnership denkbar [Czarnecki 2016].

## 4.4.2 AshDec-Verfahren

### Verfahrensbeschreibung

Das inzwischen bei Outotec beheimatete AshDec-Verfahren behandelt Klärschlammaschen thermochemisch. Ziel ist die gezielte Abdampfung der Schwermetalle. Zusätzlich soll das in den Aschen vorliegende Phosphat pflanzenverfügbar gemacht werden. Als Additive werden der Klärschlamm-Asche Magnesium- oder Calciumchlorid zugegeben. Die Schwermetalle reagieren anschließend in einem Drehrohrofen bei etwa 1000°C zu Schwermetallchloriden und verdampfen. Das mit den Schwermetallen beladene Abgas wird in einer Gaswäsche gereinigt. Parallel findet im Drehrohrprozess eine Umwandlung des Klärschlamm-Aschen-Phosphats in besser pflanzenverfügbares Magnesium- oder Calciumphosphat statt. Modifiziert wurde das Verfahren bei der Firma Outotec zwischenzeitlich durch die Zugabe von reaktiven Alkaliverbindungen (Natrium, Kalium) anstatt der Chloride. Dabei entsteht der sogenannte seit Jahren in der Düngemittelindustrie als Mineralstoff etablierte Rhenaniaphosphat ( $\text{CaNaPO}_4$ ). Dadurch konnten die Prozesskosten und die Korrosivität gesenkt werden [Reinhardt 2014, Stemann 2014, UBA 2015].

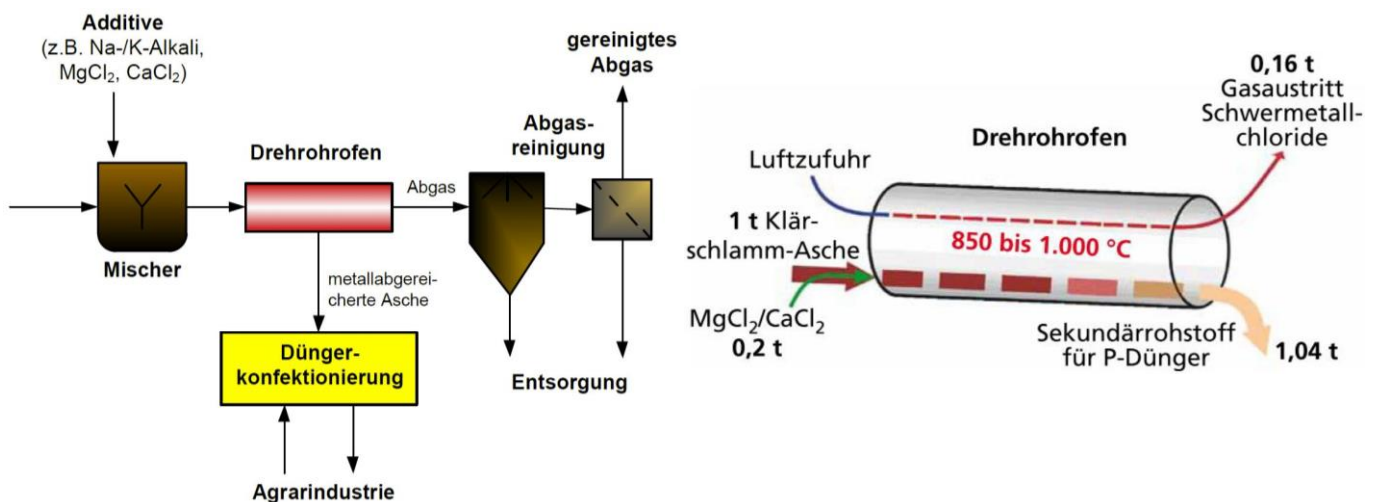


Abbildung 4.8: AshDec-Verfahren [links: UBA 2015, rechts: Adam 2013]

### Nährstoffrückgewinnung

Phosphor verbleibt im Feststoff. Schwermetalle werden durch den Prozess abgedampft. Dadurch erhält man im AshDec-Prozess eine um Schwermetalle angereicherte Asche aus der Klärschlammverbrennung. Durch den Drehrohr-Prozess soll der Phosphor pflanzenverfügbar werden.

## Produkte und Reststoffe

Als Produkt fällt eine um Schwermetalle abgereicherte und phosphorreiche Asche an.

Reststoffe entstehen bei der Entfrachtung des Abgases von Schwermetallchloriden bei der Abgasreinigung.

## Anlagenbeispiele

Eine Pilotanlage existierte im Österreichischen Leoben. Der Tagesdurchsatz lag bei 7 t. Sie lief in den Jahren 2008 bis 2010 [Adam 2013, UBA 2015].

### 4.4.3 PASCH-Verfahren

#### Verfahrensbeschreibung

Das unter anderem an der RWTH Aachen entwickelte PASCH-Verfahren löst mittels verdünnter Salzsäure den Phosphor nasschemisch aus der Klärschlamm-Asche. Mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion (Solventextraktionsprozess) in einem Mixer-Settler-Reaktor werden in einem folgenden Schritt die neben Phosphor ebenfalls herausgelösten Metalle aus der Lösung abgetrennt. Dabei kann nach [Egle et al. 2014] eine nahezu vollständige Schwermetallentfrachtung gewährleistet werden. Das Extraktionsmittel kann regeneriert und wieder verwendet werden. Die Fällung erfolgt beispielsweise mit Kalkmilch. Dabei entsteht das Produkt Calciumphosphat in zwei unterschiedlich möglichen Zusammensetzungen. Die Herstellung von Magnesiumphosphat ist ebenfalls denkbar [UBA 2015].

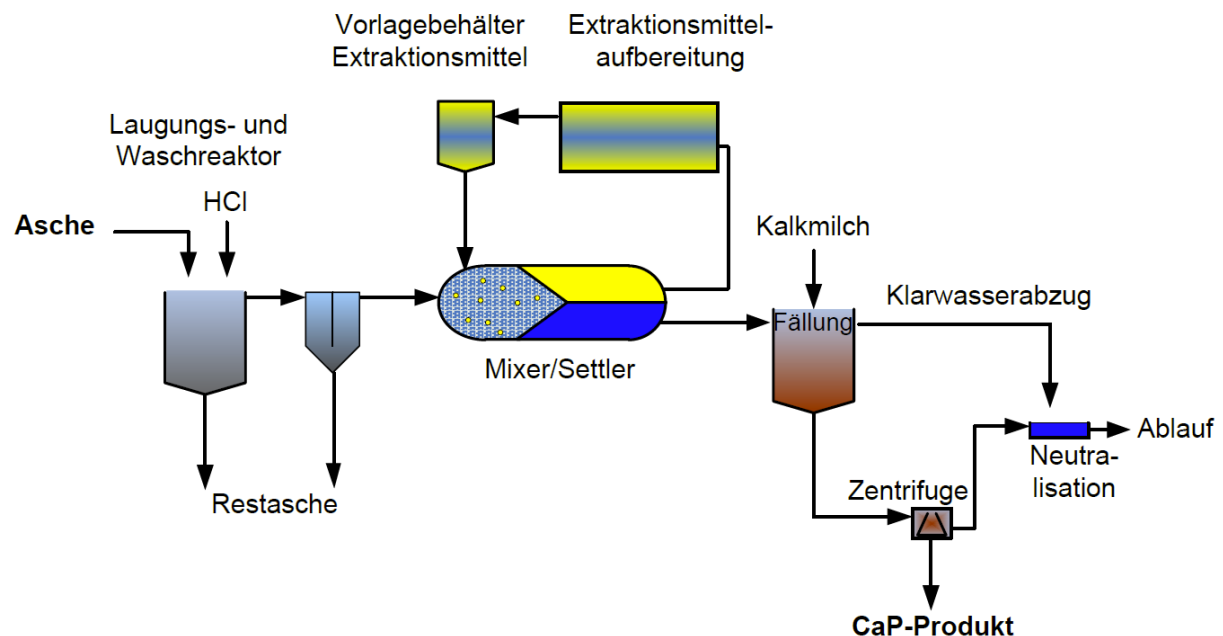


Abbildung 4.9: Fließbild des PASCH-Verfahrens [UBA 2015]

## Nährstoffrückgewinnung

Die Nährstoffrückgewinnung erfolgt nasschemisch aus Klärschlammaschen mittels Salzsäure und abschließender Fällung z. B. mit Kalkmilch. In einem Zwischenschritt können mit einem Extraktionsmittel Schwermetalle aus der Lösung entfernt werden.

### Produkte und Reststoffe

Je nach Fällmittel sind als Produkt zwei unterschiedliche Calciumphosphate oder Magnesiumphosphat herstellbar.

Als Reststoff fällt die um Metalle abgereicherte Asche an. Bei der Aufbereitung des Extraktionsmittels werden die Schwermetalle ausgeschleust.

### Anlagenbeispiele

Das PASCH-Verfahren lief bisher nur im Labor- und Technikumsmaßstab. Eine großtechnische Umsetzung steht noch aus.

## 4.5 Weitere Verfahren

### 4.5.1 Mineralisierung

An den Kläranlagen Linz-Unkel (Rheinland-Pfalz) und Homburg/Saar (Saarland) wurden zwei Mineralisierungsanlagen für Klärschlämme in Betrieb genommen [EUWID 37.2015, EUWID 20.2016]. Dabei handelt es sich um die gestufte Verbrennung bzw. Pyrolyse nach dem PYREG<sup>®</sup>-Verfahren (siehe **Kapitel 4.7.2** zum Pyreg-Verfahren). In Linz-Unkel werden nach Pyreg-Angaben etwa 700 t<sub>TS</sub>/a ausgefauter Klärschlamm behandelt, aus denen etwa 400 t/a phosphorreiche Asche entstehen. Diese soll ohne weitere Aufbereitungsschritte in die Düngemittelindustrie abzugeben sein [Pyreg 2015]. Nach der Trocknung wird der Klärschlamm bei bis zu 800°C verkohlt. Die entstehenden Gase werden bei etwa 1.250°C verbrannt und stellen die Wärme für den Verkohlungsprozess (Pyrolyse) und die Klärschlamm-trocknung bereit. Letzterer bezieht zusätzlich Wärme aus einem mit Klärgas betriebenen Blockheizkraftwerk [EVS 2015]. Der Probebetrieb startete Anfang 2016 [EVS 2016].

### 4.5.2 P-Bac-Verfahren

Im vom Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft geförderten Projekt „PRiL“ (Phosphorrückgewinnung und Entwicklung intelligenter Langzeitdünger) wird an einem biochemischen Verfahren geforscht. Die Klärschlammasche wird sauer ausgelaugt. Mikroorganismen produzieren die für die Laugung erforderliche Schwefelsäure aus elementarem Schwefel. Im zweiten Schritt wird der in den Bakterien gespeicherte Phosphor aus der Lösung gewonnen. In einem dritten Schritt soll mit Unterstützung eines Düngemittelherstellers in einem physikalisch-chemischen Verfahren ein für die Landwirtschaft breit einsetzbarer Dünger hergestellt werden [EUWID 5.2017].

### 4.5.3 ePhos<sup>®</sup>-Verfahren

Am Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB wurde ein elektrochemisches Verfahren für die Rückholung von Phosphor aus Abwasser entwickelt. Im chemikalienfreien Prozess wird an einer Magnesium-Elektrode Struvit (Magnesium-Ammonium-Phosphat MAP) gebildet. Das auf Kläranlagensysteme spezialisierte US-amerikanische Unternehmen Ovivo ist als Lizenznehmer tätig und vermarktet das Verfahren in Nordamerika. Phosphor konnte mit diesem Verfahren zu 85 % aus dem Abwasser zurückgewonnen werden [EUWID 23.2016].

Die Magnesium-Anode braucht sich in diesem Verfahren auf. Die Hochskalierung auf die mit der Pilotanlage genutzte Kläranlage ergab einen Verbrauch von jährlich 1 t Magnesium, mit denen etwa 73 t Struvit erzeugt werden können [FH-IGB 2016].

### 4.5.4 Metallurgische Verfahren

Nährstoffe können auch metallurgisch zurückgewonnen werden. Dabei werden Schlämme thermisch geschmolzen und durch die hohen Temperaturen Schwermetalle abgedampft. Damit entsteht eine phosphorreiche und um Schwermetalle abgereicherte Schlacke. Bekanntestes Verfahren ist der Mephrec-Prozess, siehe hierzu **Kapitel 4.7.1**.

#### 4.6 Chemikalienbedarf der unterschiedlichen Phosphor-Rückgewinnungsverfahren

Die folgende Tabelle zeigt den Chemikalienbedarf verschiedener Phosphorrückgewinnungsverfahren. Die Daten entstammen, wenn nicht anders angegeben, aus dem P-Rex-Projekt [P-Rex 2015].

**Tabelle 4.3:** Chemikalienbedarf ausgewählter Phosphorrückgewinnungsverfahren [P-Rex 2015, \*Meyer 2013, \*\*iat 2014)

Verfahren		Pearl	Struvia	AirPrex	Gifhorn	Stuttgart	Mephrec	Leachphos	AshDec	
Einsatzstoff		Schlammwasser		Faulschlamm			Asche			
Patent		Ostara	Veolia	BWB	Seaborne		ingitec	BSH Umweltservice	Outotec	
Strombedarf	[kWh/kg <sub>P</sub> ]	2,2	1,3	10,3	6,9	4,8	12 (inkl. Trocknung)	1,2	1,6	0,8 - 0,9
Wärmebedarf		1,8	0,9				68			3,5 - 5,2 (Erdgas)
Chemikalienbedarf	[kg/kg <sub>P</sub> ]	MgCl <sub>2</sub> : 3,1, NaOH: 0,2	MgCl <sub>2</sub> : 3,2, NaOH: 0,2	MgCl <sub>2</sub> : 14,5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 8,2, NaOH: 2,9, Na <sub>2</sub> S: 0,8 Mg(OH) <sub>2</sub> : 0,2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 11,9 (11,15*, 12,1**), C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> : 3,9 (18,6*, 10,7**), NaOH: 2,7 (11,1*, 2,8**)	Koks: 2,3 - 2,7, Dolomit: 1,3, O <sub>2</sub> : 0,4 - 0,8, Ca(OH) <sub>2</sub> : 0,1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 5,6, Ca(OH) <sub>2</sub> : 3,9, NaOH: 0,6	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 3,3 Ca(OH) <sub>2</sub> : 0,1, NaOH: 0,1, getr. Schlamm: 1,3	
Rückholrate P	[%]	12	11	7	49	45	81	70	98	
Produkt		MAP/Struvit "Crystal Green"	MAP/Struvit	MAP/Struvit "Berliner Pflanze"	MAP/Struvit	MAP/Struvit	phosphorreiche Schlacke	MAP/Struvit oder Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	CaNaPO <sub>4</sub>	

Ohne zunächst auf die einzelnen Zahlen direkt einzugehen, fällt bereits auf, dass je zurückgewonnenem Kilogramm Phosphor mehrere Kilogramm an unterschiedlichen Chemikalien bspw. zum Auslaugen, zum Fällern oder zur pH-Wert-Regulierung zugegeben werden müssen. Je nach dann tatsächlich auftretendem Bedarf ist zum einen mit entsprechenden Betriebskosten und zum anderen aber auch mit ökologischen Belastungen (z. B. zusätzlicher Treibhauseffekt durch die Herstellung der Betriebsstoffe) zu rechnen, wie später im **Kapitel 6** „Ökonomische und ökologische Gegenüberstellung“ dargelegt wird.

Schaut man sich die Verfahren genauer an und vergleicht die einzelnen Chemikalienerfordernisse, fallen Unterschiede auf. Beim Gifhorer, Stuttgarter und AirPrex-Verfahren finden sich teilweise in Summe, erforderliche Zugabemengen von Zusatzstoffen von über 10 kg/kg<sub>P</sub>. Beim Ostara-Pearl-, Struvia-, Mephrec- und AshDec-Verfahren sind einstellige Zusatzmengen nötig.



## 4.7 Kombinierte Verfahren – Thermochemische Konversion mit integrierter Phosphorrückgewinnung

Einige Verfahren versuchen, die thermochemische Konversion mit der Phosphorrückgewinnung zu kombinieren. Vorteil eines solchen integrierten Verfahrens wäre, dass sich der Anlagenaufwand reduzieren könnte. Verwertbare, phosphorreiche Produkte versprechen die Verfahren Mephrec, AVA cleanphos und Pyreg. Diese sollen im Folgenden näher beschrieben werden.

### 4.7.1 Mephrec

#### Verfahrensbeschreibung

Der Mephrec-Prozess ist ein metallurgisches Verfahren. Unter Zugabe von Koks werden in einem Kupol-Ofen bei bis zu 2000°C zuvor gepresste Klärschlamm-Briketts geschmolzen. Eine Darstellung des Prozesses zeigt **Abbildung 4.10**.

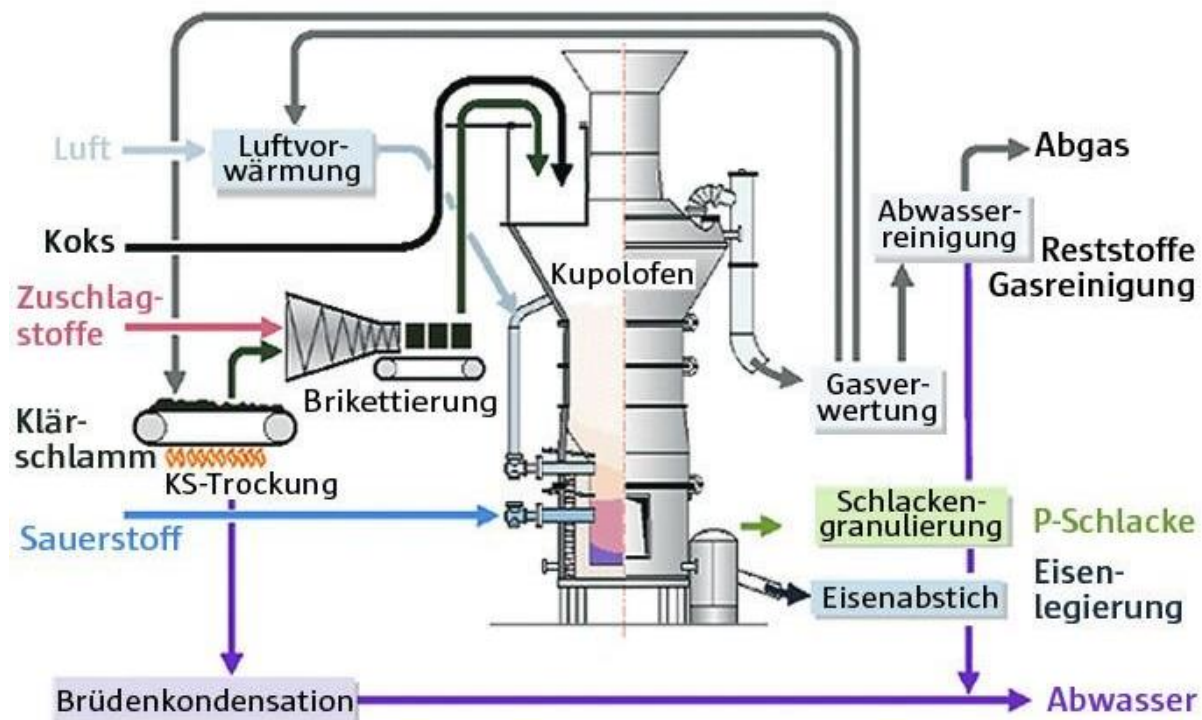


Abbildung 4.10: Mephrec-Verfahren [KRN 2014]

Es bildet sich eine eisen- und eine phosphorreiche Schlacke, die auf Grund ihrer unterschiedlichen Dichte in unterschiedlichen Höhen abgestochen werden können [KRN-Mephrec 2016a]. Die Schwermetalle verdampfen teilweise und können als Staub mit einem Filter dem Gasstrom entnommen werden. Ein anderer Teil der Schwermetalle verbleibt in der eisenhaltigen Schlacke. Der Mephrec-Prozess ist eine Kombination aus thermochemischer Konversion und Phosphorrückgewinnung [KRN 2014, EUWID 9.2016].

### Nährstoffrückgewinnung

Eine separate Aufarbeitung der phosphorreichen Schlacke zur Rückholung der Nährstoffe ist nicht vorgesehen. Vielmehr soll die Schlacke direkt als Dünger eingesetzt werden können.

### Produkte und Reststoffe

Die phosphorreiche Schlacke wurde nach Untersuchungen der Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft (TLL) als Ausgangsstoff für mineralische Phosphordünger anerkannt [KRN 2014]. Sie ist frei von Schwermetallen und bietet eine hohe Pflanzenverfügbarkeit [EUWID 9.2016, Reinmöller 2016].

Vom Klärschlamm bleiben weniger als 5 % nicht verwertbare Reststoffe als Staub übrig. Nach Verwertungstechnologien wird geforscht [EUWID 9.2016].

### Anlagenbeispiele

Im Rahmen des KRN-Mephrec-Projekts (KRN: Klärschlammverwertung Region Nürnberg) ging in Nürnberg im Juli 2016 eine Versuchsanlage in Betrieb. Diese kann etwa 700 kg/h Klärschlamm verarbeiten, was in etwa 1/5 einer großtechnischen Anlage bedeutet [KRN 2014, EUWID 31.2016]. Im November 2016 wurde erstmals in der Anlage Klärschlamm geschmolzen [EUWID 49.2016].



**Abbildung 4.11:** Fotos von Aufbau und fertiggestellter Mephrec-Anlage in Nürnberg [KRN-Mephrec 2016b]

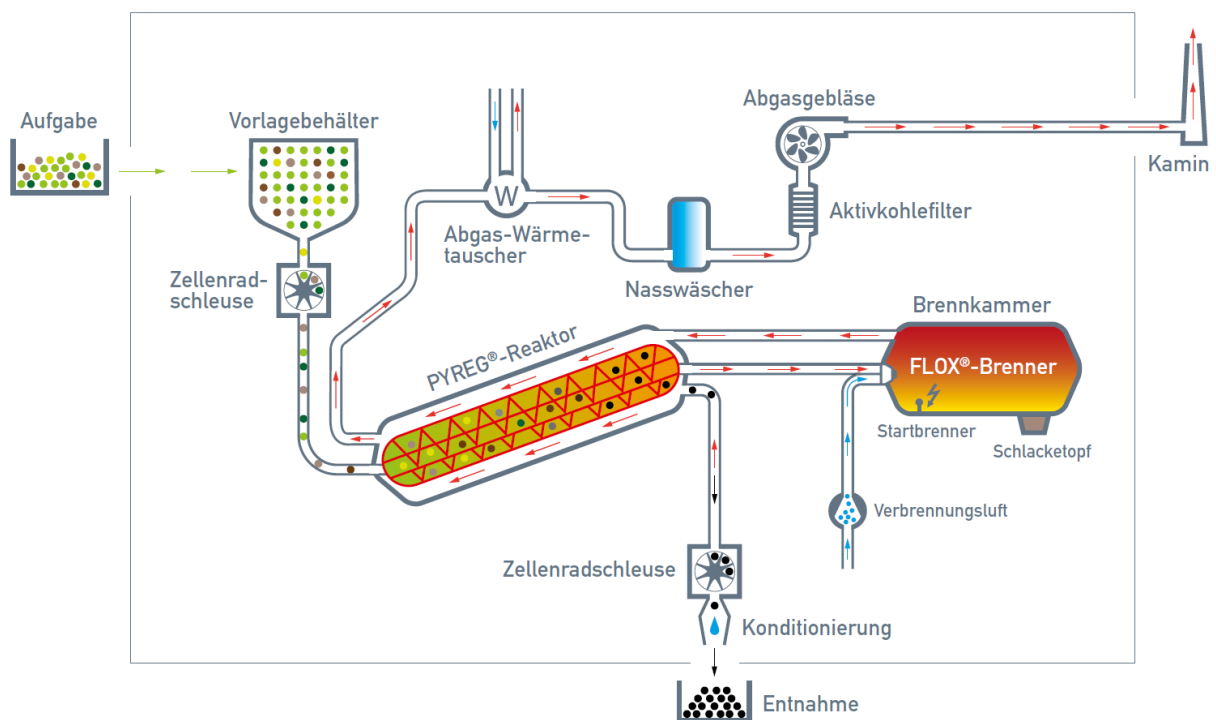


## 4.7.2 Pyreg

### Verfahrensbeschreibung

Beim Pyreg-Verfahren findet eine thermochemische Zersetzung des Klärschlammes statt. Das Verfahren ähnelt einem Pyrolyse-Prozess mit anschließender Verbrennung der entstehenden Gase in einem separaten Verbrennungsraum. Vor der Verbrennung wird der erzeugte Feststoff ausgeschleust. Inwieweit die erste Stufe eine Pyrolyse ist, lässt sich streiten. Von den Verfahrensentwicklern wird dargelegt, dass über den Brennstoffeintrag gezielt Luft mit zugeführt wird und damit keine echte Pyrolyse stattfindet. Auf der anderen Seite weist der Prozess über die externe Beheizung durch die Nutzung der Wärme aus der Verbrennung des in der ersten Stufe erzeugten Gases eine gewisse Nähe zu Pyrolyseprozessen auf.

Im PYREG<sup>®</sup>-Reaktor wird der Klärschlamm bei Temperaturen um 650°C thermisch zersetzt. Der entstehende feste Rückstand (Asche, Koks oder Mineralgut) wird aus dem ersten Reaktor entnommen. Das erzeugte Gas wird einer nachgeschalteten Brennkammer zugeführt. Mit einem FLOX<sup>®</sup>-Brenner (flammenlose Oxidation) wird das Gas stickoxidarm verbrannt und stellt die im PYREG<sup>®</sup>-Reaktor benötigte Wärme zur Verfügung, siehe **Abbildung 4.12**.



**Abbildung 4.12:** Pyreg-Fließbild [Linz-Unkel 2016]

Überschüssige Wärme kann für die erforderliche Trocknung des Klärschlammes genutzt werden.

## Nährstoffrückgewinnung

Pyreg zielt auf die direkte Nutzung des produzierten Mineralgutes. Eine separate Nährstoffrückgewinnung aus dem Mineralgut wird nicht vorgesehen. Derzeit laufen Untersuchungen, inwieweit sich das Pyreg-Mineralgut in die Düngemittelverordnung einordnen lässt. Die Zulassung als Dünger fehlte zumindest bis Ende 2016. Schwermetall-Grenzwerte werden nur eingehalten können, wenn von vornherein schwermetallarme Schlämme verwendet werden.

## Produkte und Reststoffe

Als Produkt fällt das Mineralgut an, welches direkt als Dünger verwendet werden kann. Verfahrensbedingt fallen bei der thermochemischen Umsetzung des Klärschlammes im Pyreg-Reaktor keine weiteren Reststoffe an. Einzig bei der Gasreinigung werden Reststoffe erzeugt. Inwieweit die Entsorgung dieser aufwändiger als bei einer herkömmlichen Verbrennungsanlage ist, muss sich im Betrieb zeigen.

## Anlagenbeispiele

Auf der *Kläranlage Linz-Unkel* befindet sich seit September 2015 eine Pyreg-Anlage im Probebetrieb [EUWID 37.2015]. Aus etwa 700 t<sub>TS</sub>/a ausgefaultem Klärschlamm können etwa 400 t/a phosphorreiche Asche erzeugt werden. Diese Asche soll direkt in der Düngemittelindustrie zu verwenden sein [Pyreg 2015].



**Abbildung 4.13:** Foto des Pyreg-Moduls auf der Kläranlage Linz-Unkel [Linz-Unkel 2016]

Beim Entsorgungsverband Saar (EVS) wurde 2015 auf der *Kläranlage Homburg/Saar* mit dem Bau einer Pyreg-Mineralisierungsanlage begonnen [EVS 2015]. Im April 2016 startete der Probebetrieb [EVS 2016, EUWID 20.2016]. Nach [Thiel-Klatt 2015] sollen zwei Pyreg-Module für zusammen 2.400 t<sub>TS</sub>/a Klärschlamm-Durchsatz installiert werden. Errichtet wurde zunächst ein Modul mit einer thermischen Leistung von 500 kW. Für den mineralisierten Klärschlamm gibt es Interesse von Landwirten als auch aus der Düngemittelindustrie. Die derzeit noch fehlende Zulassung des Mineralguts als Düngemittel verhindert derzeit diesen Verwertungsweg. Beim Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft wurde ein Antrag auf Zulassung als neuer Düngemitteltyp gestellt [Vollerthun 2016].

Eine dritte Anlage ist an der *Kläranlage Emmerich/Rhein* geplant. Die GELSENWASSER AG beabsichtigt, hier eine Pyreg-Anlage zu errichten [GELSENWASSER 2016, ZfK 2016]. Aufgebaut werden sollen 2 Pyreg-Module mit einer Kapazität von zusammen etwa 2.000 t<sub>TS</sub>/a. Der Baubeginn ist für Anfang 2017 und die Inbetriebnahme für Mitte 2017 geplant. Das Mineralgut ist nach derzeitigem Stand nach Auskunft der GELSENWASSER AG noch nicht als Düngemittel verwendbar und wird zunächst thermisch entsorgt werden. Beantragt ist die Aufnahme des Mineralguts in die Typenliste der Düngemittelverordnung [Bunthoff 2016].

## 5 Thermochemische Konversionsverfahren für Klärschlämme

### 5.1 Hydrothermale Carbonisierung – HTC

#### 5.1.1 Verfahrensbeschreibung

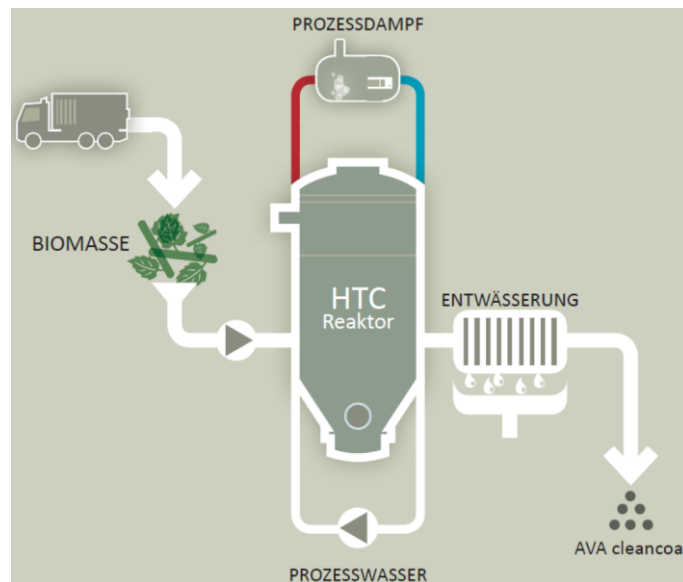
Mittels erhöhtem Druck (z. B. 20 bar) und Temperaturen um 200°C wird in wässriger Suspension bei der Hydrothermalen Carbonisierung (HTC) der Inkohlungsprozess von Biomassen drastisch beschleunigt. Bei zeitlich kurzen Prozessen entstehen torfähnliche Produkte. Bei längeren Verweilzeiten (bis etwa 12 Stunden) kann die Inkohlung des Einsatzstoffes zu einem braunkohleartigen Stoff führen. Bei diesem Prozess finden eine Dehydratation der organischen Verbindungen sowie eine Polymerisation von gebildeten Zwischenprodukten statt. Der Nachweis der grundsätzlichen Machbarkeit dieses Verfahrens wurde für unterschiedlichste Biomassen und Klärschlamm in einer Vielzahl von Untersuchungen, auch im technischen Maßstab, nachgewiesen.

Durch die HTC-Behandlung von Klärschlamm wird die mechanische Entwässerbarkeit verbessert. Es werden in Kammerfilterpressen TS-Gehalte von bis zu 70 % erreicht. Damit verringert sich die zu entsorgende Menge an Schlamm. Die HTC führt prozessbedingt zu einer deutlichen Erhöhung des spezifischen Heizwertes, da die Brennwert-Fracht in den Kohlen aufkonzentriert wird. Im Endeffekt erhöht sich dadurch die Transportwürdigkeit. Je nach eingesetzter Art des Schlammes liegt der Heizwert der erzeugten HTC-Kohlen zwischen 11 MJ/kg beim Einsatz von Faulschlamm und bis zu 20 MJ/kg, wenn Frischschlamm eingesetzt wird. Beim HTC-Prozess entsteht aber auch ein mit organischen Stoffen hochbelastetes Abwasser, welches auch nach anaerober Behandlung in der Schlammfäulung durch enthaltene schwer abbaubare (refraktäre) Substanzen die Rückbelastung einer Kläranlage signifikant erhöhen kann. Vor der Einleitung des Prozesswassers in einen Kläranlagenzulauf kann eine aufwändige und mehrstufige Aufbereitung erforderlich sein. Diese „Achillesferse“ ist den HTC-Entwicklern durchaus bewusst und es konnten durch Prozessoptimierungen und geänderte Fahrweisen weniger stark belastete Prozesswasser generiert werden [AVA-CO2 2013, Kläusli 2014].

HTC-Kohlen können sowohl stofflich als auch energetisch genutzt werden. In Kraftwerken kann wegen der Ähnlichkeit zumindest teilweise fossile Kohle substituiert werden. In Zementwerken dient der hohe Anorganik-Anteil als Klinkerersatz. Über den brennbaren Anteil kann Kohle ersetzt werden. Klärschlamm-HTC-Kohlen lassen sich auch als Basis für die Herstellung von Aktivkohle nutzen, wie sie beispielsweise in Kläranlagen zur Spurenstoffentfernung genutzt wird.

Ob sich eine HTC-Anlage aus energetischer und wirtschaftlicher Sicht lohnt, hängt wesentlich von den Faktoren Verfügbarkeit von lokaler Abwärme für den Betrieb des HTC-Prozesses, Höhe der Kläranlagen-Rückbelastung sowie dem Verwertungskonzept (thermische Verwertung oder stoffliche Verwertung als Düngemittel) der erzeugten HTC-Kohle ab [Büchler 2012, Kläusli 2014, Remy 2015, Kläusli 2016].

Technische Demonstrationsanlagen zur hydrothermalen Carbonisierung von Klärschlamm befinden sich derzeit noch im Aufbau bzw. der Erprobungsphase. Das Schweizer Unternehmen AVA-CO<sub>2</sub> betreibt seit Ende 2010 eine Pilotanlage in Karlsruhe, die in 2016 im Rahmen eines Forschungsprojektes um eine technische Anlage zur Phosphorrückgewinnung aus Bio-kohlen erweitert wurde (AVA cleanphos-Verfahren, DBU-AZ 32958/01). Das HTC-Verfahren wird als Batch-Prozess mit mehreren Einzelreaktoren gefahren (vgl. **Abbildung 5.1**).



**Abbildung 5.1:** Prinzipschema einer HTC-Anlage [AVA-CO<sub>2</sub> 2016]

Auf der Zentralkläranlage Kaiserslautern betrieb die TerraNova Energy GmbH von 2010 bis 2012 einen kontinuierlichen HTC-Prozess. Die erste kommerzielle Großanlage ist Ende 2016 in Jining (China) in Betrieb genommen worden (Foto dieser Anlage in **Abbildung 5.3**) [EUWID 4.2017].

Beide Verfahrensanbieter stellen als besondere Vorteile ihrer HTC-Verfahren eine energetisch günstigere Mengenreduktion des zu entsorgenden Klärschlammes gegenüber der thermischen Trocknung sowie die Möglichkeit einer Phosphor-Rückgewinnung von über 50% bzw. einer Reduzierung des P-Gehalts auf unter 2% heraus. Damit könnten die zukünftigen rechtlichen Vorgaben bezüglich der Phosphorrückgewinnung eingehalten werden und eine Mitverbrennung der HTC-Kohlen weiterhin möglich sein.

### 5.1.2 Nährstoffrückgewinnung

Mineralische Nährstoffe bleiben beim HTC-Prozess im Feststoff. Die Rückgewinnung solcher Stoffe muss also hier ansetzen. Da Schwermetalle ebenfalls in der Kohle zu finden sind, muss vor einer direkten Nutzung als Dünger gegebenenfalls eine Aufbereitung stattfinden. Stickstoff ist im Prozesswasser zu finden und kann durch Strippung herausgelöst werden.

Beim AVA cleanphos- und TerraNova Ultra-Verfahren kommen Säuren direkt nach der oder in der HTC-Stufe zum Einsatz, wobei hiermit die Herauslösung des Phosphors aus dem Feststoff erreicht wird.

### 5.1.3 Erweiterte HTC-Verfahren

Beide oben angeführten Verfahren werden auch mit einem integrierten Phosphor-Recycling angeboten. Der Phosphor wird bei den AVA cleanphos und TerraNova® Ultra genannten Verfahren mit Hilfe von Säuren aus dem Klärschlamm bzw. den Klärschlamm-HTC-Kohlen gelöst.

#### AVA cleanphos-Verfahren

Das AVA cleanphos-Verfahren setzt auf die Rückgewinnung des Phosphors aus der erzeugten Klärschlamm-HTC-Kohle. Aus der entwässerten HTC-Kohle wird mittels sauren Aufschluss der Phosphor in die flüssige Phase überführt. Es folgt eine Feststoff-Flüssigphasen-Trennung in Filterpressen. Über 90 % des Phosphors befinden sich nun in der flüssigen Phase. Durch Zugabe von Calciumhydroxid kann Calciumphosphat ausgefällt werden. Zur Phosphorsäure-Herstellung werden in einem Membranfilter Aluminium- und Eisen-Sulfat aus der Flüssigphase getrennt. Diese können als Fällmittel auf der Kläranlage eingesetzt werden. Die noch verdünnte Phosphorsäure kann abschließend noch aufkonzentriert werden. Als drittes Produkt ist über eine alternative Fällung die Produktion von Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) möglich, siehe **Abbildung 5.2**.

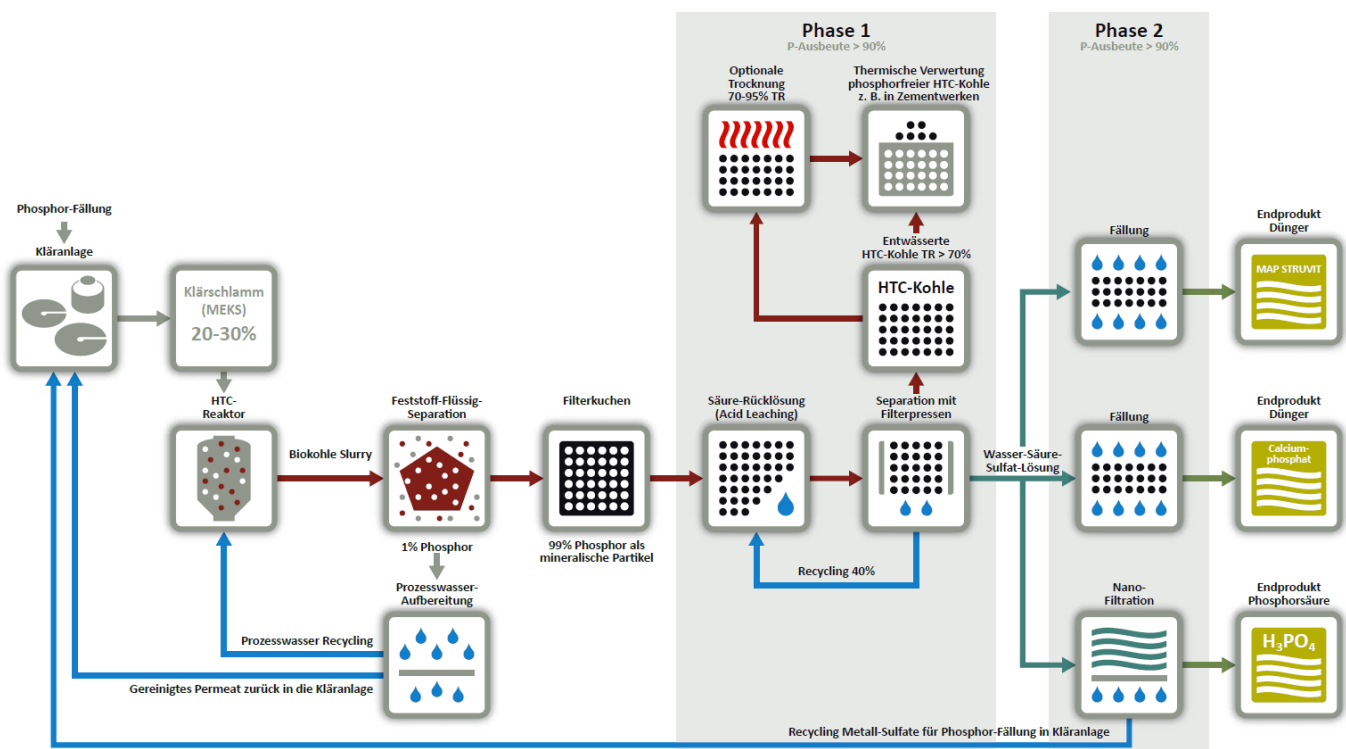


Abbildung 5.2: AVA cleanphos-Verfahren [Kläusli 2016]

Schwermetalle bleiben nach Herstellerangaben zu einem überwiegenden Teil am Feststoff und gehen somit kaum in die Flüssigphase. Die Rückgewinnungsraten für Phosphor liegen bei



hohen 80 % [Kläusli 2016, Montag et al. 2016, Pinnekamp et al. 2016]. Im Juli 2016 wurde in Karlsruhe eine Pilotanlage in Betrieb genommen [EUWID 29.2016, WuA 7/8 I 2016]. Sie ist für den Batch-Betrieb ausgelegt

Inzwischen wurden die HTC-Aktivitäten von AVA-CO2 an die Investorengesellschaft International Power Invest AG verkauft. Die Karlsruher Demonstrationsanlage geht damit an die Investorengesellschaft über [EUWID NE 2017, EUWID 4.2017].

### TerraNova® Ultra-Verfahren

Beim TerraNova® Ultra-Prozess wird entwässertes Klärschlamm zusammen mit Schwefelsäure in den HTC-Reaktor gegeben. Nach der Wärmerückgewinnung wird mittels Schwefel- und Zitronensäure der pH-Wert zur Rücklösung des Phosphors eingestellt. In einer Kammerfilterpresse wird die um Phosphor abgereicherte Klärschlamm-HTC-Kohle auf einen TS-Gehalt von bis zu 65 % entwässert. Die flüssige Phase weist einen Phosphor-Gehalt von etwa 3,5 g/l auf. Ein verwertbares Phosphorprodukt erhält man schließlich durch eine MAP-Kristallisation oder Calciumfällung mit der Bildung von Calciumphosphat [Montag 2016].

In den Jahren 2010 bis 2012 wurde auf der Zentralkläranlage Kaiserslautern eine Pilotanlage betrieben. Seit Dezember 2016 läuft in Jining/China die erste kommerzielle Großanlage nach dem TerraNova® Ultra-Verfahren (**Abbildung 5.3**) [EUWID 4.2017].



**Abbildung 5.3:** TerraNova® Ultra-Anlage in Jining, China [Holinger 2017]

## 5.2 Pyrolyse

### 5.2.1 Verfahrensbeschreibung

Die Pyrolyse ist ein Prozess, bei dem allein durch Temperatureinwirkung die Zersetzung des Einsatzstoffes eingeleitet wird. Der Prozess läuft unter Sauerstoffabschluss ab. Als Produkte entstehen Gas, Koks und Kondensat. Die Produktverteilung kann je nach Einsatzstoff, Verweilzeit und Reaktortemperatur begrenzt eingestellt werden. Typische Pyrolysetemperaturen liegen bei etwa 500 bis 900°C. Je nach Einsatzstoff, Verweilzeit und Temperatur erhält man bei der Pyrolyse ein Spektrum an festen, flüssigen und gasförmigen Produkten. Die festen Rückstände sind der Pyrolysekoks, in dem sich Asche und Kohlenstoff befinden. Das flüssige Reaktionsprodukt besteht aus einer wässrigen und einer öligen Phase. Das Pyrolysegas besteht ähnlich wie bei der Vergasung hauptsächlich aus Kohlenmonoxid (CO), Wasserstoff (H<sub>2</sub>), Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Methan (CH<sub>4</sub>) und ist demnach brennbar. Durch Verbrennung dieses Gases kann der Pyrolyseprozess beheizt werden. Je nach Betriebsweise und Prozessauslegung kann mit der Abwärme aus der Verbrennung des Pyrolysegases der Schlamm getrocknet werden. Die mineralischen Nährstoffe wie Phosphor und Kalium verbleiben im festen Rückstand, also im Pyrolysekoks. Eine Rückgewinnung oder die Nutzung muss also hier erfolgen.

Zu nennende Pyrolyse-Verfahren für Klärschlamm laufen unter dem Begriff STYX-Reaktor und der Pyrobuster der Firma Eisenmann.

### 5.2.2 Nährstoffrückgewinnung

Mineralische Nährstoffe wie beispielsweise Kalium, Phosphor und Natrium sind nach dem Durchlaufen des Pyrolyse-Prozesses im Koks zu finden. Ein Abdampfen von Schwermetallen ist auf Grund der üblicherweise nicht allzu hohen Temperaturen von unter 900°C nicht zu erwarten. Entsprechend werden diese ebenfalls im Koks zu finden sein. Je nach Qualität des eingesetzten Klärschlammes wird vor einer direkten Nutzung des Kokes als Dünger eine Schwermetallabreicherung durchgeführt werden müssen.

Durch die vorherrschenden reduzierenden Bedingungen verlässt der über den Einsatzstoff eingebrachte Stickstoff gasförmig als Ammoniak (NH<sub>3</sub>) oder als Nitrat im Koks gebunden den Pyrolysevorgang.

### 5.2.3 Anlagenbeispiele

#### Pyrobustor - Firma Eisenmann

Der Pyrobustor wurde von der Firma Eisenmann für die dezentrale thermische Klärschlammverwertung entwickelt. Es handelt sich um einen zweistufigen Prozess, der in einem Drehrohrofen stattfindet. In einer ersten Stufe wird auf mindestens 90 % TS-Gehalt getrockneter Klärschlamm pyrolysiert und der entstehende Koks der Verbrennung in der zweiten Stufe zugeführt. Durch die Verbrennung des Klärschlamm-Kokes wird die für den Pyrolysevorgang benötigte Wärme bereitgestellt. Das in der ersten Stufe bei der Pyrolyse anfallende Pyrolysegas kann einer separaten Verwendung zugeführt werden (**Abbildung 5.4**).



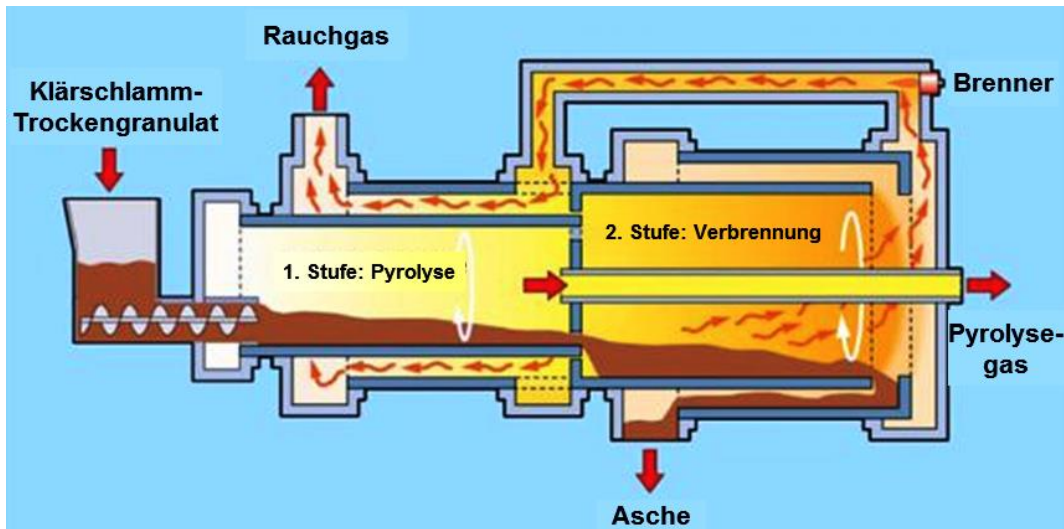


Abbildung 5.4: Eisenmann Pyrobustor [Eisenmann 2016]

In einem Gesamtkonzept mit der Nutzung des Pyrolysegases und der Abwärme des Rauchgases wird das Pyrolysegas einer weiteren Brennkammer zugeführt. Zusammen mit dem noch heißen Rauchgas aus der Verbrennung des Pyrolyse-Kokes in der ersten Stufe kann in einem Abhitzekeessel Dampf erzeugt werden, siehe **Abbildung 5.5** [Eisenmann 2016].

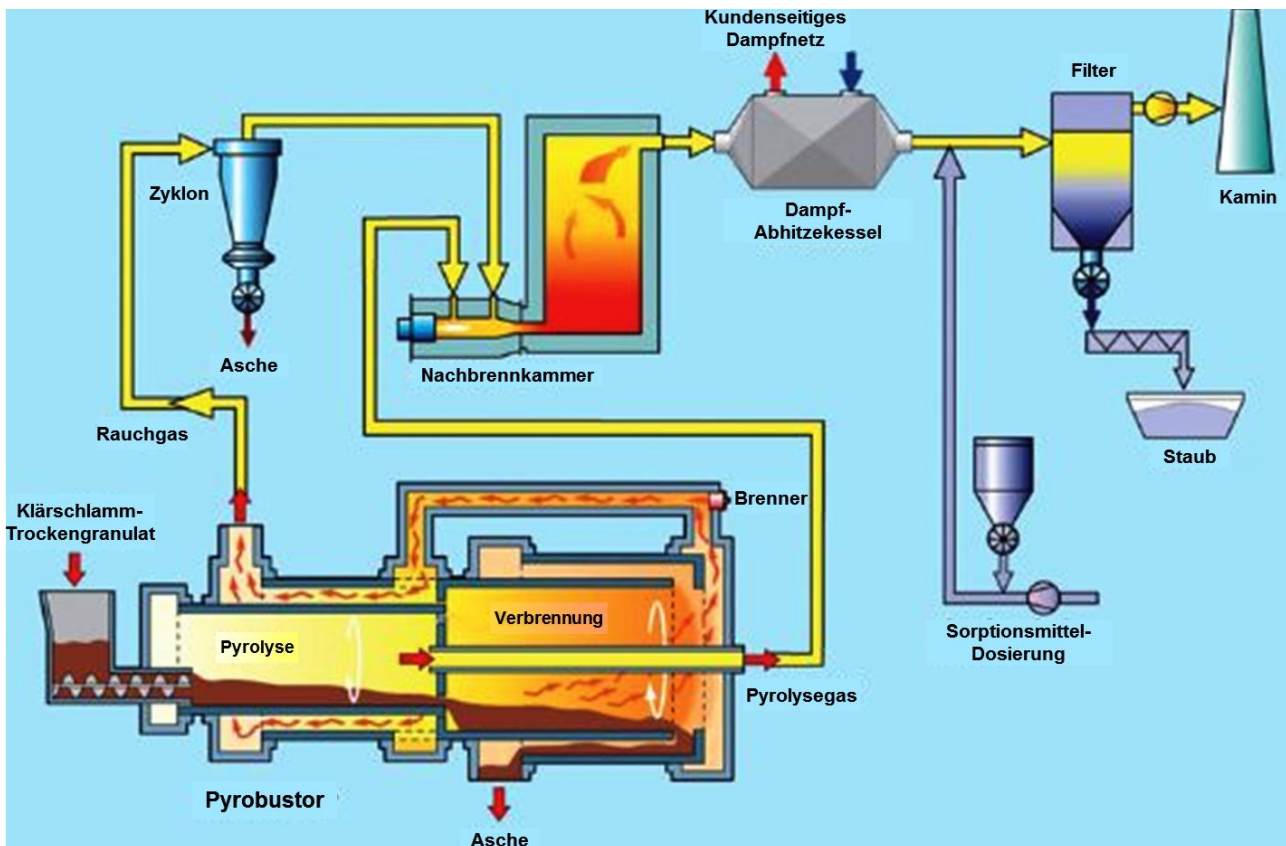


Abbildung 5.5: Eisenmann Pyrobustor Gesamtkonzept mit Abwärmenutzung [Eisenmann 2016]

Die Verbrennung des Pyrolysekokes gewährleistet die Deponierbarkeit des festen Rückstandes. Auf Grund des hohen Kohlenstoffgehalts ist dies bei typischen Pyrolysekokes nicht möglich. Der Pyrobustor ist nach Hersteller-Angaben als dezentrale Lösung für kleine bis mittlere Abwasseraufbereitungsanlagen gedacht. Als maximaler Durchsatz wird ein Massenstrom von 1.000 kg/h angegeben. Unter der Berücksichtigung einer Restfeuchte von 10 % und einer Anlagenverfügbarkeit von etwa 7.800 h/a ist ein Klärschlamm-Durchsatz von etwa 7.000 t<sub>TS</sub>/a denkbar. Nach unten wird die Grenze bei etwa 2.000 t<sub>TS</sub>/a (300 kg/h, 10 % Restfeuchte) gesehen [Börgardts 2016].

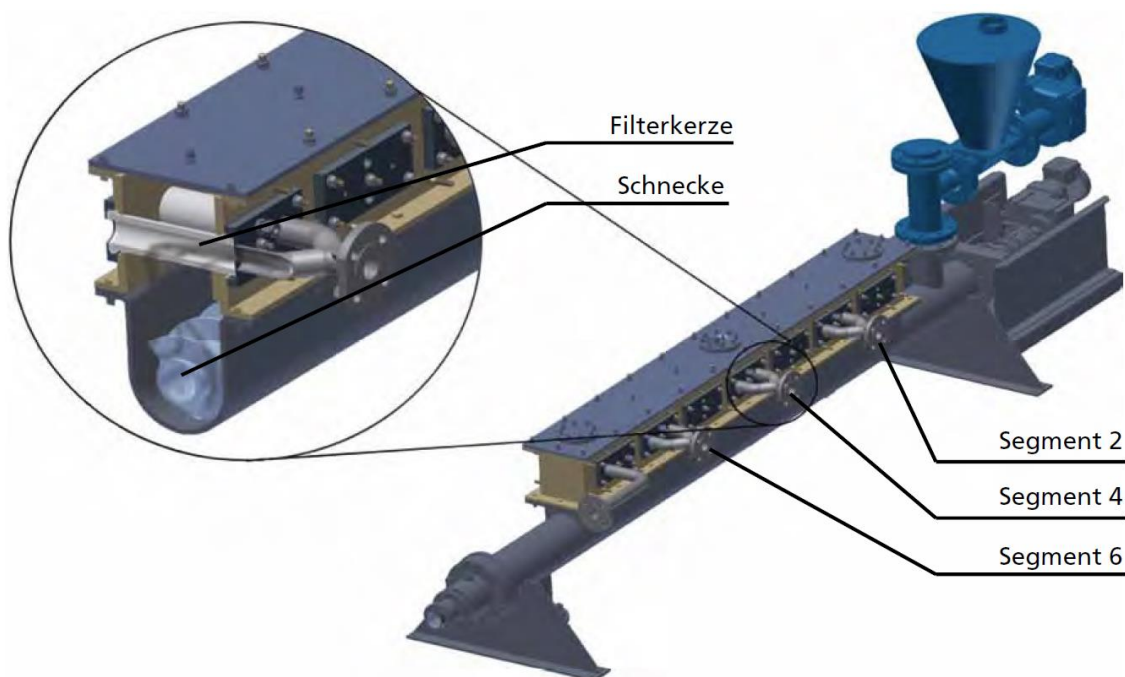
Auf der Abwasserreinigungsanlage (ARA) Tobl in St. Lorenzen (Italien/Südtirol) wurde 2005 ein Pyrobustor mit einer Verwertungskapazität von etwa 3.500 t<sub>TS</sub>/a installiert.

In Dinkelsbühl (Bayern) existierte zwischen 2008 und 2011 eine Anlage für einen Durchsatz von etwa 5.000 t<sub>TS</sub>/a. Für ein benachbartes Biomasseheizkraftwerk wurde mit der Abwärme Dampf bereitgestellt. Das Konzept wurde als „Crailsheimer Modell“ bekannt [Neumann 2011, KS-MV 2016].

### **STYX-Reaktor (KIT)**

Der STYX-Reaktor zielt wie die anderen hier aufgeführten Pyrolyse-Verfahren (Pyreg und Pyrobustor) auf die dezentrale thermische Klärschlammverwertung. Hintergrund ist, dass es in ländlichen Regionen Deutschlands viele Kläranlagen mit einem Klärschlammaufkommen bis 1.000 t<sub>TS</sub>/a gibt, für die eine eigene Mono-Klärschlammverbrennungsanlage auf Grund der geringen Ausbaugröße nicht in Betracht kommt. Der Transport zu großen zentralen Klärschlammbehandlungsanlagen ist jedoch mit hohem Transportaufwand verbunden.

Für biogene Einsatzstoffe wurde am Karlsruher Institut für Technologie ein Schneckenreaktor mit integrierter Heißgasfiltration entwickelt. Mit Klärschlamm fanden Versuche bei verschiedenen Reaktionstemperaturen zwischen 350 und 500°C an einer Technikumsanlage statt [Morgano et al. 2017].



**Abbildung 5.6:** STYX Pyrolysereaktor des KIT [Morgano et al. 2015]

Es existiert keine kommerzielle Anlage nach dem STYX-Prinzip. Beim KIT liefen lediglich Versuche an einer Technikumsanlage. Aus den Versuchsergebnissen wurden Ideen für ein Klärschlammverwertungskonzept entwickelt.

## 5.3 Vergasung

### 5.3.1 Verfahrensbeschreibung

Bei der Vergasung wird unter Sauerstoffmangel der Einsatzstoff thermisch umgesetzt. Vorrangiges Ziel ist die Erzeugung eines möglichst heizwertreichen Gases, das im Wesentlichen aus Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ), Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und Methan ( $\text{CH}_4$ ) besteht. Die für die Reaktion erforderlichen Temperaturen (ca.  $700 - 900^\circ\text{C}$ ) werden durch eine Teilverbrennung des Einsatzstoffes gewonnen. Daraus resultiert der im Vergleich zur Pyrolyse erhöhte Kohlendioxid-Gehalt. Das Produktgas steht unterschiedlichen Verwendungen zur Verfügung. Von einfachen Brennersystemen, über die Nutzung in Blockheizkraftwerken zum Antrieb von Gasmotoren oder Gasturbinen (energetische Nutzung) bis hin zu chemischen Synthesen (z. B. Fischer-Tropsch-Synthese zur Kraftstoffproduktion als stoffliche Nutzung) wurden Konzepte entwickelt und umgesetzt. Generell sind viele Brennstoffe denkbar. Die Kohlevergasung zur Kraftstoffsynthese wird großtechnisch in Südafrika praktiziert. Die Biomassevergasung dient überwiegend der Wärme- und Stromproduktion mittels Blockheizkraftwerk. Eine solche kommerzielle Anlage befindet sich beispielsweise als Holzvergaser im Österreichischen Güssing. Die Vergasung von Klärschlamm wird ebenfalls als Ziel die Nutzung des Gases in einem Blockheizkraftwerk haben. Je nach Einsatzstoff, Verfahrensführung und Gasnutzung ist eine mehr oder weniger aufwändige Gasreinigung erforderlich. Als Reststoffe fallen Asche aus dem Brennstoff sowie Kondensat beim Herunterkühlen des Gases an. Die Entfernung des Kondensats kann sich umständlich erweisen, da im Regelfall durch die unvollständige Verbrennung neben Wasser auch mit dem Anfall von klebrigen teerartigen Kohlenwasserstoffen zu rechnen ist. Für die Aufbereitung des Gases sind eine Entstaubung und eine Entfernung der Kondensate (Teer und Wasser) vorzusehen. Bei der Verwendung in chemischen Synthesen ist zusätzlich eine Feinreinigung des Gases erforderlich. Zur Schonung der eingesetzten Katalysatoren müssen gasförmige Schwefelverbindungen (vor allem  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{COS}$ ) und Stickstoffverbindungen ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ) dem Gas entnommen werden. Als Reststoffe fallen bei der Vergasung Aschen an. In den Aschen sind die mineralischen Nährstoffe wie Phosphor und Kalium gebunden. Die Rückgewinnung mineralischer Nährstoffe muss demnach den Aschestrom betrachten. Der mit dem Brennstoff zugeführte Stickstoff ist als Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) im Gas zu finden. Mit einfachen Wasserwäschern ist er jedoch sehr gut einzufangen (eigene Versuche in **Kapitel 9** „Rückholung von Stickstoff aus Waschwasser“).

Für die Vergasung sind verschiedene verfahrenstechnische Prozesse anwendbar. Von Festbettreaktoren über stationäre und zirkulierende Wirbelschichten bis zum Flugstromreaktor sind alle Verfahren möglich. Sie unterscheiden sich jedoch nach Brennstoffkapazitäten. Festbettvergaser sind bei eher kleineren Leistungen üblich, Flugstrom-Reaktoren bei eher größeren. Für die Klärschlamm-Vergasung zeichnet sich ein Trend hin zu Wirbelschichten ab.

Als spezielle Entwicklungen für die thermische Klärschlammbehandlung mittels Vergasungsverfahren sind das SynGas-Verfahren der Firma Sülzle-Kopf sowie der Klärschlamm-Reformer der Firma Thermo-Systems zu nennen.



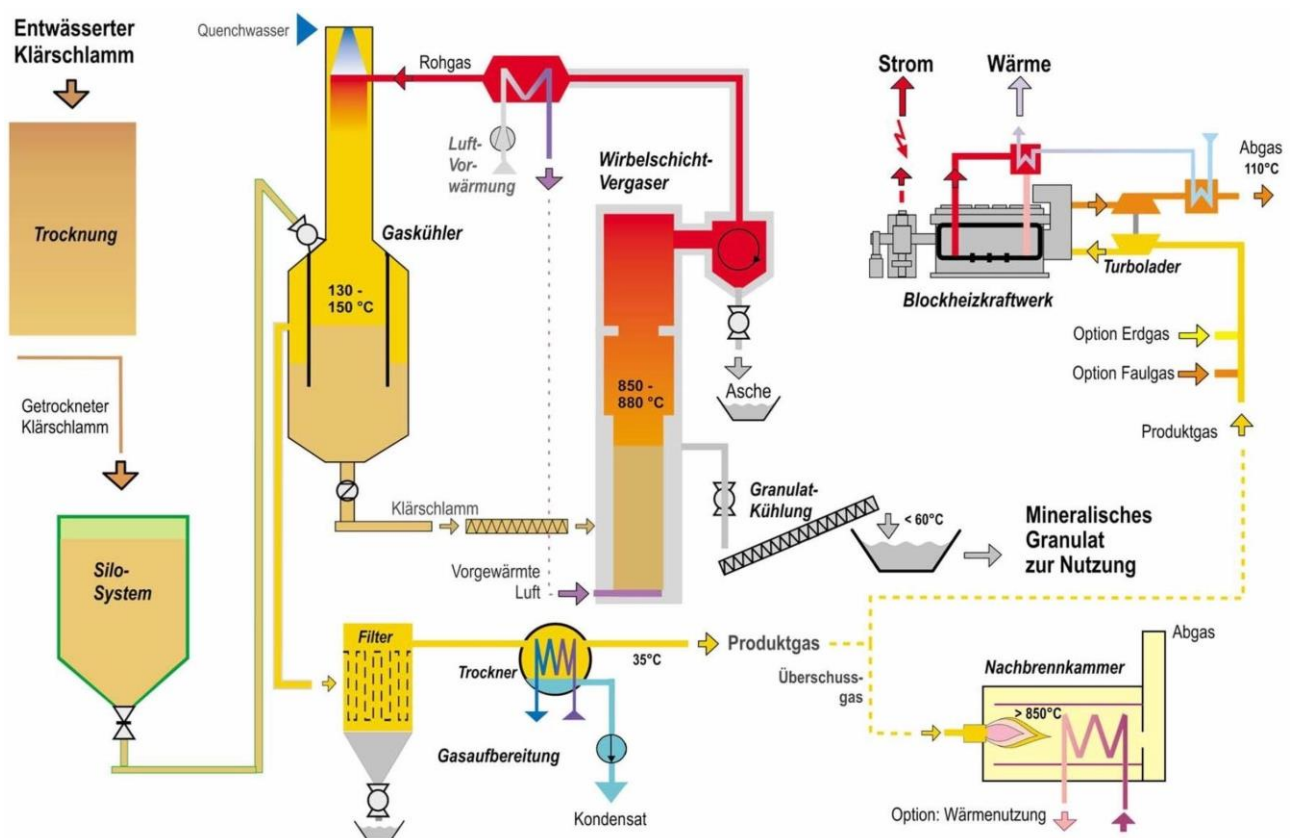
### 5.3.2 Nährstoffrückgewinnung

Die aus Düngesicht relevanten Mineralien (Phosphor, Kalium) gelangen in die entstehenden Aschen. Die Nährstoffnutzung oder -rückgewinnung für diese Stoffe muss also bei der Aschebehandlung oder -nutzung ansetzen. Mit dem Brennstoff eingebrachter Stickstoff gelangt in die Gasphase. Aufgrund des Sauerstoffmangels bildet sich im Gegensatz zu Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) bei der Verbrennung bei der Vergasung Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ). Ammoniak kann mit Wäschern (bspw. Wasserwäscher) aus dem Gas entnommen werden. An der CUTEC-Anlage konnten Abreinigungsleistungen von über 90 % erzielt werden. Mit Luft- und Wärmezufuhr lässt sich Ammoniak aus dem Wasser austreiben und beispielsweise mittels Schwefelsäure unter Bildung von düngetauglichem Ammoniumsulfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) einfangen. In einfachen Laborversuchen konnten Wiederfindungsraten für Stickstoff von über 80 % erreicht werden. Eine Vermischung des Ammoniumsulfats mit phosphor- und kaliumreicher Asche kann zu einem sogenannten PKN-Dünger führen.

### 5.3.3 Anlagenbeispiele

#### SynGas-Verfahren

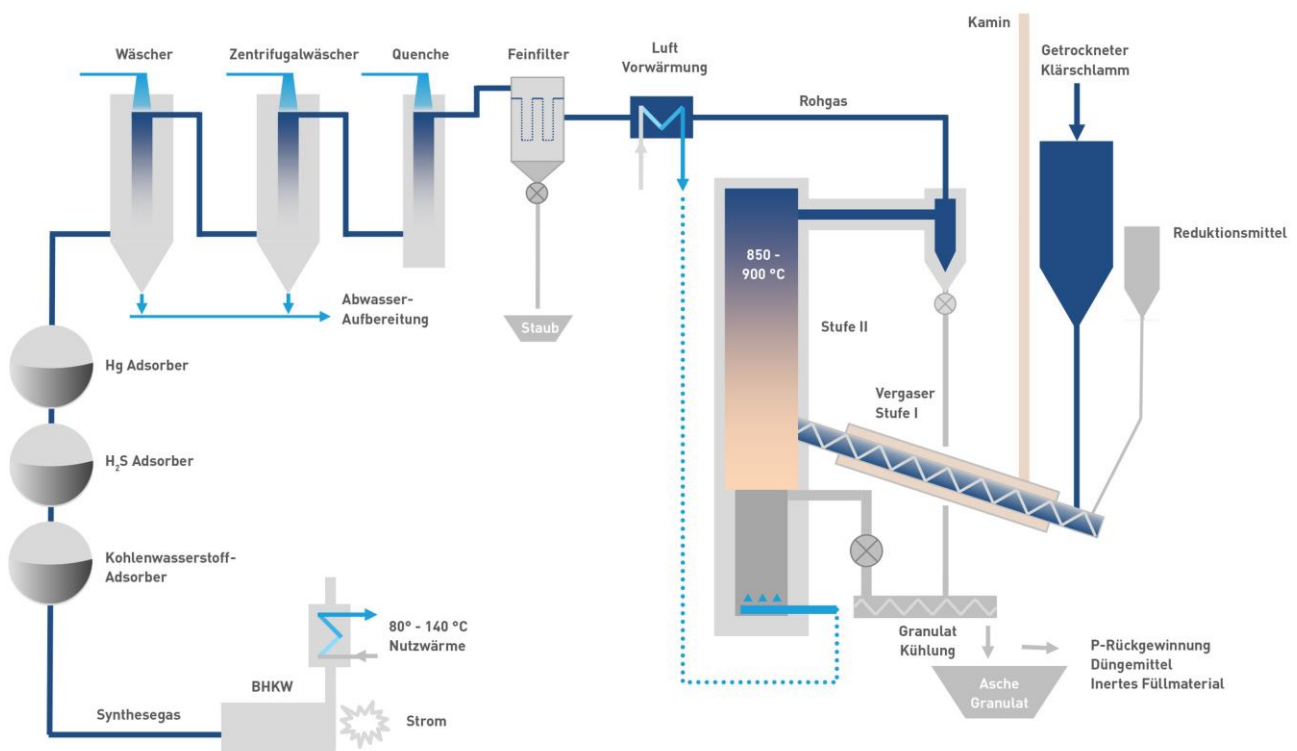
Beim SynGas-Verfahren wird getrockneter Klärschlamm unter Sauerstoffmangel in einer stationären Wirbelschicht bei etwa  $850^\circ\text{C}$  vergast (siehe **Abbildung 5.7**).



**Abbildung 5.7:** Verfahrensschema des SynGas-Verfahrens [Sülzle-Kopf 2015]

In einem Zyklon findet eine erste Entstaubung statt. Die Vergasungsluft wird in einem folgenden Rohgaskühler erwärmt. Mit dann etwa 400°C wird das Synthesegas zunächst gequench und anschließend durch eine Klärschlammsschüttung geleitet. Dabei wird zum einen der Klärschlamm vorgewärmt und zum anderen findet eine Abscheidung von Kondensaten und weiterem Staub statt. Die folgende Gasreinigung findet in nachgeschalteten Filtern, Trocknern und Wäschersystemen statt. Das gereinigte Synthesegas wird zur Verstromung in einem Blockheizkraftwerk oder zur Wärmeenerzeugung in einer Brennkammer genutzt. Der verbleibende Reststoff wird abgekühlt und als rieselfähiges Granulat mit einem Glühverlust < 1% über ein Schneckensystem ausgetragen.

Eine überarbeitete Variante sieht eine zweistufige Vergasung von Klärschlamm vor. Die erste Vergasungsstufe befindet sich in der Zuführschnecke zum eigentlichen Wirbelschicht-Vergaser (**Abbildung 5.8**).



**Abbildung 5.8:** SynGas-Verfahren nach Sülzle-Kopf [Sülzle-Kopf 2016]

Die Gasreinigung findet in einem Zyklon zur Grob-Entstaubung, einem Kerzenfilter zur Fein-Entstaubung und mehreren Wäschen statt. Die letzte Wäsche ist sauer ausgelegt und reinigt Stickstoffverbindungen ab. In drei folgenden Absorbern wird das Gas von Quecksilber (Hg), Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) und unerwünschten Kohlenwasserstoffen entfrachtet [Sülzle-Kopf 2016].

2003 ging eine Pilotanlage nach dem SynGas-Verfahren in Balingen mit einer Kapazität von 1.000 t<sub>TS</sub>/a in Betrieb. 2011 folgte eine weitere Anlage mit einer Kapazität von 5.000 t<sub>TS</sub>/a in

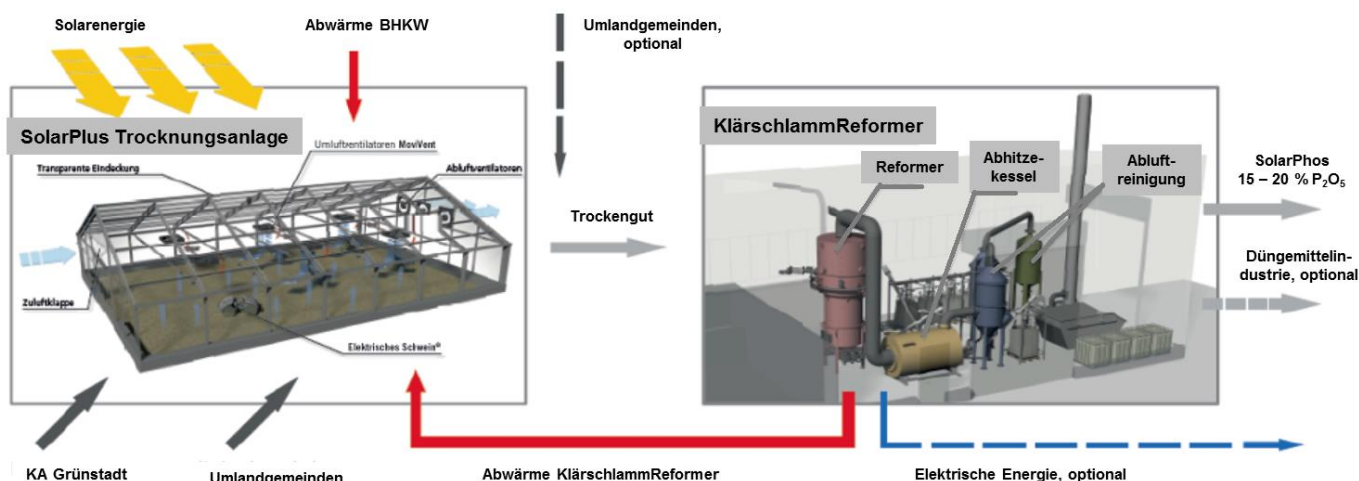


Mannheim [KS-MV 2016, Lehrmann 2013]. Diese Anlage befindet sich jedoch bereits seit über 5 Jahren im Probebetrieb und der Weiterbetrieb dieser Anlage ist nach wie vor fraglich.

Im Rahmen des von der EU geförderten Projektes „SusTreat“ ist die Inbetriebnahme einer weiteren Referenzanlage nach dem SynGas-Verfahren in Koblenz für 2017 geplant.

### KlärschlammReformer

Auf der Kläranlage Grünstadt wurde im November 2014 ein sogenannter KlärschlammReformer der Firma Thermo-System in Betrieb genommen. Nach Angabe des Herstellers werden im Reformierungsprozess die organischen Bestandteile des Schlammes mit Luft und Wasserdampf bei relativ geringen Prozesstemperaturen zu einem brennbaren Schwachgas umgewandelt, welches anschließend optional in einer Brennkammer thermisch verwertet oder auch zur Erzeugung von elektrischer Energie genutzt werden kann. Eine nachgeschaltete mehrstufige Abluftreinigung soll die Grenzwerte nach 17. BImSchV einhalten. Als Rückstände kann je nach Verfahrensführung sowohl ein rein mineralisches Produkt als auch sogenannte Düngekohle erzeugt werden. In Kombination mit einer solarthermischen Trocknung wird das Verfahren auch SolarMining genannt, siehe **Abbildung 5.9** [Bux 2015].



**Abbildung 5.9:** SolarMining-Verfahren mit KlärschlammReformer [Bux 2015]

## 5.4 Verbrennung

### 5.4.1 Verfahrensbeschreibung

Die Verbrennung von Klärschlamm ist ein etabliertes Verfahren. Sowohl die Mit- als auch die Mono-Verbrennung werden praktiziert. In Deutschland existieren über 20 Anlagen zur Mono-Verbrennung, siehe z. B. [UBA 2013]. Die Mitverbrennung ist in verschiedenen Anlagentypen möglich. Neben der Mitverbrennung in Kohlekraftwerken, wobei diese sowohl in Braunkohle- als auch in Steinkohlekraftwerken praktiziert wird, kann Klärschlamm als Zusatzbrennstoff auch in Müllverbrennungsanlagen und Zementwerken zugegeben werden. Die Monoverbrennung findet im überwiegenden Teil in Stationären Wirbelschichten statt. Die Mitverbrennung läuft in den für den Regelbrennstoff typischen Öfen ab. So sind das bei der Mitverbrennung in Müllverbrennungsanlagen Rostsysteme.

### 5.4.2 Mono-Klärschlammverbrennung

Für die ausschließliche Verbrennung von Klärschlamm sind in Deutschland in den 20 kommunalen Mono-Klärschlammverbrennungsanlagen (inklusive der wenigen Pyrolyse- und Vergasungsanlagen) Verbrennungskapazitäten in Höhe von 630.000 t<sub>TS</sub>/a vorhanden, von denen im Jahre 2012 etwa 550.000 t<sub>TS</sub> genutzt wurden [Pinnekamp et al. 2014]. Berücksichtigt werden muss, dass in den kommunalen Anlagen mitunter auch industrielle Schlämme mitverbrannt werden. Die in Deutschlands Monoverbrennungsanlagen verwertete Menge an kommunalen Klärschlamm betrug im Jahr 2014 nach [Destatis 2016] damit nur ca. 430.000 t<sub>TS</sub>. Ergänzend zu den Mono-Klärschlammverbrennungsanlagen für kommunale Schlämme gibt es in Deutschland 6 Anlagen für die Verbrennung von Industrie-Schlämmen. Deren Kapazität liegt bei zusammen etwa 240.000 t<sub>TS</sub>/a [Adam 2013]. Die Kapazitäten der Einzelanlagen liegen zwischen 1.000 t<sub>TS</sub>/a (Balingen, Vergasungsanlage) und 110.000 t<sub>TS</sub>/a (BASF Frankenthal, Wirbelschicht). Unter Berücksichtigung der tatsächlichen Anlagenverfügbarkeiten sind die derzeit installierten Kapazitäten der Monoverbrennungsanlagen weitgehend ausgelastet und ermöglichen nur in geringem Umfang die Aufnahme zusätzlicher Klärschlamm-mengen [Geyer 2013].

Eine Übersicht über die Standorte der Monoverbrennungsanlagen zeigt die **Abbildung 5.10**.

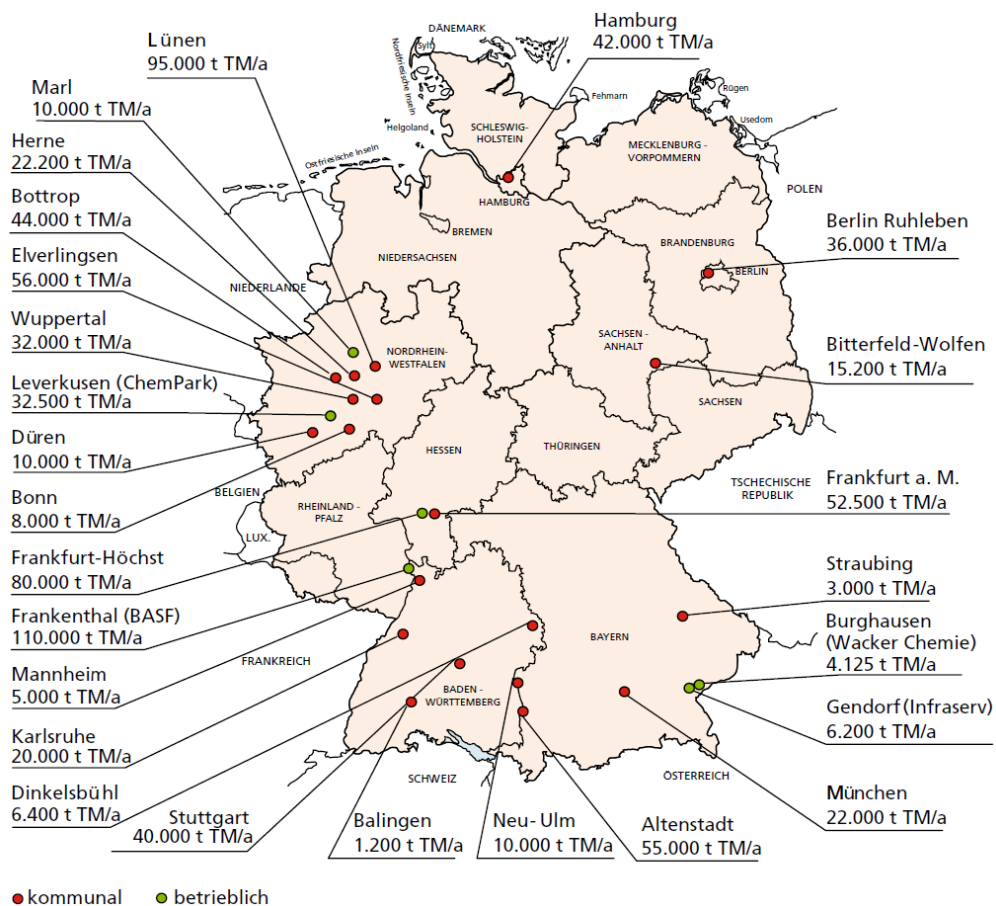


Abbildung 5.10: Monoverbrennungsanlagen für Klärschlämme in Deutschland [Adam 2013]

Die Klärschlammverbrennung erfolgt bei Temperaturen zwischen 850 und 950°C. Während eine Unterschreitung von 850°C zu Geruchsemissionen führen kann, muss bei über 950°C mit einer Versinterung der Asche gerechnet werden, die Betriebsprobleme in verschiedenen Anlagenteilen zur Folge haben kann. In der 17. BImSchV wird für die Verbrennung ein Sauerstoffgehalt von min. 6 Vol-% und eine Nachverbrennung bei mindestens 850°C und einer Mindestverweilzeit von 2 Sekunden in der Nachbrennzone gefordert, um einen weitest gehenden Ausbrand des Klärschlammes und seiner Verbrennungsgase zu gewährleisten.

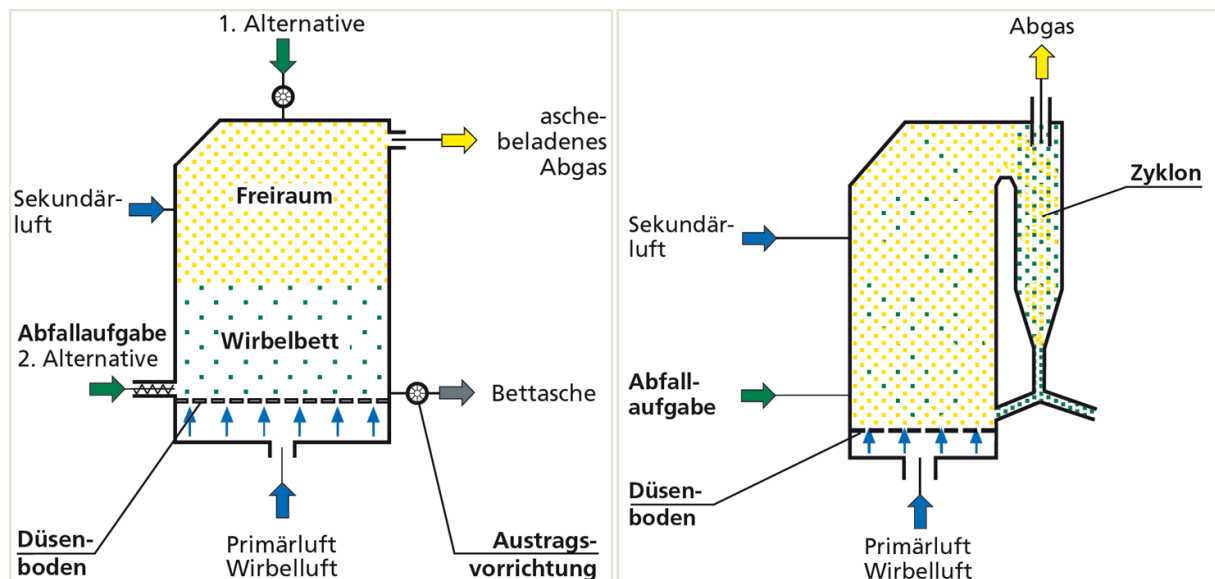
Bei Mono-Klärschlammverbrennungsanlagen handelt es sich im Wesentlichen um Stationäre Wirbelschichten. Die Verbrennungskapazitäten variieren stark. Eine kleine Anlage mit einer Verbrennungskapazität von 2.000 t<sub>TS</sub>/a (7.000 t<sub>KS,entw.</sub>/a) wird aktuell auf der Insel Rügen in Betrieb genommen. Die größte deutsche Mono-Klärschlammverbrennungsanlage für kommunalen Klärschlamm befindet sich in Lünen mit einer Verbrennungskapazität von 95.000 t<sub>TS</sub>/a (235.000 t<sub>KS,entw.</sub>/a).

Kaum verbreitet sind andere Brennraumformen. Rostfeuerungen, wie bei der Müllverbrennung inzwischen üblich, konnten sich nicht durchsetzen. Das gleiche gilt für Etagenöfen. Nur bei Currenta in Leverkusen existiert ein Ofen dieser Bauart. Dort werden Industrieschlämme verbrannt. Ein Sonderfall ist auch der Etagenwirbler, der lediglich in Frankfurt am Main auf der Kläranlage Sindlingen zum Einsatz kommt [UBA 2013, Lehrmann 2013].

Eine selbstgängige Verbrennung von Klärschlamm ist ab einem Heizwert von etwa 4.000 kJ/kg möglich. Bei einem darunter liegenden Wert muss mit Hilfsbrennstoff (z. B. Öl oder Kohle) zugefeuert werden. Der erforderliche Heizwert für eine selbstgängige Verbrennung bedingt jedoch, dass der Klärschlamm auf einen Trockensubstanzgehalt von ca. 50 % getrocknet werden muss. Eine Entwässerung, mit der TS-Gehalte bis etwa 30 % erreicht werden, ist somit nicht ausreichend und die Trocknung (z. B. auf Bandtrocknern) damit obligatorisch. Die Trocknung ist im Regelfall mit Abwärme aus der Klärschlamm-Verbrennung möglich.

### Wirbelschichtfeuerung

Das System der Wirbelschichtfeuerung wird bereits seit über 30 Jahren im großtechnischen Maßstab eingesetzt und gilt allgemein hin als die bisher bewährteste Technologie zur Mono-verbrennung von Klärschlämmen. Es wird zwischen stationärer und zirkulierender Wirbelschichtfeuerung unterschieden (**Abbildung 5.11**), wobei sich bei der Klärschlammverbrennung aufgrund geringerer Bau- und Energiekosten die stationären Wirbelschichten durchgesetzt haben. Zirkulierende Wirbelschichten sind erst bei deutlich höheren Feuerungswärmeleistungen als im Bereich der Klärschlammverbrennung üblich wirtschaftlich einsetzbar [KS-MV 2016].



**Abbildung 5.11:** Stationäre (links) und Zirkulierende Wirbelschichtfeuerung (rechts)  
 [Thomé-Kozmiensky 2013]

Die Wirbelschichtfeuerungen bestehen aus einer meist zylindrischen Brennkammer, deren unterer Teil als Düsenboden ausgeführt ist. Durch eine darunter befindliche Luftkammer wird die Verbrennungsluft (Wirbelluft) in den Feuerraum eingeblasen, so dass durch den aufwärtsgerichteten Luftstrom eine über dem Düsenboden befindliche Schicht aus inertem Mineralmaterial in Schwebelage gehalten, d.h. fluidisiert wird. Das Bettmaterial dieser Wirbelschicht besteht überwiegend aus Sand (Körnung 0,5 - 3 mm) und Brennstoffasche, in die der Brennstoff (Klärschlamm) über Schnecken, Lanzen oder Wurfbeschicker eingebracht wird. Die Fluidisierung

des Brennbettes sorgt für einen intensiven Stoff- und Wärmeaustausch in der Wirbelschicht, wobei das Bettmaterial hierbei als beweglicher Wärmespeicher dient und Schwankungen in der Brennstoffzusammensetzung (Heizwert, Feuchte) ausgleicht. Nach Aufheizen des Wirbelbettes durch einen Anfahrbrönnner, kann bei Klärschlämmen mit einem Heizwert  $> 4.000 \text{ kJ/kg}$  (d.h. vorgetrocknet auf ca. 40 - 45% TS) eine autotherme Verbrennung erfolgen. Bei geringeren Heizwerten erfolgt in einigen Anlagen zum Erreichen der notwendigen Verbrennungstemperaturen von etwa 850 - 950°C zusätzlich eine Vorwärmung oder Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft. Oberhalb des Wirbelbettes befindet sich ein Freiraum, in dem die bei der Verbrennung erzeugten Abgase ggf. unter Zufuhr von Sekundärluft nachverbrannt werden. Die entstehende Asche wird einerseits als Bettasche im Bereich des Düsenbodens abgezogen, zu einem großen Teil aber als Flugasche mit dem Abgasstrom ausgetragen und in der Abgasreinigung abgeschieden.

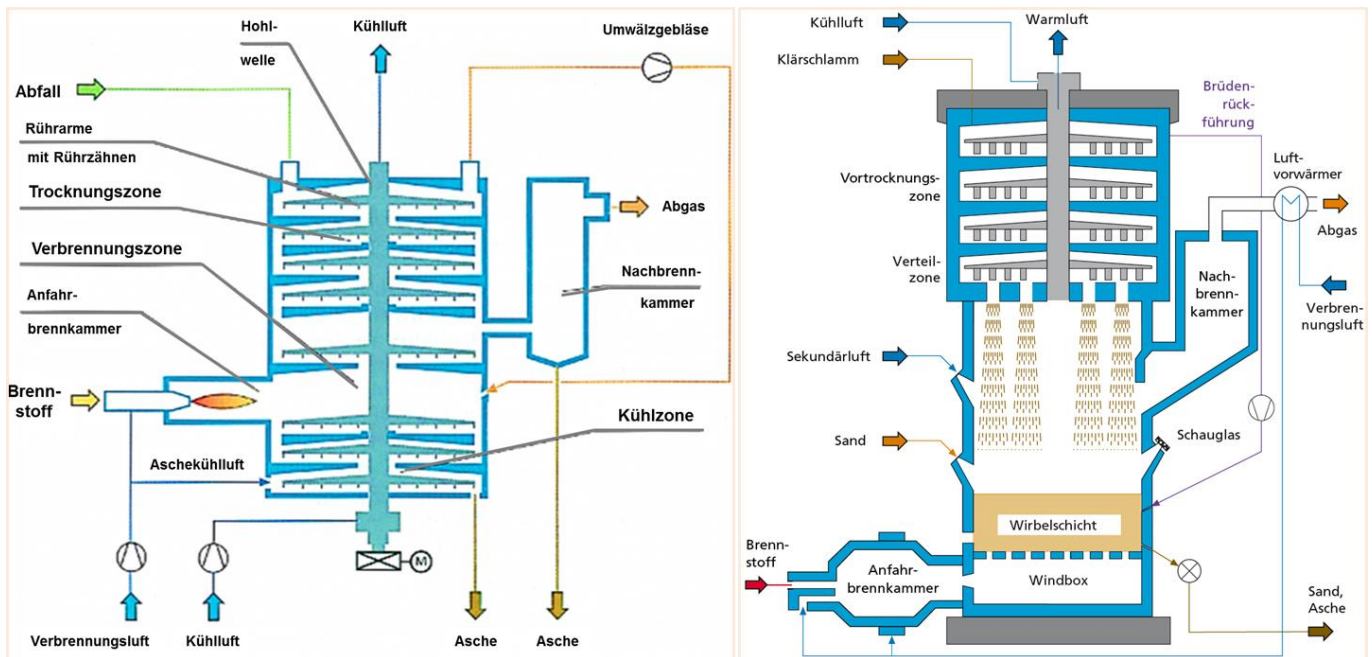
Die thermische Energie der Abgase wird über nachgeschaltete Abhitzesysteme (Dampf- oder Thermalölkessel) zur Stromerzeugung und/oder Vortrocknung der Klärschlämme eingesetzt. Hier ist die Kombination mit Scheiben- und Dünnschichttrocknern am häufigsten anzutreffen [Lehrmann 2013].

Stationäre Wirbelschichten eignen sich besonders gut für Brennstoffe mit hohen Aschegehalten und niedrigen Heizwerten. Da es im Feuerraum keine mechanisch bewegten Teile gibt, sind diese Systeme besonders robust und verschleißarm. Ihre kurzen Aufheiz- und Abkühlzeiten ermöglichen zudem eine hohe zeitliche Anlagenflexibilität.

### Etagen- und Etagenwirbelfeuerung

Bei der Etagen- und Etagenwirbelfeuerung erfolgen die Prozesse Trocknung und Verbrennung der entwässerten Klärschlämme gemeinsam in einem Apparat. Diese Öfen bestehen aus einem ausgemauerten Stahlmantel in dem mehrere horizontale Etagen angeordnet sind (siehe **Abbildung 5.12**). Der am Ofenkopf eingetragene Klärschlamm wird durch an einer rotierenden Mittelwelle angebrachte Rühr- bzw. Krählarme unter ständigen Wenden von oben nach unten durch die Etagen transportiert. Die Trocknung des Schlamms auf den oberen Etagen erfolgt durch die auf den mittleren Etagen (bzw. der Wirbelschicht) bei der Verbrennung entstehenden Abgase.





**Abbildung 5.12:** Schema eines Etagenofens, links [Thomé-Kozmiensky 2006] und eines Etagenwirblers, rechts [Thomé-Kozmiensky 2013]

Bei dem Etagenofen wird auf den unteren Etagen die von unten zugeführte Verbrennungsluft durch die heiße Asche erwärmt und dabei gleichzeitig die Asche abgekühlt. Ein weiterer Teil der Verbrennungsluft wird zur Kühlung durch die Hohlwelle und Krählwerke geleitet. Die auf der obersten Etage abgezogenen Brüden werden aufgrund des enthaltenen Staubs und Geruchsstoffe über Umluftgebläse wieder zurück in die Verbrennungszone im Mittelteil geleitet. Die heißen Abgase aus der Verbrennungszone werden in einer Nachbrennkammer unter Zufuhr von Zusatzbrennstoffen entsprechend den Mindestbedingungen nach 17. BImSchV nachverbrannt.

Derzeit ist in Deutschland nur noch ein Etagenofen zur Verbrennung von Klärschlämmen im Einsatz (Currenta, Leverkusen). Alle weiteren wurden mittlerweile stillgelegt bzw. durch Wirbelschichtöfen ersetzt [Lehmann 2013].

Der Etagenwirbelschichtofen (Etagenwirbler) ist eine Kombination der Verfahrensprinzipien von Etagenofen und Wirbelschichtofen. Auf den im oberen Teil des Ofens angeordneten Etagen findet zunächst die Trocknung des entwässerten Klärschlammes statt. Von der untersten Etage fällt der Schlamm in das darunter befindliche Wirbelbett, wo er dann verbrannt wird. Wie bei der Wirbelschicht wird auch beim Etagenwirbler die Asche größtenteils mit dem Abgas ausgetragen und in der Abgasreinigung abgeschieden. Auch bei diesem System erfolgt eine Rezirkulation der Brüden in die Verbrennungszone der Wirbelschicht und eine Nachbehandlung der Rauchgase unter Einsatz eines Zusatzbrenners in einer Nachbrennkammer.

In Deutschland werden Etagenwirbler nur noch bei der Stadtentwässerung Frankfurt auf der Kläranlage Sindlingen (SEVA) betrieben. Die dort installierten vier Aggregate sind jedoch bereits über 30 Jahre im Einsatz und sollen in den nächsten Jahren durch eine Neuanlage ersetzt werden.



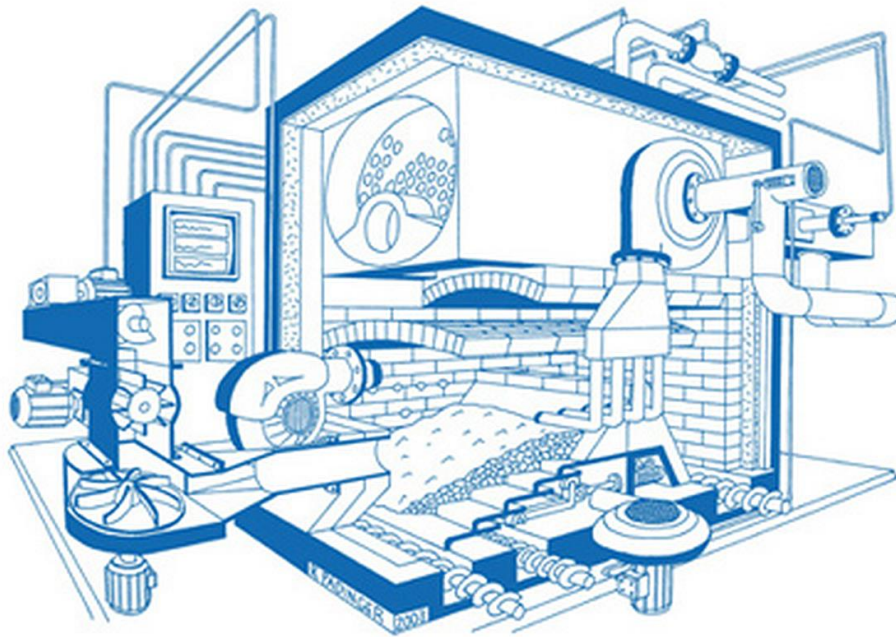
## Rostfeuerung

Rostfeuerungssysteme haben sich vornehmlich für die Verbrennung fester, stückiger bzw. grobkörniger Brennstoffe (Holz, Abfall oder Biomassen) etabliert. Bei diesem Feuerungssystem werden die eingetragenen Brennstoffe auf einer Auflagefläche (Rost) über mechanisch bewegte Rostelemente durch den Feuerraum transportiert und durchlaufen dabei die Phasen Trocknung, Vergasung und Veraschung. Der Ausbrand der Rauchgase erfolgt in der Brennkammer oberhalb des Brennbettes. Die Auflagefläche bzw. die Rostelemente sind mit Öffnungen versehen, durch die in getrennten Zonen entsprechend des Verbrennungsfortschritts die primäre Verbrennungsluft zugeführt wird. Zusätzlich wird oberhalb des Rostes zum Ausbrand der Verbrennungsgase Sekundärluft zugegeben. Durch die ungleiche Verteilung des Brennstoffes auf dem Rost ist i.d.R. ein Luftverhältnis von  $\lambda = 1,4 - 1,8$  erforderlich. Die Asche wird größtenteils als grobe, versinterte Schlacke am Ende des Rostes ausgetragen. Feine Asche- und nicht ausgebrannte Brennstoffbestandteile werden jedoch auch bereits unterwegs als sog. Rostdurchfall ausgetragen, weshalb diese Feuerungsart gerade für Klärschlämme oftmals als problematisch angesehen wird. Durch den Einsatz geeigneter Eintrags- bzw. Vermischungssysteme mit anderen Abfällen wird eine Mitverbrennung von begrenzten Anteilen an Klärschlamm auf Rostsystemen ermöglicht.

Zur Monoverbrennung von Klärschlamm auf Rostsystemen sind in Deutschland derzeit nur zwei technische Anlagen bekannt [Frank 2015].

In Altenstadt betreibt die Fa. EMTER GmbH seit 2008 eine dezentrale Klärschlammverbrennungsanlage (2-straßig) mit Rostfeuerungssystemen. In dieser Anlage werden sowohl entwässerte als auch teilgetrocknete Klärschlämme aus umliegenden Städten und Gemeinden sowie Gärreste einer benachbarten Biogasanlage verwertet. Kennzeichen des Verbrennungsverfahrens ist eine spezielle Schleuderradbeschickung (Fa. AWINA GmbH, vormals Aldavia Bio-Energy GmbH), durch die der getrocknete Klärschlamm in die Brennkammer auf das Glutbett des Rostsystems geworfen wird (**Abbildung 5.13**). Die Verbrennungsabwärme wird über einen Abhitzeessel mit Thermalölkreislauf zur Trocknung der Klärschlämme eingesetzt.

Die ursprünglich auf ca. 35.000 t TS/a ausgelegte Anlage wurde zwischenzeitlich durch Erweiterung der Trocknungskapazitäten auf 55.000 t<sub>TS</sub>/a erweitert [Lehrmann 2013].



**Abbildung 5.13:** Rostsystem mit Schleuderradtechnik [Bildquelle: Fa. AWINA GmbH]

Bei der zweiten Anlage mit Rostfeuerungs-system handelt es sich um das „sludge2energy“-Verfahren, welches 2012 in Straubing erstmalig im technischen Maßstab in Betrieb genommen wurde. Entwickelt wurde dieses Verfahren vom ATZ-Entwicklungszentrum in Zusammenarbeit mit der Firma Huber. Die Kapazität dieser Anlage war für bis zu 3.000 t<sub>TS</sub>/a ausgelegt. Auch hier wird vorgetrockneter Klärschlamm (TS-Gehalt > 65 %) in das Rostfeuerungs-system gefördert. Eine Besonderheit des Verfahrens besteht in der Abwärmennutzung zur Stromerzeugung durch eine Heißluftturbine. Die Auskopplung der Wärme aus dem Abgasstrom sollte ursprünglich durch sogenannte „Pebble Heater“ erfolgen, was jedoch nicht umgesetzt wurde. Stattdessen wurden konventionelle Gas-Wärmetauscher zur Wärmeübertragung installiert. Aufgrund von Rechtsstreitigkeiten und noch ausstehender Verfahrensoptimierungen wurde die Anlage Ende 2014 wieder außer Betrieb gesetzt und das Projekt vermutlich nicht weiter verfolgt [Idowa 2016]. Das Verfahren sludge2energy wird inzwischen von den Firmen Huber SE und WTE in abgeänderter Form mit einer Wirbelschicht angeboten.

## Drehrohrfeuerung

Hinsichtlich der Bandbreite möglicher Einsatzstoffe (inhomogener fester, pastöser oder flüssiger Art) ist die Drehrohrfeuerung ein nahezu universelles Verbrennungsverfahren. Ihr bevorzugter Einsatz liegt deshalb in der Verbrennung von (Sonder-)Abfällen, die auch z.T. in geschlossenen Gebinden (z.B. Fässern) in den Feuerraum gefördert werden.

Der Drehrohrföfen besteht aus einem rotierenden, in Achsrichtung geneigten Stahlzylinder mit feuerfester Auskleidung (**Abbildung 5.14**). Der Brennstoff sowie die Verbrennungsluft werden an der Stirnseite des Ofens zugegeben. Durch die Drehbewegung des Rohres erfolgen eine Umschichtung des Brennstoffes und der Transport durch den Verbrennungsraum. Am Ende des Drehrohres wird die Asche bzw. Schlacke in fester oder auch flüssiger Form abgezogen.

Das Rauchgas des Drehrohres wird in einer Nachbrennkammer mit Zufuhr von Sekundärluft sowie zumeist auch unter Einsatz eines Gasbrenners ausgebrannt.

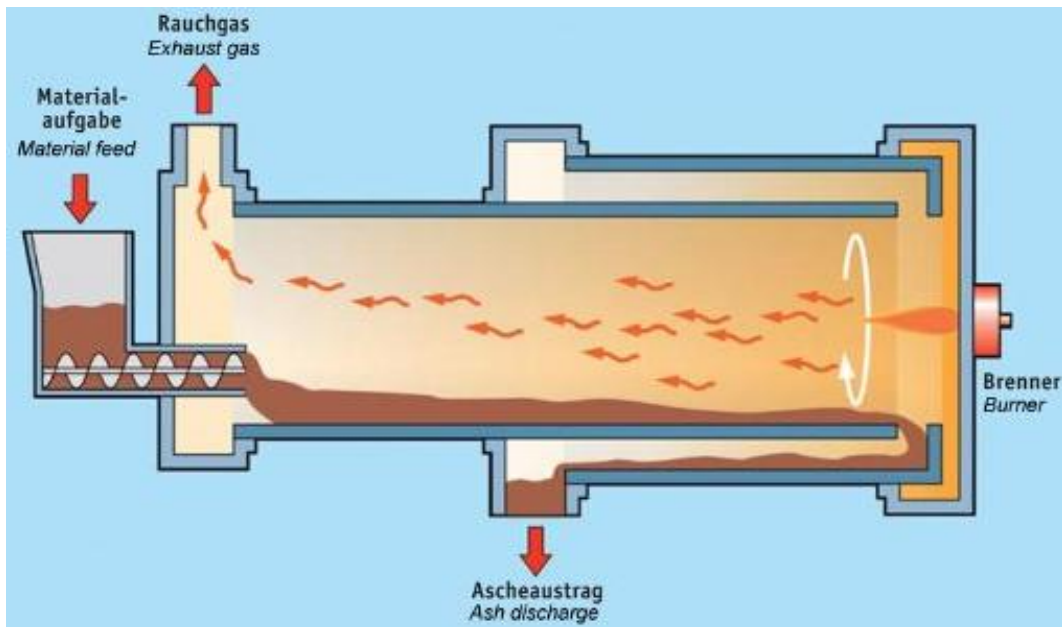


Abbildung 5.14: Schema der Drehrohrfeuerung [Eisenmann 2016]

Nachteilig bei der Drehrohrfeuerung ist die schlechte Steuerung des Verbrennungsprozesses, da die Verbrennungsluft konstruktionsbedingt nur am Rohranfang zugegeben werden kann und auch die Durchmischung von Brennstoff und Luft deutlich geringer als bei den vorgenannten Feuerungssystemen ist. Für einen ausreichend hohen Ausbrand der Asche bzw. Schlacke muss deshalb mit einem großen Luftüberschuss gearbeitet werden, was sich negativ auf den Wirkungsgrad der Feuerung sowie die Emissionen auswirkt.

Im Bereich der thermischen Klärschlammverwertung wird das System der Drehrohrfeuerung jedoch nicht als reines Verbrennungsverfahren, sondern in einigen wenigen Fällen eher als Kombination der Verfahren Pyrolyse/Vergasung mit Nachverbrennung der Ab- bzw. Schwelgase eingesetzt.

### Zykloidfeuerung

Bei diesem aus der Kohlekraftwerkstechnik bekannten Feuerungssystem wird vollgetrockneter Klärschlamm in eine als Zyklon ausgebildete Brennkammer eingeblasen. Zur Monoverbrennung von Klärschlämmen konnte sich dieses Feuerungssystem in Deutschland bisher jedoch nicht etablieren.

Ein von der Firma Andritz unter dem Namen EcoDry angebotenes Verfahren wurde bereits 1998 in Obrigheim im technischen Maßstab für einen Klärschlammumsatz von 1.500 t<sub>TS</sub>/a errichtet, die Anlage jedoch 2002 aufgrund verschiedener technischer Probleme wieder stillgelegt [Jacobs 2009].

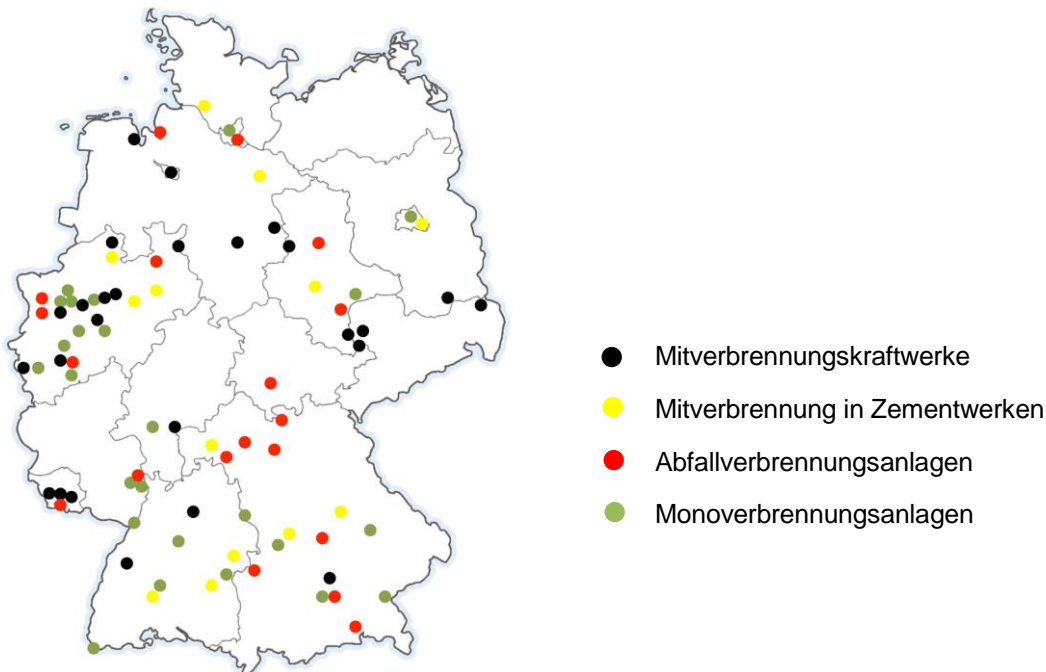
### 5.4.3 Mitverbrennung von Klärschlamm

Bei der Mitverbrennung kommen überwiegend die für den Haupteinsatzstoff (Müll, Braun- oder Steinkohle, Zementwerke) üblichen Anlagen zum Einsatz. Die Mitverbrennung in Müllverbrennungsanlagen erfolgt größtenteils auf Rosten.

Die Mitverbrennung bspw. in Kohlekraftwerken oder Müllverbrennungsanlagen wird durch die Klärschlammnovelle stark eingeschränkt werden. Nur Schlämme, denen zuvor mittels Aufbereitungsverfahren mindestens 50 % des enthaltenen Phosphors entzogen wurden, dürfen demnach noch der Mitverbrennung zugeführt werden. Findet hingegen kein Phosphorrecycling des Schlammes statt, ist lediglich noch eine separate thermische Behandlung (Mono-Verbrennung) möglich. Die Aschen aus der Klärschlamm-Monoverbrennung müssen dann dem Phosphorrecycling zugeführt werden oder dürfen bis zur Etablierung wirtschaftlicher Verfahren auf speziellen Deponien rückholbar zwischengelagert werden. Gegebenenfalls wird die Mitverbrennung von noch nicht einem Phosphorrecycling unterzogenen Schlämmen mit aschearmen Kohlen (Aschegehalt unter 2,5 %) weiterhin zulässig bleiben, wie der letzte Referentenentwurf zur Klärschlammnovelle zeigt [BMUB 2016]. Die Begrenzung des Aschegehalts des Hauptbrennstoffs soll die Verdünnung des Klärschlamm-Phosphors mit phosphorarmer Asche verhindern. Damit würden ansonsten die Bemühungen zur Rückholung des Phosphors erheblich erschwert. Gerade die potentielle Möglichkeit der Mitverbrennung von Klärschlämmen in Braunkohlekraftwerken soll aber nicht darüber hinwegtäuschen, dass dieser Verwertungsweg nur eine mittelfristige Möglichkeit sein wird. Die Braunkohle-Verstromung wird in ansehbarer Zeit eingestellt werden. Zum einen fordert dies die Klimaschädlichkeit (siehe bspw. [SRU 2013, SRU 2015]) und zum anderen werden die Tagebaue des Rheinischen Braunkohlereviere bis etwa 2035 ausgekohlt worden sein und die Abschaltung der angeschlossenen Braunkohlekraftwerke mit derzeit sehr hohen Mitverbrennungskapazitäten für Klärschlamm wird spätestens dann anstehen.

Die Mitverbrennung von Klärschlamm stellt derzeit mit mehr als der Hälfte der thermisch verwerteten Klärschlämme einen nicht unerheblichen Anteil der bestehenden Verwertungswege in Deutschland dar. Der Anstieg der thermischen Entsorgung von Klärschlämmen führte in den letzten Jahrzehnten zu einem deutlichen Ausbau der Mitverbrennungskapazitäten. Während Monoverbrennungsanlagen bereits seit 1975 betrieben werden, begann die Mitverbrennung erst im Jahr 1995 und erfuhr bis 2005 im Zuge des Deponierungsverbotes für Klärschlämme eine starke Zunahme auf das gegenwärtige Niveau von ca. 650.000 t<sub>TS</sub>/a (2014) [Destatis 2016].

Die Klärschlammmitverbrennung findet zu 77 % in Kohlekraftwerken, zu 7 % in Abfallverbrennungsanlagen und zu 16 % in Zementwerken statt [Lehrmann 2013]. Eine Übersicht der derzeit zur Mitverbrennung von Klärschlamm genutzten Anlagen zeigt die **Abbildung 5.15**.



**Abbildung 5.15:** Übersicht der Klärschlamm-Mitverbrennungsanlagen in Deutschland [Jasper 2012]

Die Mengen an Klärschlamm, die bei der Mitverbrennung eingesetzt werden können, sind in den meisten Fällen jedoch aufgrund der jeweiligen Technologie begrenzt. Als vorteilhaft kann die Einsparung von fossilen Brennstoffen bei der Mitverbrennung in Kraftwerken und in der Zementindustrie angesehen werden. Neben der Kostenersparnis trägt die Substitution fossiler Brennstoffe auch zu einer Reduktion von CO<sub>2</sub>-Emissionen bei, da Klärschlamm als klimaneutral eingestuft ist. Ein Nachteil bei der Mitverbrennung ist andererseits, dass der im Klärschlamm enthaltene Phosphor für eine Rückgewinnung nicht mehr zugänglich ist, da er in den Verbrennungsrückständen nur noch in sehr geringen Konzentrationen bzw. im Zement fest eingebunden vorliegt.



## Mitverbrennung in Kohlekraftwerken

Die Mitverbrennung von Klärschlamm findet überwiegend in Braunkohlekraftwerken sowie in geringerem Umfang auch in Steinkohlekraftwerken statt. Als Feuerungssysteme sind in Kohlekraftwerken hauptsächlich Staub- und Wirbelschichtfeuerungen im Einsatz.

Die Mitverbrennungskapazitäten für Klärschlamm in Kohlekraftwerken sind durch folgende Faktoren beschränkt:

- Kapazität vorhandener Trocknungsanlagen,
- Eliminationsleistung vorhandener Rauchgasreinigungen für Emissionen, die über den Klärschlamm eingetragen werden (insbesondere Quecksilber),
- Veränderung der Flugaschenzusammensetzung (bzgl. der Einhaltung von Baustoffnormen sowie auch hinsichtlich der Neigung zu verstärkter Belagsbildung oder Hochtemperaturkorrosion auf Kesselrohren).

Weiterhin ist aus rechtlichen Gründen der Anteil an Abfallstoffen in Kohlekraftwerken nach 17. BImSchV auf maximal 25 % der Feuerungswärmeleistung begrenzt. Um die vorgenannten Restriktionen sicher einzuhalten, bewegt sich der Anteil des Klärschlammesinsatzes in der Praxis deshalb weit unter 25 %, d.h. in der Regel oftmals nur bis zu 5 %, um den sicheren Kraftwerksbetrieb aufrecht zu erhalten [UBA 2013].

Der Klärschlamm kann je nach Gesamtbrennstoffzusammensetzung in mechanisch entwässertem, teil- oder vollgetrockneter Form mitverbrannt werden. In den meisten Fällen erfolgt die Annahme von entwässertem Klärschlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von etwa 25 bis 35 %. Dieser wird bei Kraftwerken mit Staubfeuerung vor der Verbrennung in den dort vorhandenen Mahltrocknungsanlagen gemeinsam mit der Kohle zerkleinert und getrocknet. Maßgeblich für die einsetzbare Klärschlammmenge sind häufig die Trocknungskapazitäten der vorhandenen Kohlemühlen. Da Braunkohle im Anlieferungszustand deutlich mehr Wasser (45 - 60 %) enthält als Steinkohle (7 – 11 %), stehen in Braunkohlekraftwerken brennstoffbedingt größere Trocknungskapazitäten für die Mitbehandlung von Klärschlämmen zur Verfügung als in Steinkohlekraftwerken.

Die verfügbaren Mitverbrennungskapazitäten für Klärschlamm in Kohlekraftwerken werden auf etwa 500.000 t<sub>TS</sub>/a geschätzt [Jasper 2012, Lehrmann 2013].

Hinsichtlich einer mittel- bis langfristigen Entsorgungssicherheit für Klärschlämme durch Mitverbrennung in Kohlekraftwerken sind jedoch die zukünftigen Betriebszeiten und Verfügbarkeiten dieser Anlagen im Rahmen der geplanten Energiewende zu berücksichtigen. Hier ist davon auszugehen, dass Kohlekraftwerke zunehmend nur noch zeitweise betrieben bzw. einige zukünftig auch dauerhaft stillgelegt werden.

## Mitverbrennung in Müllverbrennungsanlagen (MVA)

Zur thermischen Behandlung von Restabfällen sind in Deutschland vor allem Anlagen mit Rostfeuerungsanlagen am weitesten verbreitet. Auch in diesen Anlagen kann Klärschlamm in unterschiedlichen Trockengraden eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt entweder durch Vorvermischung mit Restabfall im Müllbunker oder durch spezielle Aufstreuvorrichtungen auf



das Brennbett. Wichtig ist hierbei eine gute Homogenisierung mit dem Restabfall, um einen unzureichenden Ausbrand des Klärschlammes durch Verklumpungen oder zu starken Rostdurchfall zu vermeiden. Vollgetrockneter Klärschlamm wird in einigen Anlagen auch als Staub in den Feuerraum eingeblasen. Aus technologischen Gründen (Annahme- u. Eintragungssysteme, Gasreinigung, Kesselkorrosion) ist der Klärschlammanteil in Abfallverbrennungsanlagen auf 10 bis max. 20 % der Feuerungsleistung begrenzt [Lehmann 2013].

Die Mitverbrennung von Klärschlämmen in Müllverbrennungsanlagen hat gegenwärtig jedoch nur eine geringe Bedeutung, da sie in vielen Anlagen seit Jahren rückläufig ist bzw. ganz eingestellt wurde. Gründe hierfür werden einerseits darin vermutet, dass Klärschlamm aufgrund seiner unterschiedlichen Konsistenz gegenüber Hausmüll häufig als Störgröße angesehen wird und andererseits die vergleichsweise hohen Annahmepreise - die sich an den Kosten der Hausmüllverbrennung orientieren - gegenüber alternativen Klärschlammverwertungswegen derzeit nicht konkurrenzfähig sind. Dennoch könnte sich diese Situation zukünftig verändern, wenn durch die zunehmende Verlagerung eines Teils des Abfallaufkommens in EBS-Kraftwerke freie Kapazitäten in größerem Umfang entstehen, die von den Anlagenbetreibern dann für die Mitverbrennung von Klärschlämmen genutzt werden.

### **Mitverbrennung in Zementwerken**

Die Zementindustrie gehört mit einem Energiekostenanteil an der Bruttowertschöpfung von mehr als 50 % zu den besonders brennstoff- und stromintensiven Produktionsverfahren des verarbeitenden Gewerbes. Brennstoffe werden vor allem für das energieintensive Brennen des Zementklinkers benötigt. Zur Kostenreduktion und Senkung von CO<sub>2</sub>-Emissionen werden fossile Brennstoffe - vor allem Braun- und Steinkohle - zunehmend durch alternative Brennstoffe, wie z.B. auch Klärschlamm, ersetzt. Im Vergleich zu anderen Klärschlammverwertungsverfahren findet im Zementwerk eine vollständige stoffliche und energetische Verwertung statt. Der Heizwert des Trockenklärschlammes wird energetisch für den Brennprozess genutzt und die mineralischen Bestandteile (Asche) werden als Tonersatz vollständig in der Klinkermatrix verwertet.

In der Regel werden aber nur vollgetrocknete Klärschlämme (> 90 % TS) eingesetzt. Da die Festigkeitseigenschaft des aus Zement hergestellten Betons durch zu hohe Phosphorgehalte beeinträchtigt wird, ist die Zugabe von Klärschlamm als Brennstoff beschränkt. Weitere Limitierungen ergeben sich durch zu hohe Quecksilbergehalte, da entsprechende Abscheidetechniken in den vorhandenen Abgasreinigungsanlagen zumeist nicht vorhanden sind. Auch der unregelmäßige Betrieb dieser Anlagen (oftmals im Winter bis zu 4 Monate Revisions- und Produktionsstillstand) schränkt deren Verfügbarkeit für eine ganzjährig gesicherte Klärschlamm-entsorgung ein.

Trotz starker Zuwachsraten in den letzten Jahren hat die Mitverbrennung von Klärschlamm in Zementwerken mit jährlich etwa 100.000 t<sub>TS</sub>/a insgesamt mengenmäßig auch nur eine untergeordnete Bedeutung. Ein weiterer Ausbau in nennenswertem Umfang wird u. a. auch aufgrund des Angebotes an alternativen Sekundärbrennstoffen als eher fraglich angesehen [Lehmann 2013].

#### 5.4.4 Nährstoffrückgewinnung

Die Rückgewinnung der mineralischen Nährstoffe, insbesondere Phosphor, geschieht aus der Asche. Um den Phosphorgehalt in der Asche aus der Mitverbrennung nicht zu weit absinken zu lassen und die Phosphorrückgewinnung damit unnötig aufwändig und kostenintensiv zu machen, wird mit der Klärschlammnovelle für Klärschlämme aus Kläranlagen mit einer Ausbaugröße von über 50.000 EW die Mitverbrennung auf Kohlekraftwerke begrenzt, in denen die eingesetzte Kohle einen Aschegehalt von maximal 2,5 % enthält [AbfKlärV 2017].

#### 5.4.5 Anlagenbeispiele

Die Verbrennung von Klärschlämmen wird in großtechnischem Maßstab praktiziert. Sowohl die Monoverbrennung als auch die Mitverbrennung sind derzeit angewandte Methoden zur Klärschlammverwertung.

##### Monoverbrennung in Lünen

Die Innovatherm GmbH betreibt in Lünen die größte deutsche Mono-Klärschlammverbrennungsanlage für kommunalen Schlamm. Verbrannt werden etwa 80.000 t<sub>TS</sub>/a an kommunalen und industriellen Schlämmen. Zur Heizwertanhebung des Brennstoffes findet eine Kohlekonditionierung statt, so dass auf eine aufwändige Trocknung des Klärschlammes verzichtet werden kann.

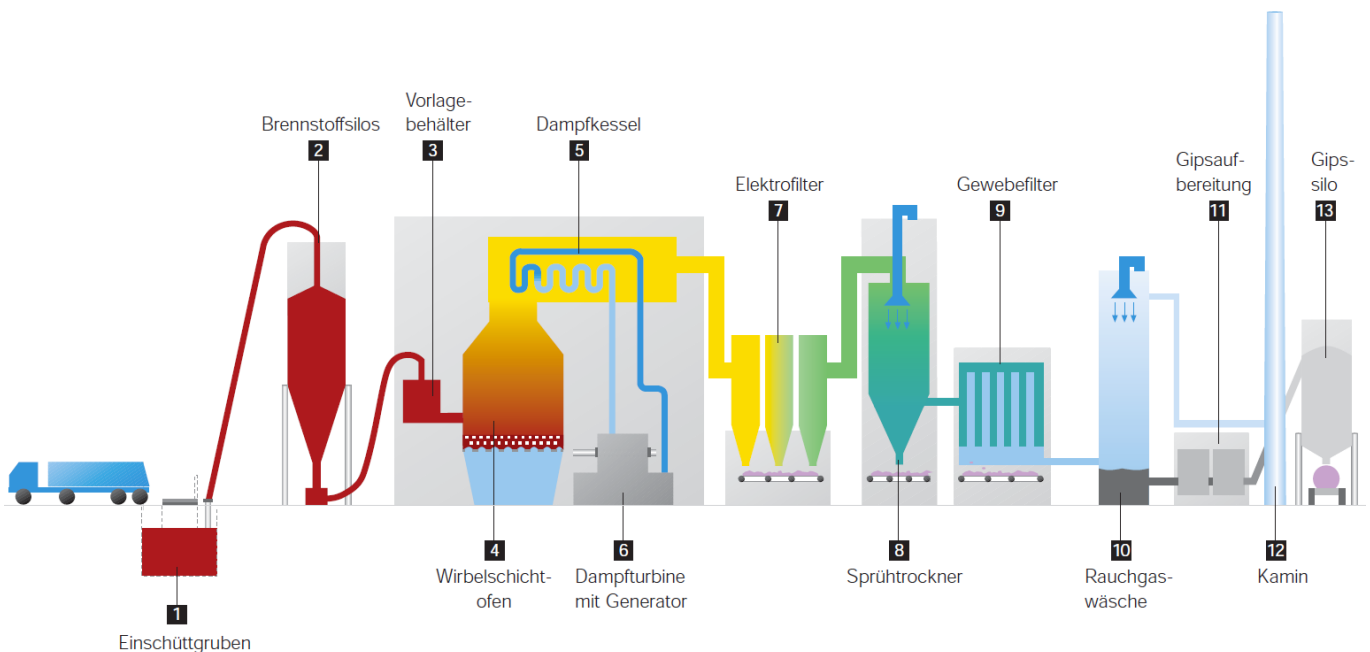


Abbildung 5.16: Fließbild der Lünener Mono-Klärschlammverbrennungsanlage [Innovatherm 2014]

Die Verbrennung erfolgt in einer stationären Wirbelschicht.

### **Mitverbrennung in Müllverbrennungsanlage Asdonkshof**

Auf dem Abfallentsorgungszentrum (AEZ) Asdonkshof wird Klärschlamm zusammen mit Hausmüll verbrannt. Die Anlage wurde 1997 in Betrieb genommen. Der Hausmüll wird auf einem Walzenrost verbrannt, der Klärschlamm dort zugegeben. Verbrannt werden etwa 260.000 t/a Hausmüll zusammen mit etwa 7.000 t<sub>TS</sub>/a Klärschlamm. In einer DampfWirbelschicht wird zuvor der angelieferte Dickschlamm mit einem TS-Gehalt von 25 % auf einen TS-Gehalt von 97 bis 98 % getrocknet.

### **Mitverbrennung in Braunkohlekraftwerk Hürth/Goldenbergwerk**

Im Hürther Braunkohlekraftwerk Goldenbergwerk von RWE werden etwa 60.000 t<sub>TS</sub>/a Klärschlamm mitverbrannt. Eine Trocknung des Klärschlammes findet nicht statt. Der TS-Gehalt des angelieferten Klärschlammes liegt bei der Zugabe in die Zirkulierende Wirbelschicht üblicherweise bei 70 %. Im benachbarten Braunkohlekraftwerk Berrenrath kann ebenfalls Klärschlamm in ähnlicher Größenordnung mitverbrannt werden. Das Prinzip ähnelt dem im Goldenbergwerk über die Zugabe des ungetrockneten Klärschlammes in den Siphon der Zirkulierenden Wirbelschicht.

## 6 Ökonomische und ökologische Gegenüberstellung

### 6.1 Ökonomische Bewertung

Auf Grund der noch zumeist im Versuchsstadium befindlichen Phosphorrückgewinnungsverfahren sind wenige Angaben zu Energie- und Chemikalienbedarf zu finden. Die existierenden Pilotanlagen (z. B. Budenheim-, TetraPhos-Verfahren) laufen im Satz-Betrieb, so dass die überschaubaren Angaben nicht unbedingt belastbar oder hochskalierbar auf eine großtechnische und kontinuierlich betriebene Anlage sind.

Die Daten der folgenden **Tabelle 6.1** mit aus verschiedenen Quellen zusammengetragenen Werten müssen entsprechend mit Vorsicht bedacht werden. Aufgrund des Fehlens von Daten kommerzieller Anlagen sind die dargestellten Zahlen nicht belastbar. Sie entstammen teilweise Simulationen und den Betriebsmittelverbräuchen der nichtkommerziellen Versuchsanlagen.

Auch aus diesem Grund stellt eine Studie für das Umweltbundesamt die möglicherweise anfallenden Kosten zusammengefasst in einer Spannweite über verschiedene Phosphorrückgewinnungsverfahren dar. Mit Verweis auf unterschiedliche Klärschlammqualitäten, Anlagengrößen, Angriffspunkten und Ausgangssituationen sowie dem Fehlen von Daten aus großtechnischen Anlagen wird ein weiterer Bereich von 0,4 - 19,60 €/kg<sub>P</sub> genannt [UBA 2015].

**Tabelle 6.1:** Übersicht ermittelter spezifischer Phosphorrückgewinnungskosten

Verfahren	Ort der P-Rückgewinnung	Spezifische P-Rückgewinnungskosten	Quelle
		€/kg <sub>P</sub>	
verschiedene	Kläranlage	1,1 bis 24,2 (-1,4 bis 21,2)	[Egle et al. 2014] 100.000 EW (500.000 EW)
	verschieden	0,4 bis 19,60	[UBA 2015]
AirPrex	Klärschlamm	-4 bis 1,8	[iat 2014]
		8	[Egle et al. 2014]
32,39		[iat 2014]	
18 (19,20 CHF/kg <sub>P</sub> )		[P-Rück 2015]	
8 - 12		[Steinmetz et al. 2014]	
7,8 bis 10,7		[Egle et al. 2014]	
"tiefer einstelliger Frankenbereich"		[P-Rück 2015]	
< 1 -unbestätigt		[Pinnekamp et al. 2016]	
-10,3 bis -9,8		[Egle et al. 2014]	
AshDec		Asche	1,90
	- 1 bis 1,5		[Egle et al. 2014]
2,63	[Pinnekamp et al. 2016]		
1,8 bis 4,8	[Egle et al. 2014]		
PASCH			

Eine Studie von iat vergleicht die beiden Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm nach AirPrex- und Stuttgarter Prinzip. Dabei werden spezifische Kosten für die Rückgewinnung des Phosphors von 10,08 €/kg<sub>P</sub> im AirPrex-Verfahren und 32,39 €/kg<sub>P</sub> im Stuttgarter Verfahren ermittelt. Der hohe Chemikalienbedarf im Stuttgarter Verfahren treibt die

Kosten in die Höhe [iat 2014]. Eine Schweizer Studie errechnet die Kosten für das Stuttgarter Verfahren auf etwa 18 €/kg<sub>P</sub> (19,20 CHF/kg<sub>P</sub>) und kommt somit ebenfalls auf deutlich zweistellige Werte. In der Schweizer Studie wird wie in der iat-Studie der Chemikalienverbrauch als Hauptverursacher der hohen Kosten ausgemacht [P-Rück 2015]. Von der Universität Stuttgart selbst werden die Kosten auf 7,73 - 12,20 €/kg<sub>P</sub> in Abhängigkeit vom gewählten pH-Wert und dem damit einhergehenden Säurebedarf beziffert [Steinmetz et al. 2014]. Beim Budenheim-Verfahren schätzt die Schweizer Studie wegen des geringen niedrigen Chemikalienbedarfs auf niedrige, einstellige Frankenwerte [P-Rück 2015].

In einem für das Land Hessen verfassten Gutachten werden für das Phosphor-Recycling aus Aschen für das AshDec-Verfahren 1,90 €/kg<sub>P</sub> und für das PASCH-Verfahren 2,63 €/kg<sub>P</sub> ermittelt [Pinnekamp et al. 2016].

Sehr ausführlich hat sich eine österreichische Studie mit der Kostenfrage beschäftigt. Aufgeschlüsselt nach den unterschiedlichen Orten der Phosphorrückgewinnung (Kläranlage, Schlamm und Asche) werden die Kosten für viele Verfahren berechnet. Hinzu kommen jeweils Berechnungen für den Prozess der Phosphorrückgewinnung an sich sowie den gesamten Prozess der Klärschlammaufbereitung. Dargestellt werden zudem, wie sich die Kosten für größere Anlagen verringern können und inwieweit sich Erlöse aus dem Verkauf des erzeugten Produkts erzielen lassen. Dem Mephrec-Verfahren kommt somit zugute, dass es auf eine weitere thermische Behandlung verzichten kann. Mit den berechneten negativen Kosten lässt sich das Verfahren durchaus wirtschaftlich betreiben. Je nach Verfahrensführung und den angenommenen hohen Erlösen aus dem Verkauf des Produkts lässt sich auch das AshDec-Verfahren wirtschaftlich darstellen [Egle et al. 2014].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Stuttgarter Verfahren auch zukünftig unter hohen Betriebsmittelverbräuchen und damit hohen Betriebskosten zu leiden haben wird. Niedrigere Betriebskosten auf Grund der vermutlich erheblich niedrigeren Betriebsmittelverbräuche versprechen das ExtraPhos-Verfahren der Firma Chemische Fabriken Budenheim für Klärschlämme und das TetraPhos-Verfahren von Remondis für Klärschlammaschen, welches die benötigte Phosphorsäure selbst erzeugt. Das Mephrec-Verfahren könnte interessant werden, da hier die thermische Verwertung von Klärschlamm und das Phosphorrecycling in einem Verfahrensschritt und in einer Anlage durchgeführt werden. Dadurch können Kosten einer separaten Anlage und Transportkosten zwischen den einzelnen Anlagenteilen eingespart werden.

## 6.2 Ökologische Bewertung

Eine umfangreiche ökologische Bewertung der verschiedenen Phosphor-Rückgewinnungsverfahren wurde im P-Rex-Projekt durchgeführt. Bewertet wurden Energiebedarf, Treibhauseffekt, Eutrophierung von Wasser, Öko- und Humantoxizität. Als Referenz wird eine typische Kläranlage der Größenklasse 5 mit einer Ausbaugröße von 1 Mio. Einwohnergleichwerten herangezogen. Der ausgefaulte und entwässerte Klärschlamm wird im Referenzfall einer Wirbelschicht-Feuerung in einer Mono-Klärschlammverbrennungsanlage mit Abwärmenutzung zugeführt. Einem Phosphorrecycling unterzogene Schlämme werden in diesen Betrachtungen

ebenfalls einer solchen Mono-Verbrennungsanlage zugeführt [P-Rex D 9.2 2015]. Die in dieser Studie berechneten Daten stellt die folgende **Tabelle 6.2** dar. Hinzu kommen Werte aus oben genannter österreichischen Studie [Egle et al. 2014].

**Tabelle 6.2:** Treibhauseffekt verschiedener Phosphorrückgewinnungsverfahren, Daten aus [P-Rex D 9.2 2015] und [Egle et al. 2014]

Verfahren	Ort der P-Rückgewinnung	Treibhauseffekt			
		1 Mio. Einwohner Kläranlage		100.000-Einwohner Kläranlage	
		[Mio. kg CO <sub>2</sub> -Äquivalent/a]	[t CO <sub>2</sub> -Äquivalent/a]	[t CO <sub>2</sub> -Äquivalent/a]	
Pearl	Schlammwasser	-0,6	-600	-60	
Struvia		-0,6	-600	-60	
AirPrex	Klärschlamm	-0,7	-700	-70	400
Gifhorn		1	1.000	100	
Stuttgart		2,7	2.700	270	1.150
MePhrec		-3,4 - 0,3	-3.400 - 300	-340 - 30	1.500
MePhrec	Asche	1,1	1.100	110	
LeachPhos		0,5	500	50	300 - 500
Ecophos		-2,1	-2.100	-210	
AshDec		-1,3	-1.300	-130	500
AshDec		Klärschlamm	-1	-1.000	-100
Quelle		[P-Rex D 9.2 2015]		[Egle et al. 2014]	

Dem Stuttgarter Verfahren macht wie bei der ökonomischen Betrachtung der vergleichsweise hohe Chemikalienbedarf zu schaffen. Für die Produktion der Säuren und Laugen werden nicht unerhebliche Mengen an Energie benötigt. Das Mephrec-Verfahren kann von der einfachen Ausgestaltung als Ein-Schritt-Verfahren (kombinierte thermische Behandlung und Phosphorrecycling) profitieren. Die Gutschriften (negativer Treibhauseffekt) ergeben sich der P-Rex-Studie zu Folge bei der Verbindung mit einer Müllverbrennungsanlage. In dieser soll das beim Mephrec-Verfahren entstehende Synthesegas mitverbrannt werden. Wird das Synthesegas vor Ort zur Wärmegewinnung direkt verbrannt, liegt der Treibhauseffekt im positiven Bereich. Hervorgehoben wird, dass das Mephrec-Verfahren im Vergleich zur ansonsten durchgeführten Wirbelschicht-Feuerung weniger Lachgas-Emissionen verursacht.

Die österreichische Studie kommt hingegen auf durchweg positive Treibhauseffekte. Das Mephrec-Verfahren schneidet hier auffallend schlecht ab. Begründet wird dies mit der erforderlichen Zugabe von Koks.

Die Werte der 100.000-Einwohner-Kläranlage in **Tabelle 6.2** wurden aus den Daten der 1-Millionen-Einwohner-Kläranlage zum Vergleich der im Folgenden dargestellten UBA-Studie hergeleitet.

Eine UBA-Studie stellt den Energiebedarf und den CO<sub>2</sub>-Fußabdruck einiger ausgewählter Phosphorrückgewinnungsverfahren bezogen auf die rückgewonnene Menge Phosphor dar. Untersucht wurden die Phosphorrückgewinnungsverfahren separat, also bis auf das Mephrec-Verfahren ohne thermische Behandlung und als System mit Verbrennung. Dabei wurde auch



die Verbrennung in unterschiedlichen Anlagen (Monoverbrennung, Zementwerk, Braun- und Steinkohle-Kraftwerke) von bereits einem Phosphorrecycling unterzogenen Schlämmen verglichen [UBA 2015].

**Tabelle 6.3:** Treibhauseffekte verschiedener Phosphorrückgewinnungsverfahren und Klärschlammmentsorgungssysteme, aus [UBA 2015]

Verfahren	Ort der P-Rückgewinnung	Treibhauseffekt		Thermische Behandlung
		auf P-Recycling begrenztes System	100.000-Einwohner Kläranlage	
		[kg CO <sub>2</sub> -Äquivalent/kg <sub>P</sub> ]	[t CO <sub>2</sub> -Äquivalent/a]	
<b>Primärdünger</b>	-	2	-	-
<b>Referenz</b>	-	-	482	Monoverbrennung ohne P-Recycling
<b>NuReSys</b>	Schlammwasser	9	-1.200	Steinkohle-Kraftwerk
			-610	Braunkohle-Kraftwerk
			-1.120	Zementwerk
			650	Monoverbrennung
<b>P-RoC</b>	Schlammwasser	5	-1.285	Steinkohle-Kraftwerk
			-700	Braunkohle-Kraftwerk
			-1.200	Zementwerk
			580	Monoverbrennung
<b>Stuttgarter</b>	Klärschlamm	14	-952	Steinkohle-Kraftwerk
			-360	Braunkohle-Kraftwerk
			-940	Zementwerk
			880	Monoverbrennung
<b>MePhrec</b>		-1 bis 8	363 bis 879	Monoverbrennung
<b>PASCH</b>	Asche	14	1.240	
<b>AshDec</b>		9	966	

Demnach leiden die Monoverbrennungssysteme unter der angenommenen und allgemein üblich verwendeten Verbrennung in einer stationären Wirbelschicht und den dabei verursachten erhöhten Lachgas-Emissionen. Diese treiben den Treibhauseffekt in die Höhe. Die Mitverbrennung in Zementwerken, Braun- und Steinkohlekraftwerken bringt durch die Substitution von fossilen Regelbrennstoffen Gutschriften.

Die je Kilogramm Phosphor ermittelten Werte der Phosphorrückgewinnung allein ähneln denen einer Österreichischen Studie. Nach dieser werden den Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Schlammwasser und Kläranlagenablauf Treibhausgasemissionen im Bereich von 8 – 11 kg CO<sub>2</sub>-Äquivalente/kg<sub>P</sub> zugeschrieben. Die Primärdüngerproduktion emittiert -0,5 – 2,4 kg CO<sub>2</sub>-Äquivalente/kg<sub>P</sub>. Für das Gesamtsystem einschließlich Abwasseraufbereitung und Verbrennung steigen die Treibhausgasemissionen auf etwa 15 – 40 kg CO<sub>2</sub>-Äquivalente/kg<sub>P</sub> [Egle et al. 2014].

## Vergleich und Zusammenführung der Daten

Stellt man die herangezogenen Studien gegenüber, findet man nur wenige gemeinsam betrachtete Systeme. Direkt vergleichen lassen sich somit das Stuttgarter, Mephrec- und Ash-Dec-Verfahren siehe **Tabelle 6.4**.

**Tabelle 6.4:** Vergleich der Daten der drei Studien

Verfahren	Ort der P-Rückgewinnung	Treibhauseffekt		
		100.000-Einwohner Kläranlage		
		[t CO <sub>2</sub> -Äquivalent/a]		
<b>Stuttgarter</b>	Klärschlamm	880	270	1.150
<b>MePhrec</b>		363 bis 879	-340 - 30	1.500
<b>AshDec</b>	Asche	966	-130	500
Quelle		[UBA 2015]	[P-Rex D 9.2 2015]	[Egle et al. 2014]

Die Unterschiede ergeben sich aus den betrachteten Systemen und den Grundvoraussetzungen, z. B. Klärschlammqualität und europäischer gegenüber deutschem Strommix. [Egle et al. 2014] zeigt zudem auf, dass allein das Heranziehen verschiedener Umweltdatenbanken für signifikante Unterschiede sorgen kann.

## 7 Pyrolyse-Versuche im CUTEC-Technikum

Die Pyrolyse stellt ein mögliches thermisches Alternativverfahren zur Rückgewinnung von Nährstoffen aus kommunalen Klärschlämmen dar. Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens waren einige Tastversuche mit einem Drehrohr zu fahren, wobei die Haupteinflussgrößen der Pyrolyse, also Temperatur und Verweilzeit, variiert wurden. Dabei sollten die Auswirkungen auf die Verteilung der Nährstoffe auf die Pyrolyseprodukte untersucht werden, wobei hier der Schwerpunkt auf Stickstoff lag. Alle anderen Nährstoffe, wie Ca, Mg, P, K und Na, verbleiben als Salze im Feststoff (Pyrolysekoks).

### 7.1 Versuchsanlage

Abbildung 7.1 zeigt das Schema des verwendeten Pyrolysedrehrohres. Mittels Stickstoffspülungen von Eintrag, Austrag und allen Dichtungen können Luftzutritte in den Prozess weitestgehend vermieden werden. Der Einsatzstoff befindet sich in einem auf Wägezellen stehenden Bunker und wird durch einen Schubboden und eine gasdichte Klappenschleuse in die Dosierschnecke gefördert. Der Koks wird kontinuierlich ausgetragen und verwogen. Im Gasweg können durch eine spezielle Kondensationseinrichtung Teere, Wasser und Staubbestandteile ebenfalls quantitativ erfasst werden.

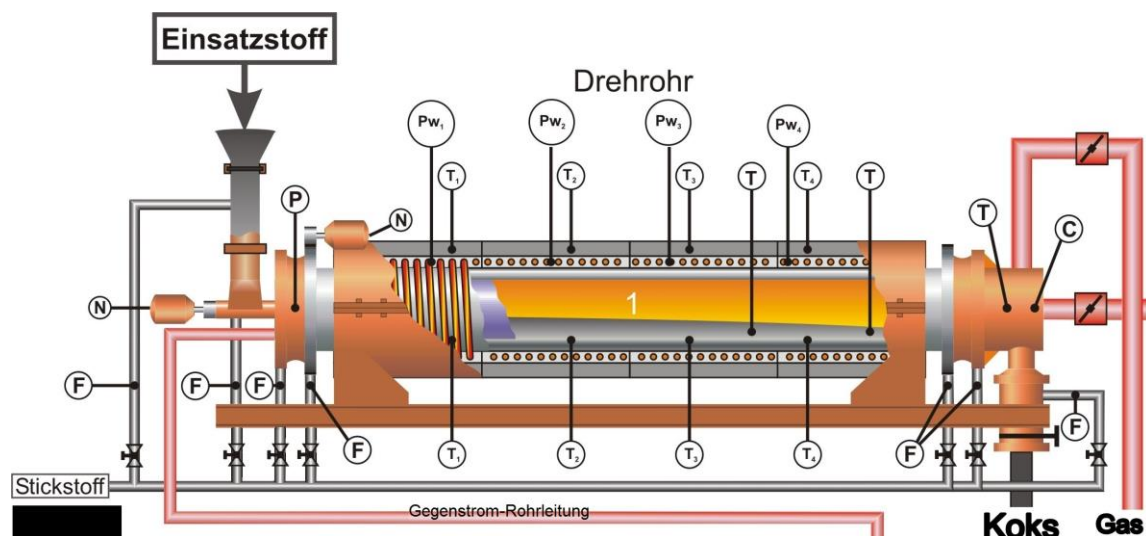


Abbildung 7.1: Schema der Pyrolysedrehrohr-Pilotanlage des CUTEC-Instituts

Das Pyrolysedrehrohr des CUTEC-Instituts ist für eine breite Einsatzstoffpalette von Biomassen bis zu Abfällen mit Körnungen bis zu 30 mm ausgelegt und daher sehr robust konstruiert. Es besteht aus einem glatten Rohr von 0,3 m Durchmesser und einer gesamten Länge von 5,8 m, von denen 3,6 m elektrisch von außen beheizt werden. Die Heizung ist in 4 Zonen mit einer Leistung von je 10 kW<sub>el</sub> aufgeteilt. In jeder Zone wird die Heizleistung durch die jeweilige Rohrwandtemperatur geregelt, die in einem weiten Bereich bis 900 °C variiert werden kann.

Da die Wärmeübertragung auf den Einsatzstoff im Wesentlichen über die Rohrwand auf die (in der Regel schlecht wärmeleitende) Gutbettschüttung stattfindet, handelt es sich um eine mittelschnelle bis langsame Pyrolyse. Die Feststoffverweilzeit beträgt bei den hier gewählten Betriebsparametern ca. 30 bis 90 min. Die Gasverweilzeit liegt je nach Temperatur bei 15 bis 30 s. Die Pyrolysegase werden im Gleichstrom mit dem Gutbett geführt, wodurch Gas-Feststoff-Reaktionen mit dem Pyrolysekoks stattfinden können. Das Rohgas wird am Drehrohrende im Teilstrom beprobt und in die Bestandteile Flugkoks, Öl, Wasser und Permanentgas getrennt.

## 7.2 Versuchsdurchführung

Bei den neun durchgeführten Pyrolyseversuchen mit vorgetrocknetem Faulschlamm (Wassergehalt ca. 23 Ma.-%) wurden insbesondere die Parameter Prozesstemperatur und Feststoffverweilzeit variiert, siehe **Tabelle 7.1**. Aufgrund der begrenzten Heizleistung der Versuchsanlage musste bei der Einstellung von höheren Pyrolysetemperaturen der Massenstrom des Einsatzstoffes von ca. 60 kg/h auf ca. 40 kg/h reduziert werden.

**Tabelle 7.1:** Übersicht Pyrolyseversuche

Pyrolyseversuche										
Versuchsnummer		V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	V9
Massenstrom Einsatzstoff	[kg/h]	50	60	60	60	60	40	40	40	40
Pyrolysetemperatur	[°C]	550	550	550	650	650	650	750	800	750
Verweilzeit Feststoff (ca.)	[min]	90	60	30	30	60	30	30	30	60

Außer der kontinuierlichen Analyse des Permanentgases nach Austritt aus dem Drehrohr wurden folgende diskontinuierliche Probenahmen durchgeführt:

- Analytische Bestimmung der Anteile kondensierbarer Bestandteile und des Permanentgases (Teerbeprobung; Teilstromkondensation),
- Gasbeutelbeprobung des Permanentgases im Rahmen der Teerbeprobung zwecks GC-Analyse auf Kohlenwasserstoffe, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>,
- Entnahme von repräsentativen Koksproben zwecks Elementar- und Kurzanalyse.

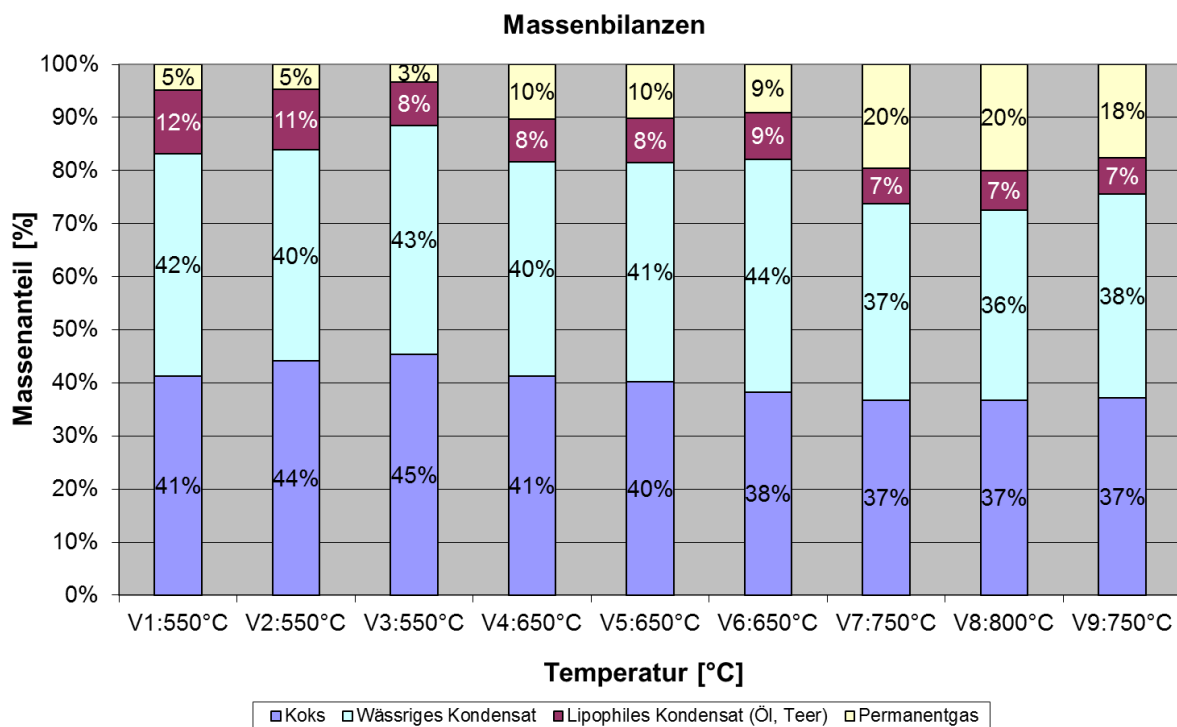
## 7.3 Ergebnisse

### 7.3.1 Massen- und Energiebilanzen

In **Abbildung 7.2** ist die Massenverteilung der Pyrolyseprodukte Koks, wässrige und ölige Kondensate sowie Permanentgas als Anteile vom Biomasseinput dargestellt.

Es zeigt sich eine typische Temperaturabhängigkeit der Produktanteile:

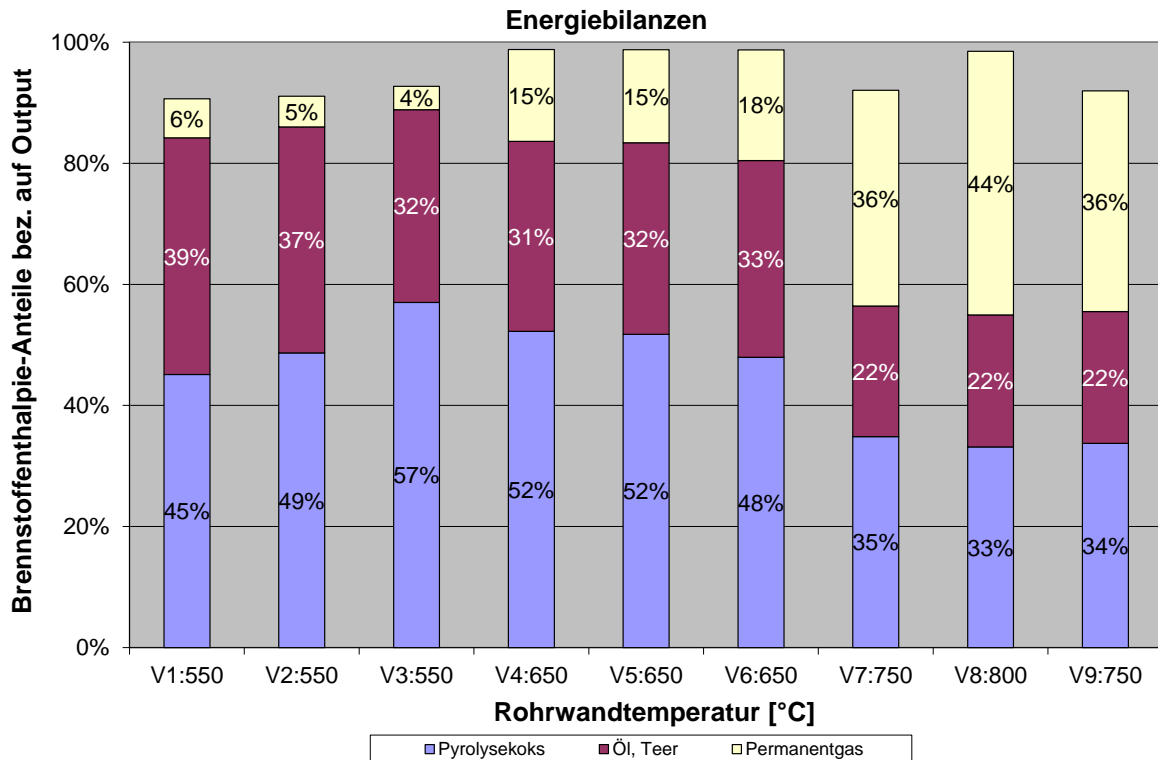
- Die Anteile von Koks und Wasser sind nur geringfügig temperaturabhängig. Nur im hohen Temperaturbereich ( $T > 750\text{ °C}$ ) werden weniger Koks und Wasser produziert, da bereits Vergasungsreaktionen (heterogene Wassergasreaktion) von Koks und Wasserdampf einsetzen und dadurch weiteres Gas produziert wird.
- Der Ölanteil nimmt mit steigender Temperatur ab.
- Die Permanentgasmenge nimmt mit steigender Temperatur zu.



**Abbildung 7.2:** Massenbilanzen der Versuche (Einsatzstoffmasse = 100%)

Für eine energetische Nutzung der Pyrolyseprodukte, beispielsweise zur Beheizung des Pyrolyseprozesses, ist die Energieverteilung auf diese Produkte eine wichtige Information. **Abbildung 7.3** zeigt die Energiebilanzen aller durchgeführten Versuche auf Basis der Massenbilanzen und der Analysenwerte für die einzelnen Fraktionen. Die Residuen zu 100% sind u.a. auf die Anteile des wässrigen Kondensats zurückzuführen, die aber hier nicht von Interesse sind.





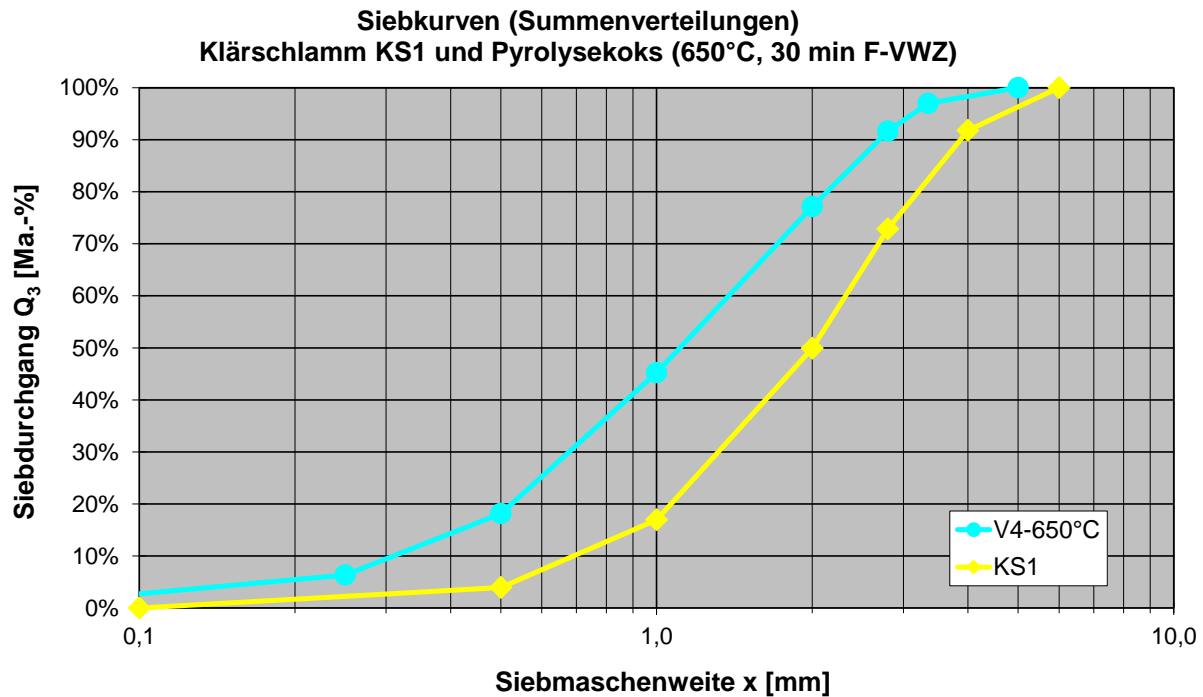
**Abbildung 7.3:** Energiebilanzen der Pyrolyseversuche (Gesamtenergieoutput = 100%)

Auch bei der Energieverteilung zeigt sich eine typische Temperaturabhängigkeit:

- Bei niedrigen Temperaturen ( $T < 650 \text{ °C}$ ) ist ca. die Hälfte der Energie im Pyrolysekoks gebunden und ca. 1/3 im Öl. Das Permanentgas spielt nur eine untergeordnete Rolle.
- Bei höheren Temperaturen werden erhebliche Anteile von 1/3 und mehr im Permanentgas gebunden, während im Koks nur noch 1/3 und im Öl nur 1/5 des Gesamtenergieinhalts enthalten ist.

### 7.3.2 Eigenschaften der Pyrolysekokse

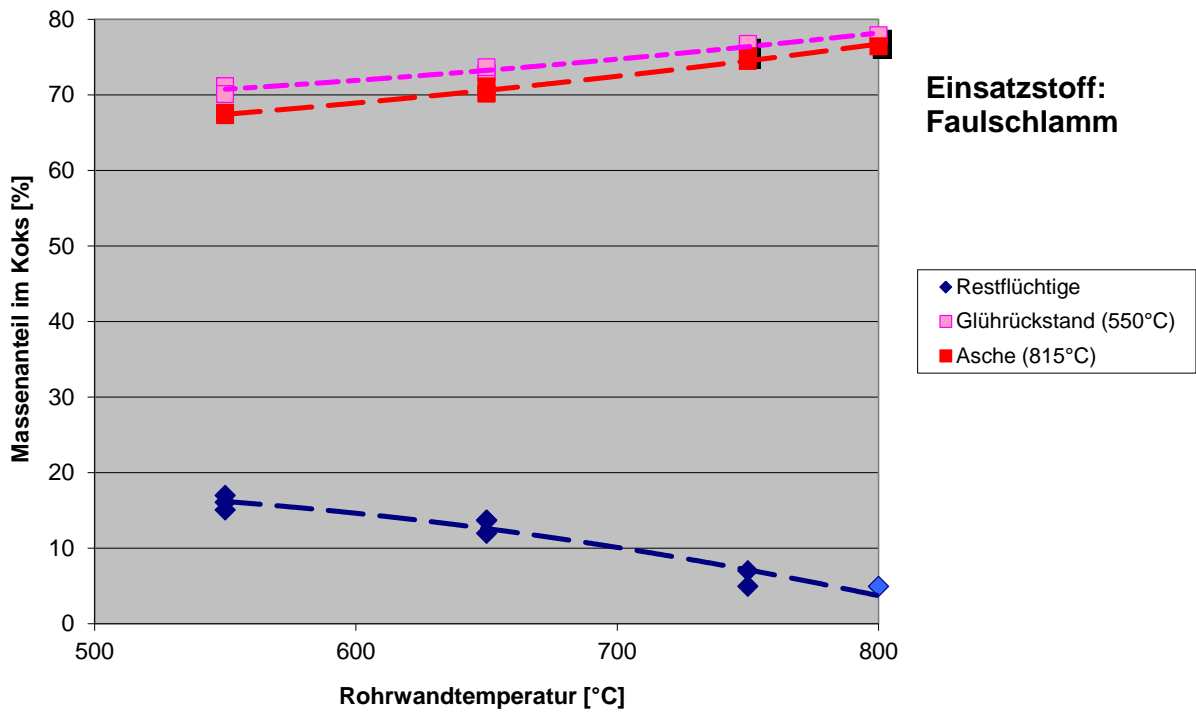
Durch die mechanische Beanspruchung im Drehrohr sowie die Trocknungs- und Entgasungsvorgänge findet eine Zerkleinerung bzw. Kornverkleinerung des Einsatzstoffes statt. Dies ist in **Abbildung 7.4** anhand von Partikelgrößenverteilungen (Siebanalysen) von Faulschlamm (KS1) und Pyrolysekoks aus Versuch 4 bei 650°C Pyrolysetemperatur gezeigt.



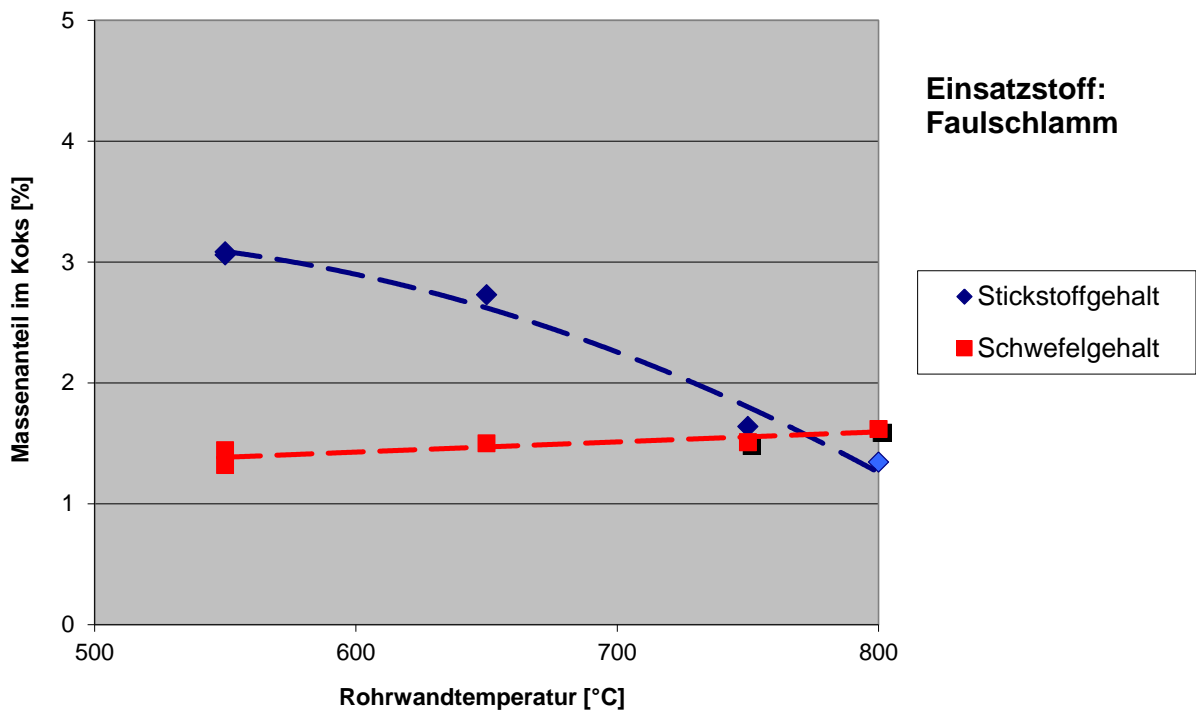
**Abbildung 7.4:** Partikelgrößenverteilungen von Einsatzstoff (Klärschlamm) und Pyrolysekoks aus Versuch 4

Die Qualität des Pyrolysekokes ist im Wesentlichen von der verwendeten Pyrolysetemperatur und weniger von der Feststoffverweilzeit im Drehrohr abhängig, wie in **Abbildung 7.5** anschaulich anhand der Parameter Restflüchtigengehalt und Aschegehalt (bzw. Glührückstand bei 550 °C Glüh­temperatur) zu sehen ist. Der geringfügige Einfluss der Verweilzeit ist an den eng beieinander liegenden Punkten bei gleicher Temperatur zu sehen, wobei der geringere Flüchtigengehalt bei längerer Verweilzeit (60 min statt 30 min) erreicht wird.

In **Abbildung 7.6** sind die Temperaturabhängigkeiten der Koks­konzentrationen von den teils flüchtigen Elementen Stickstoff und Schwefel dargestellt. Während die nur leicht mit der Prozesstemperatur ansteigenden Schwefelkonzentrationen im Wesentlichen auf den gleichzeitig sinkenden Koksanteil zurückzuführen sind, können die deutlich sinkenden Stickstoffkonzentrationen nur mit einer zunehmenden Verflüchtigung erklärt werden. Dies ist für die Nährstoffrückgewinnung aus dem Klärschlamm ein durchaus gewünschter Effekt, da eine Abtrennung aus dem Pyrolysekoks wohl nur über dessen Verbrennung möglich wäre.



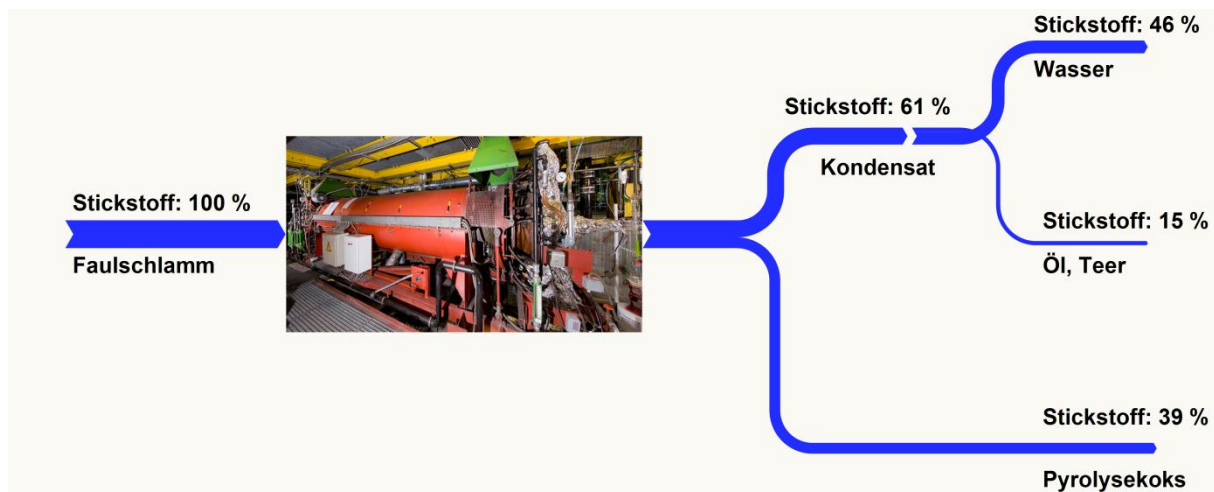
**Abbildung 7.5:** Restflüchtigengehalt und Glührückstand/Asche von Pyrolysekoks in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur



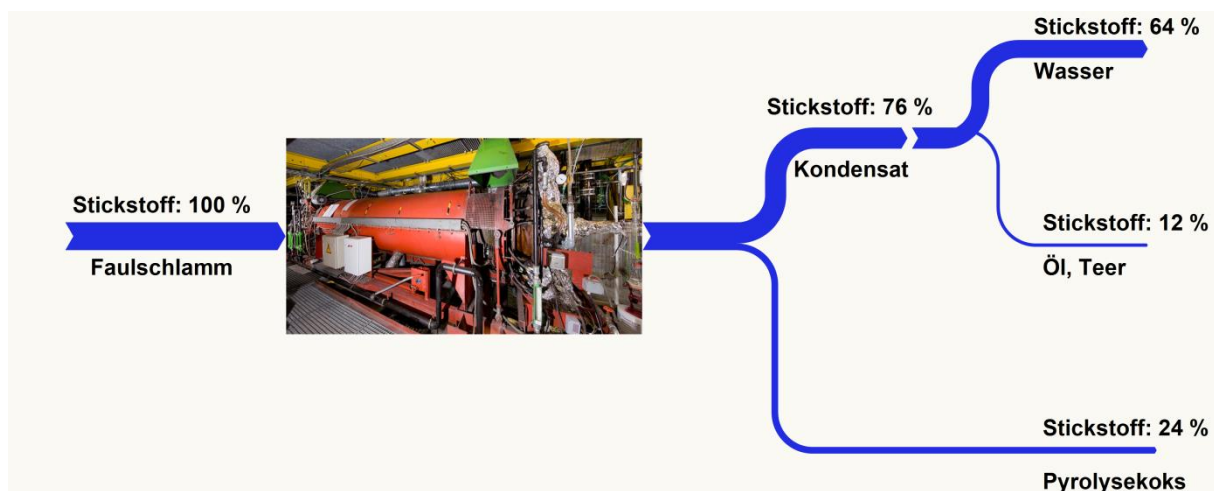
**Abbildung 7.6:** Konzentrationen von Stickstoff und Schwefel in den Pyrolysekoks in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur

### 7.3.3 Stoffflussanalysen

Für zwei deutlich unterschiedliche Pyrolysetemperaturen von 550 °C und 800 °C sind in **Abbildung 7.7** und **Abbildung 7.8** die Verteilung des Stickstoffs auf die Pyrolyseprodukte dargestellt. Hier zeigt sich anschaulich die bereits bei den Kokseigenschaften erläuterte Verflüchtigung des Stickstoffs bei höheren Temperaturen. Hauptsächlich entsteht dabei Ammoniak im Pyrolyserohgas, welches bei der Kondensation durch das Wasser ausgewaschen wird und daher im wässrigen Kondensat als Ammonium verbleibt. Während bei einer geringen Prozesstemperatur von 550 °C noch knapp 40% des Stickstoffs im Koks verbleiben und 46% im wässrigen Kondensat, sind es bei relativ hoher Temperatur von 800 °C nur noch 24% im Koks und bereits 64% im Wasser. Die im Pyrolyseöl gebundenen Stickstoffkomponenten tragen mit einem Anteil von kleiner 15% nur unwesentlich zu einer möglichen Rückgewinnung von Nährstoffen bei, zumal eine Abtrennung aus diesem als sehr schwierig und heterogen einzustufenden Stoff als sehr problematisch angesehen werden muss.



**Abbildung 7.7:** Verteilung von Stickstoff auf die Pyrolyseprodukte bei Versuch 1 (550 °C)



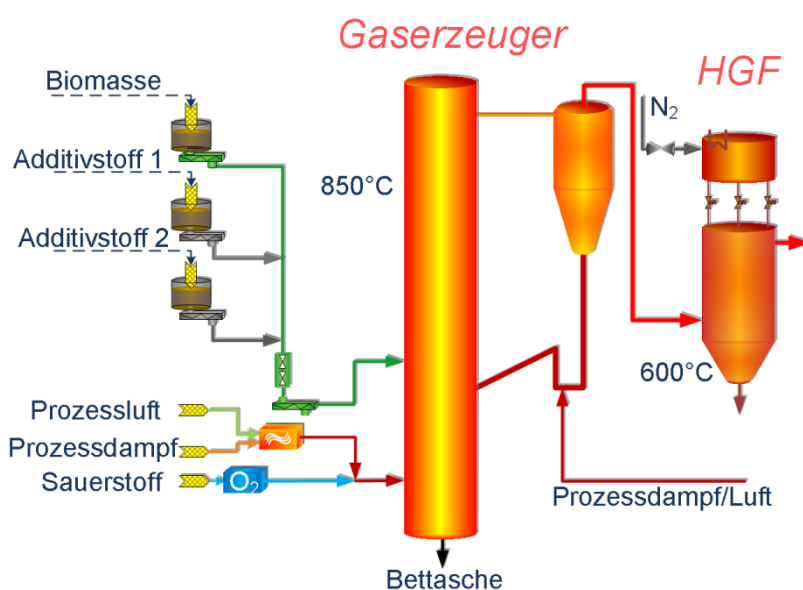
**Abbildung 7.8:** Verteilung von Stickstoff auf die Pyrolyseprodukte bei Versuch 8 (800 °C)

Auf weitere detaillierte Stoffflussanalysen wird hier verzichtet, da die an Salze gebundenen Nährstoffe (Ca, Mg, Na, K, P) im Pyrolysekoks verbleiben, ebenso wie der überwiegende Teil der Schwermetalle. Von diesen können nur die leichtflüchtigen Elemente Quecksilber und Cadmium bei höheren Prozesstemperaturen in die Kondensate übergehen.

## 8 Vergasungs-Versuche im CUTEC-Technikum

Für umfassende Untersuchungen zur Vergasung konnte in den letzten 12 Jahren durch verschiedene Forschungsprojekte eine leistungsfähige Anlage von der Brennstoffaufbereitung (Zerkleinerung im Häcksler, Trocknung) über den Eintrag, die Vergasung, die Gasreinigung und -aufbereitung entwickelt werden. Wie beim Pyrolysedrehrohr ist eine vollständige Massen-, Energie- und Stoffstrombilanzierung möglich, wie in [Biomasse 2014] schon gezeigt wurde. Für das Vorhaben besonders erwähnenswert ist an dieser Stelle der wasserbasierte Wäscher, der Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) als Hauptstickstoffverbindung aus dem Gas wäscht.

Versuche zur Vergasung fanden am CUTEC-Institut an einer Anlage mit zirkulierender Wirbelschicht (ZWS) statt. Sie arbeitet mit einer Auslegungsleistung von  $400 \text{ kW}_{\text{th}}$ . Dies entspricht einem Brennstoffstrom von üblicherweise 60 bis  $100 \text{ kg/h}$ . Der Wert ist heizwertabhängig. Der Reaktor arbeitet nach dem autothermen Prinzip. Die erforderliche Temperatur zur Zersetzung des Brennstoffs wird innerhalb des Reaktors durch eine Teilverbrennung des Einsatzstoffes erzeugt. Die Anlage kann wahlweise mit Dampf- und Sauerstoff oder alternativ als Luftvergaser, evtl. mit Dampfinsatz oder Sauerstoffanreicherung, gefahren werden.



**Abbildung 8.1:** Grundfließbild der Vergasungsanlage und Foto

Die Anlage wies ihre Leistungsfähigkeit schon vor Projektbeginn für einfache Biomassen wie Holz (eingesetzt als Späne, Span, Hackschnitzel und Pellets) ebenso wie für aschereiche Stoffe (z. B. Klärschlamm und Tiermehl) und für Biomassen mit niedrigem Ascheschmelzpunkt (z.B. Weizenstroh, getrocknete Silagen von Gras, Roggen und Mais) nach. Für Halmgüter, welche in Ballen angeliefert werden, sind ein Häcksler und ein passender Brennstoffeintrag



vorhanden. Für Brennstoffe mit niedrigem Ascheerweichungspunkt ist es möglich, Additive beizugeben.

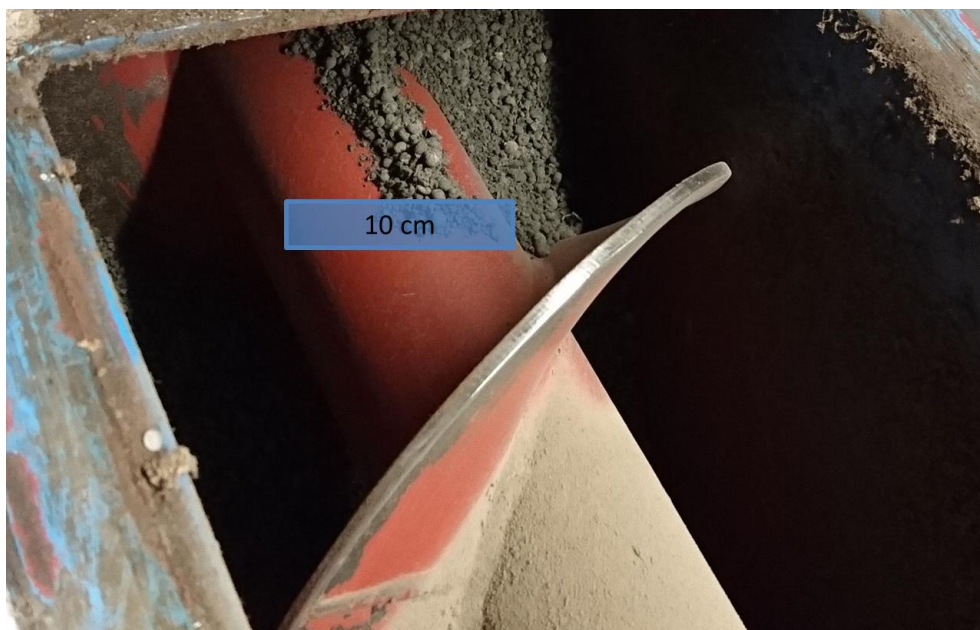
Im Rahmen des Vorhabens wurde das Synthesegas aus der Klärschlammvergasung in Abhängigkeit von verfahrenstechnischen Einstellungen untersucht. Wichtige Merkmale sind dabei beispielsweise der Heizwert und der Teergehalt des produzierten Synthesegases.

Im Projekt konnten in 2 Versuchswochen 5 Versuchspunkte gefahren werden. Neben der Variation der Temperatur zwischen niedrigen 698°C im Versuchspunkt 1605-01 und hohen 847°C im Versuchspunkt 1605-04 konnte zum Vergleich ein Versuchspunkt (1621-08) mit Dampf-Sauerstoffvergasung bei 815°C gefahren werden (siehe folgende **Tabelle 8.1**).

**Tabelle 8.1:** Übersicht Vergasungsversuche

Versuchsnummer		1	2	3	4	5
		1605-01	1605-02	1605-03	1605-04	1621-08
Massenstrom	[kg/h]	144	146	145	140	113
Leistung	[kW <sub>th</sub> ]	419	425	422	408	330
Vergasungstemperatur	[°C]	698	749	806	847	815
Vergasungsmedium	[-]	Luft				Dampf/O <sub>2</sub>

Einen Eindruck auf die Förderschnecke aus dem Brennstoffvorlagebunker gibt die folgende **Abbildung 8.2**. Wie zu sehen ist, lag der Faulschlamm als eine Art Granulat vor.



**Abbildung 8.2:** Blick auf die Austragsschnecke aus dem Brennstoffvorlagebunker mit dem als Granulat vorliegendem Faulschlamm

## 8.1 Brennstoffanalyse

Zum Einsatz bei den Pyrolyse- und Vergasungsversuchen kam ausgefaulteter und getrockneter kommunaler Klärschlamm aus dem Harz. Trotz des Wissens um die Schwermetallproblematik in der ehemaligen Bergbauregion Oberharz wurde auf diesen Klärschlamm zurückgegriffen, da mit diesem sehr gut der Verbleib der mit dem Klärschlamm eingebrachten Schwermetalle veranschaulicht werden konnte. Bereits jetzt unterliegt der genutzte Klärschlamm vor allem wegen Cadmiums (Cd) einem Ausbringungsverbot. Die Grenzwerte können gerade bei starken Niederschlägen nicht sicher eingehalten werden. Durch eine thermische Behandlung von Klärschlämmen wird die Problematik durch die Entfernung des organischen Anteils verschärft. Es findet nicht nur eine Aufkonzentrierung von Nährstoffen statt, sondern auch die von unerwünschten Schwermetallen. Dies ist allen thermischen Verfahren gemein, egal ob es sich um eine Pyrolyse, Vergasung oder Verbrennung handelt. Im Regelfall sind die Reaktionstemperaturen zu gering (Verbrennung meist knapp unter 850°C), als dass Schwermetalle abgedampft werden können. Lediglich bei metallurgischen Prozessen, wie z. B. beim Mephrec-Verfahren angewandt, wird über die übermäßig hohen Reaktionstemperaturen das Verdampfen der Schwermetalle erreicht.

Für die anstehenden Vergasungsversuche und die darauf aufbauenden Stoffstromanalysen wurde der eingesetzte Klärschlamm ausgiebig in der CUTEC analysiert. Neben der Elementaranalyse gehörten dazu auch die Ermittlung von Brennstoffkennwerten mit z. B. Brennwert und Heizwert, eine Kurz- und Spurenanalyse sowie das Ascheschmelzverhalten.

### 8.1.1 Kurz- und Elementaranalyse

Die in der folgenden **Tabelle 8.2** dargestellten Ergebnisse der Kurzanalyse geben z. B. Aufschluss über den Wasser- und Aschegehalt.

**Tabelle 8.2:** Kurzanalyse des für die Vergasungs- und Pyrolyseversuche eingesetzten kommunalen Faulschlammes - gelb: Messwerte, grün: berechnete Werte

Bezugszustand		Analysezustand (gemahlen)			Ma.-%
		angeliefert	wasserfrei	wasser- und aschefrei	
		i. an.	wf	waf	
<b>Kurzanalyse</b>	Wassergehalt	w	20,77	0,00	0,00
	Asche (815°C)	a	29,67	37,45	0,00
	Flüchtige Bestandteile	V	43,43	54,81	87,63
	Tiegelkoks (C + Asche)	NV	35,80	45,19	12,37
	fixer Kohlenstoff	C <sub>fix</sub>	6,13	7,74	12,37
	<b>Summe</b>		<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>
	Glührückstand (550°C)	a*	31,38	39,60	0,00

Der Wassergehalt liegt knapp unter 21 %, der Aschegehalt bei annähernd 30 %. Damit liegt der Aschegehalt deutlich über den für Biomassen typischen Werten von maximal 10 %.

Die Elementaranalyse zeigt die Grundzusammensetzung der Brennstoffe. Üblicherweise bestehen Brennstoffe neben Asche und Wasser hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. In geringerem Umfang sind noch Stickstoff und Schwefel zu erwarten. Die Analysenwerte für den verwendeten Klärschlamm zeigt **Tabelle 8.3**.

**Tabelle 8.3:** Elementaranalyse des verwendeten Klärschlammes - gelb: Messwerte, grün: berechnete Werte

Bezugszustand		Analysezustand (gemahlen)			Ma.-%
		angeliefert	wasserfrei	wasser- und aschefrei	
		i. an.	wf	waf	
Elementaranalyse	Kohlenstoff (EA)	C	26,1	33,0	52,7
	Wasserstoff (EA)	H	3,62	4,57	7,31
	Sauerstoff	O	14,98	18,90	30,22
	Stickstoff (EA)	N	3,65	4,61	7,37
	Schwefel (EA)	S	1,10	1,38	2,21
	Chlor (IC)	Cl	0,060	0,076	0,121
	Fluor (IC)	F	0,022	0,028	0,044
	Wasser	w	20,77	0,00	0,00
	Asche	a	29,67	37,45	0,00
	<b>Summe</b>		<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

Die Elementaranalyse brachte demnach nichts Überraschendes zu Tage. Für den Stickstoffgehalt wurde ein Wert von 3,65 % ermittelt, beim Schwefelgehalt waren es 1,1 %. Fluor und Chlor wurden in geringen Mengen ebenfalls nachgewiesen. Die Hauptelemente im Klärschlamm sind Kohlenstoff (26,1 %), gefolgt von Sauerstoff (15 %) und Stickstoff (3,65 %) sowie knapp dahinter Wasserstoff (3,62 %).

### 8.1.2 Brennstoffkennwerte

Die Zusammenfassung der Brennstoffkennwerte in der folgenden **Tabelle 8.4** gibt Aufschluss über die Verbrennungseigenschaften des Einsatzstoffes.

**Tabelle 8.4:** Brennstoffkennwerte des verwendeten Klärschlammes - gelb: Messwerte, grün: berechnete Werte

		Analysezustand (gemahlen)					
		Bezugszustand		angeliefert		wasserfrei	wasser- und aschefrei
				i. an.		wf	waf
<b>Brennstoff- kennwerte</b>	Mindestsauerstoffbedarf	$O_{min}$	0,59	0,74	1,18	$m^3/kg$	
	Mindestluftmenge	$l_{min}$	2,79	3,53	5,64	$kg/kg$	
			3,61	4,56	7,29		
	Brennwert	$H_o$	11,42	14,42	23,05	$MJ/kg$	
Heizwert	$H_u$	10,06	13,33	21,31			

Der Heizwert des eingesetzten Klärschlammes lag bei etwa 10 MJ/kg. Auf Grund des erhöhten Ascheanteils werden Werte von ähnlich feuchten Biomassen nicht erreicht. Über den Mindestsauerstoff- bzw. Mindestluftbedarf wird bei der Versuchsauswertung die Luftzahl berechnet. Außerdem gibt sie vorab einen Hinweis auf die für bestimmte Temperaturen erforderliche Luftmenge in Abhängigkeit vom Massenstrom des Einsatzstoffes.

### 8.1.3 Ascheschmelzverhalten

Die vorab durchgeführten Untersuchungen mittels Ascheschmelzmikroskops zum Schmelzverhalten der anfallenden Asche geben Hinweise auf das Verhalten des Einsatzstoffes im Reaktor. Sie zeigen, bis zu welchen Temperaturen im Reaktor keine Verbackungen zu erwarten sind. Die Messwerte von 3 Klärschlammchargen zeigt die **Tabelle 8.5**.

**Tabelle 8.5:** Ascheschmelzverhalten des Einsatzstoffes

<b>Ascheschmelzverhalten, 3 verschiedene KS-Aschen von 550 °C</b>	Atmosphäre		oxidierend			$^{\circ}C$
	Sinterbeginn	$T_s$	890	920	880	
	Erweichungstemperatur	$T_E$	1040	1060	1035	
	Halbkugeltemperatur	$T_H$	1225	1200	1210	
	Fließtemperatur	$T_F$	1260	1250	1240	

Mit einem Sinterbeginn um 900°C sollten eigentlich Versuche bis etwa 850°C problemlos durchzuführen sein. Während der Versuche kam es bei dieser hohen Temperatur doch zu Verbackungen, die auf lokal erhöhte Temperaturen schließen lassen, siehe auch **Kapitel 8.5** „Verbackungen im Vergasungsbetrieb“.

### 8.1.4 Spurenanalyse

Nährstoffe und Schwermetalle werden mit der Spurenanalyse erfasst. Zur Ermittlung der Spurenstoffe kommt hierzu bei der CUTEC das ICP-OES-Verfahren zum Einsatz. Zuvor wurde ein sogenanntes Screening auf enthaltene Elemente durchgeführt. Die gefundenen Elemente wurden anschließend quantifiziert. Die Ergebnisse zeigt **Tabelle 8.6**.

**Tabelle 8.6:** Spurenanalyse des verwendeten Klärschlammes; Hervorhebungen: rot potentielle Grenzwertverletzungen nach DüMV, lila Nährstoffgehalte - gelb: Messwerte, grün: berechnete Werte

Bezugszustand		Analysezustand (gemahlen)			mg/g
		angeliefert	wasserfrei	wasser- und aschefrei	
		i. an.	wf	waf	
Aluminium	Al	15,4	19,4	31,0	
Calcium	Ca	41,6	52,5	83,9	
<b>Cadmium</b>	<b>Cd</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	0,02	
Eisen	Fe	40,1	50,7	81,0	
<b>Kalium</b>	<b>K</b>	<b>1,28</b>	<b>1,61</b>	2,58	
Magnesium	Mg	3,81	4,8	7,69	
Natrium	Na	0,54	0,68	1,09	
<b>Phosphor</b>	<b>P</b>	<b>29,8</b>	<b>37,6</b>	60,2	
<b>Blei</b>	<b>Pb</b>	<b>0,07</b>	<b>0,09</b>	0,15	
Schwefel	S	11,4	14,4	23,0	

Mit knapp 30 mg/g (3%) im angelieferten Zustand und 37,6 mg/g (3,8 %) in der Trockenmasse liegt der Phosphorgehalt für Klärschlamm auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau.

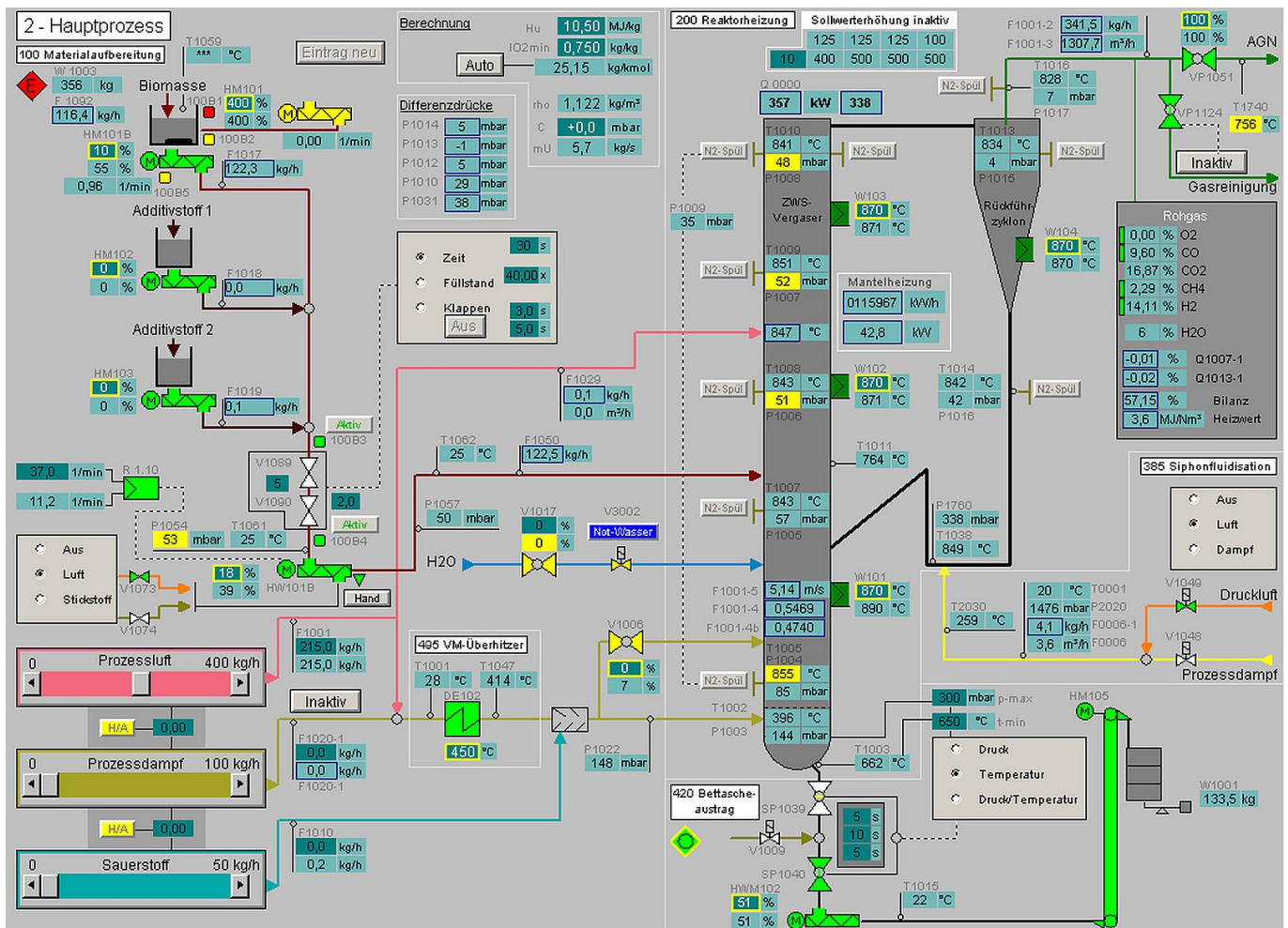
Mit roter Schrift sind zwei kritische Schwermetalle Cadmium (Cd) und Blei (Pb) hervorgehoben. Bei Cadmium wird wie erwartet der Grenzwert der Düngemittelverordnung weit überschritten. Der Grenzwert liegt bei 0,0015 mg/g, gemessen wurden im Klärschlamm 0,01 mg/g im wasserfreien Zustand. Bei Blei wurde ein nah am Grenzwert liegender Wert ermittelt. Der DüMV-Grenzwert liegt bei 0,15 mg/g, nachgewiesen wurden 0,09 mg/g im trockenen Klärschlamm. Mit der erzeugten Filterasche wurde schließlich dieser Grenzwert überschritten. Wie später in **Tabelle 8.8** zu sehen ist, liegen die Blei-Gehalte in den Filteraschen zwischen 0,2 und 0,3 mg/g und damit bis zum Doppelten über dem Grenzwert. Der Cadmium-Wert steigt auf Werte zwischen 0,03 und 0,04 mg/g und damit weit jenseits des Grenzwertes laut DüMV.



## 8.2 Durchführung der Vergasungsversuche

In zwei Versuchswochen wurden im Dreischicht-Betrieb zusammen 5 Versuchspunkte angefahren. In der ersten Versuchswoche wurden bei Luftvergasung vier verschiedene Temperatureinstellungen durchgeführt. In einer zweiten Versuchswoche wurde ein Versuchspunkt zur Dampf-Sauerstoff-Vergasung nachgeholt.

Die folgende **Abbildung 8.3** zeigt ein Foto des Prozessleitrechners während eines Versuches.



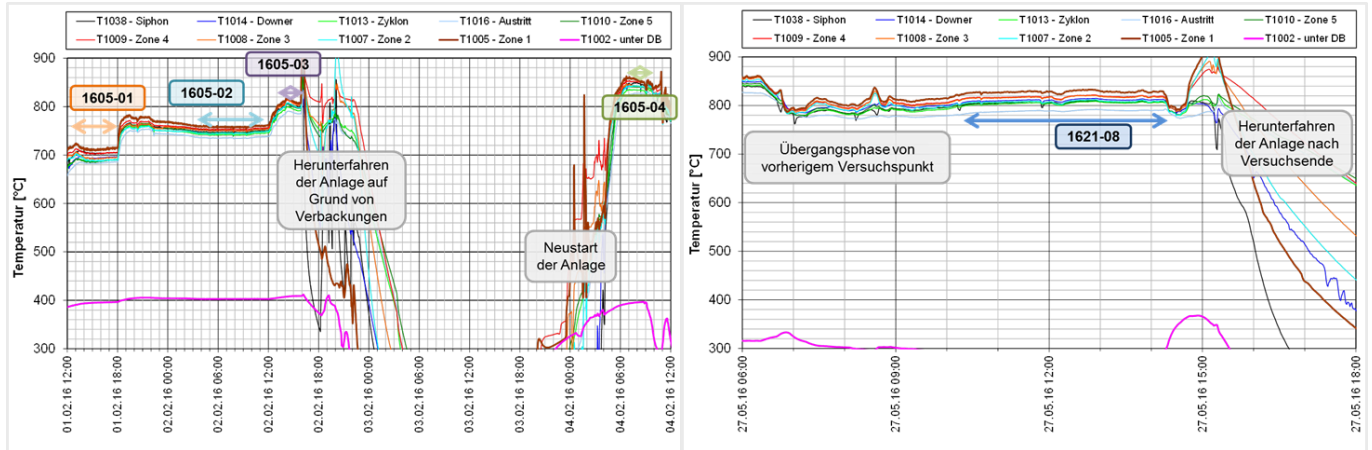
**Abbildung 8.3:** Bildschirmfoto vom Leitreechner während der Klärschlamm-Vergasungsversuche, Versuchspunkt 1605-04 mit einer mittleren Vergasungstemperatur von 847°C

Im linken oberen Bereich sind die Brennstoff- und Additivzuführung zu sehen. Darunter sind die Regler für Prozessluft (Sollwert 215 kg/h, vergleiche auch Massenbilanz in **Abbildung 8.6**), Dampf und Sauerstoff zu erkennen.



## 8.2.1 Temperaturverlauf

In den beiden Diagrammen der folgenden **Abbildung 8.4** sind die Temperaturverläufe des Vergasungsreaktors in den beiden Versuchswochen dargestellt.



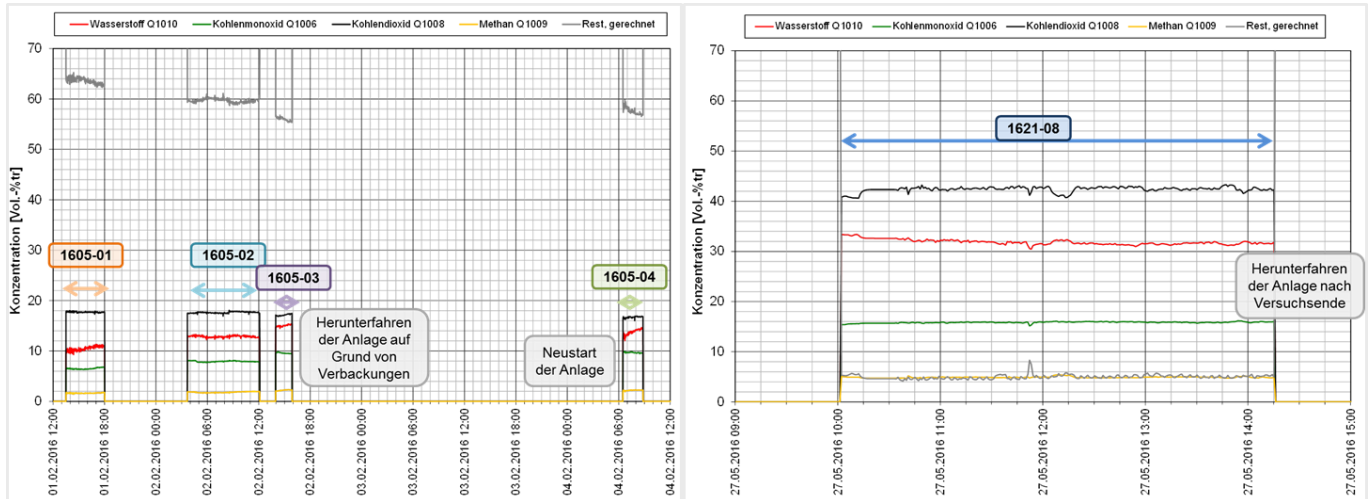
**Abbildung 8.4:** Temperaturverläufe verschiedener Reaktortemperaturen während der Versuche, links: Versuche 1605-01 bis 1605-04, rechts Versuchspunkt 1621-08

Das linke Diagramm zeigt die Versuchspunkte 1605-01 bis 1605-04. Im rechten Diagramm ist der nachgeholt Versuchspunkt 1621-08 zur Dampf-Sauerstoff-Vergasung zu sehen. Dargestellt sind die Temperaturverläufe des Vergasungsreaktors an verschiedenen Messstellen. Der Mittelwert aus den fünf in der Vergasungszone liegenden Temperaturmessstellen T1005, T1007, T1008, T1009 und T1010 liefert den über den Versuchszeitraum zeitlich gemittelten Wert zur Vergasungstemperatur, wie z. B. in **Tabelle 8.1** genannt.

Nach Versuch 1605-03 führten Verbackungen in der Anlage dazu, dass die Anlage heruntergefahren werden musste. Nach Beseitigen dieser Anhaftungen (s. **Abbildung 8.12**) war ein Wiederanfahren möglich, so dass ein vierter Versuchspunkt bei hoher Vergasungstemperatur durchgeführt werden konnte.

## 8.2.2 Gaszusammensetzung

Die Gaszusammensetzung während der Versuche geben die beiden Diagramme der folgenden **Abbildung 8.5** wider.



**Abbildung 8.5:** Gaszusammensetzung während der Versuche, links: Versuchspunkte 1605-01 bis 1605-04, rechts Versuchspunkt 1621-08

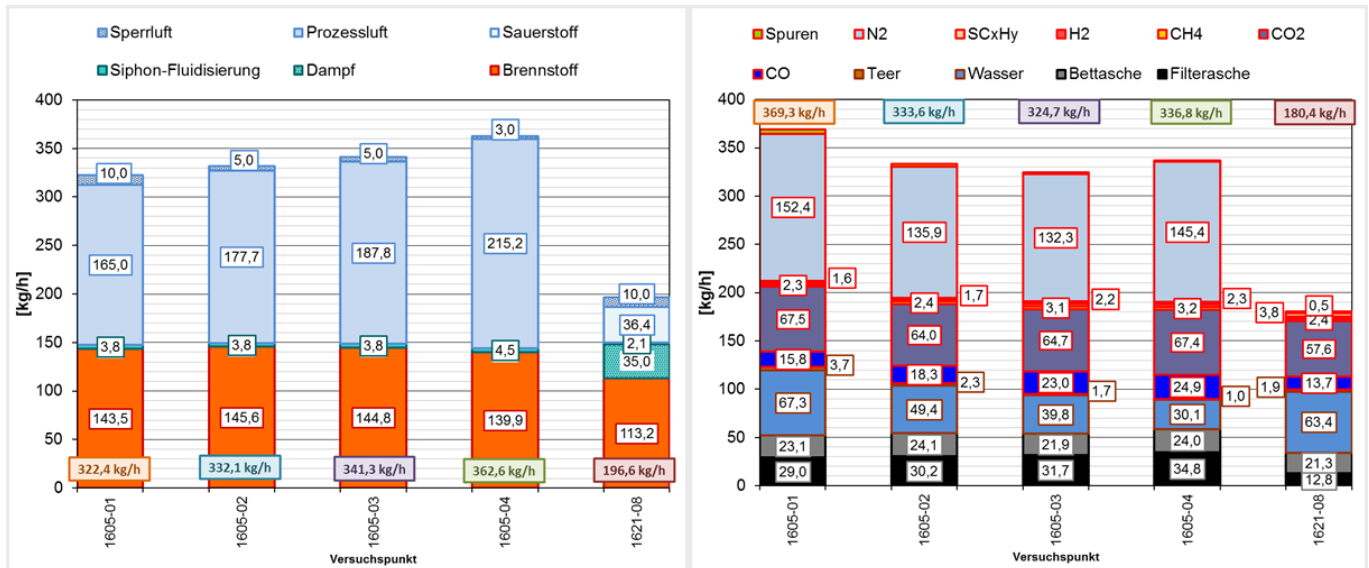
Dargestellt sind die Hauptkomponenten des Synthesegases Kohlenstoffdioxid (schwarz,  $\text{CO}_2$ ), Wasserstoff (rot,  $\text{H}_2$ ), Kohlenmonoxid (grün,  $\text{CO}$ ) und Methan (gelb,  $\text{CH}_4$ ).

Auffällig ist die grundsätzlich andere Zusammensetzung bei Dampf-Sauerstoff-Vergasung (rechtes Diagramm, Versuchspunkt 1621-08) und Luftvergasung (linkes Diagramm, Versuchspunkte 1605-01 bis 1605-04): Bei der Luftvergasung wird über die Luft nicht umsetzbarer Stickstoff dem Vergasungsprozess zugeführt. Dieser verdünnt das Synthesegas und führt zu den erkennbar niedrigeren  $\text{H}_2$ -,  $\text{CO}$ -,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen im Synthesegas. Absolut gesehen ändern sich jedoch die Massenströme der sonstigen Permanentgasbestandteile ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) kaum, wie die Massenbilanz in **Abbildung 8.6** im folgenden Kapitel zeigt.

### 8.3 Bilanzierung

#### 8.3.1 Massenbilanz

Die beiden folgenden Diagramme in **Abbildung 8.6** zeigen die ein- und ausgehenden Massenströme für die fünf Versuchspunkte.



**Abbildung 8.6:** Massenbilanz für die fünf Versuchspunkte bei der Vergasung von Klärschlamm, links: Eingangsmassenströme, rechts: Ausgangsmassenströme

Zunächst fallen die sowohl eingangs- als auch ausgangsseitig deutlich kleineren Säulen des Versuchspunktes 1621-08 auf. In diesem Versuchspunkt wurde eine Dampf-Sauerstoff-Vergasung durchgeführt. Bei den ersten vier Versuchspunkten handelt es sich um eine Luftvergasung. Zum Erreichen einer gleichen Temperatur und einer gleichen Luftzahl wird erheblich mehr Luft benötigt als in Summe Sauerstoff und Dampf bei der Sauerstoffvergasung. Eine ähnliche Temperatur wiesen die Versuchspunkte 1621-03 mit 803°C und 1621-08 mit etwa 815°C auf. Bei der Luftvergasung wurden insgesamt 191,6 kg/h Luft bestehend aus 187,8 kg/h Prozessluft und 3,8 kg/h Luft für die Siphonfluidisierung zugegeben und bei der Dampf-Sauerstoff-Vergasung kamen insgesamt nur 73,4 kg/h Vergasungs- und Fluidisierungsmedium, zusammengesetzt aus 35 kg/h Dampf, 36,4 kg/h Sauerstoff und 2 kg/h Siphonfluidisierung (Dampf) zusammen. Der reduzierte Brennstoffmassenstrom im letzten Versuchspunkt ist bei der Massenbilanz im Gegensatz zur Enthalpiebilanz nachrangig, vergleiche **Abbildung 8.7**. Auf der Ausgangsseite fehlt damit der bei der Luftvergasung hohe Stickstoffstrom.

Bei der Luftvergasung ist der Hauptmassenstrom am Eingang Luft. Bei der Dampf-Sauerstoff-Vergasung wird mehr Brennstoff als Vergasungs- und Fluidisierungsmedium zugegeben.

Zum Erreichen höherer Temperaturen muss bei Vergasungsprozessen die Luftzahl angehoben werden. Bei gleichem oder ähnlichem Brennstoffmassenstrom wird dazu die zugeführte Menge an Sauerstoff oder Luft erhöht. Dies spiegelt sich auch in der Massenbilanz wider: Bei den Luftvergasungsversuchen wurde zur Temperaturerhöhung mehr Luft zugegeben. Bei nied-

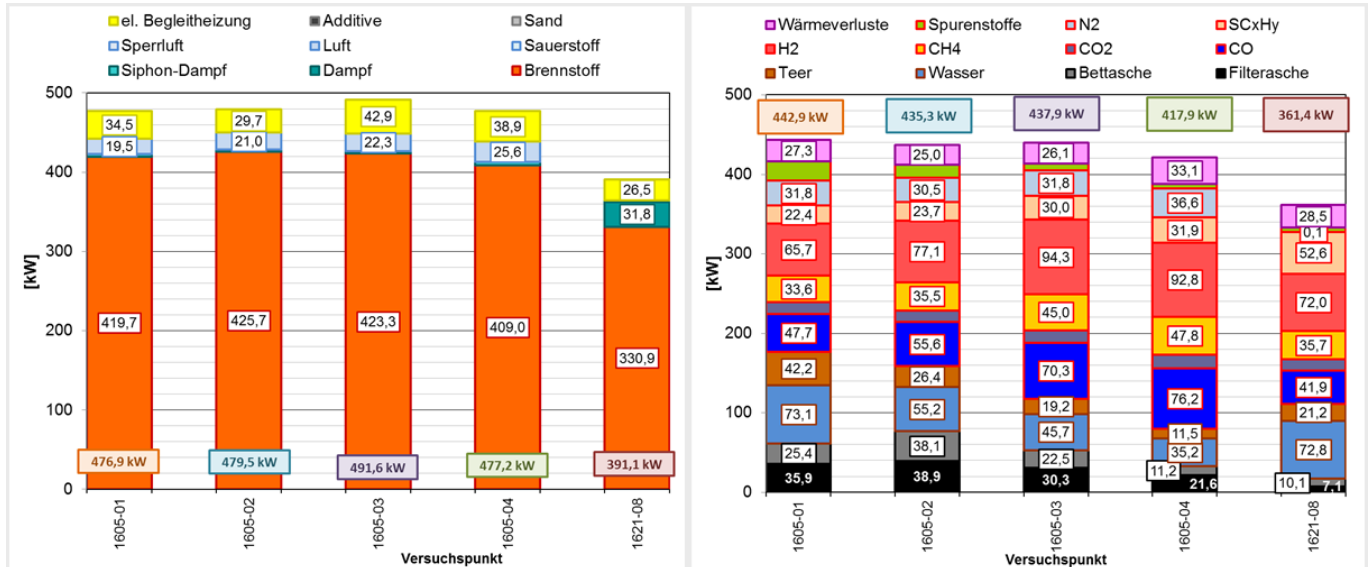
riger Vergasungstemperatur (Versuchspunkt 1605-01, 698°C) wurden 165 kg/h Luft zugeführt, bei der hohen Temperatur (Versuchspunkt 1605-04, 847°C) bereits 215 kg/h. Die Temperaturen dazwischen wurden erwartungsgemäß mit dazwischen liegenden Luftmengen erreicht.

Auf der Ausgangsseite fällt bei den Versuchen zur Luftvergasung der hohe Stickstoffstrom auf (Versuchspunkte 1605-01 bis 1605-04). Dieser resultiert aus dem Vergasungsmedium Luft, die zu über 75 Ma.-% aus Stickstoff besteht. Als inertes Molekül gelangt es direkt in das Synthesegas (vgl. **Abbildung 8.5**). Dort reduziert es den Heizwert des Gases (**Abbildung 8.10, Tabelle 8.10**). Signifikant niedriger ist der Stickstoffgehalt und -massenstrom entsprechend bei der Dampf-Sauerstoffvergasung.

Der mit der Vergasungstemperatur steigende Filteraschestrom (Versuchspunkt 1605-01, 698°C: 29 kg/h gegenüber 1605-04, 847°C: 34,8 kg/h) resultiert aus den veränderten Strömungsverhältnissen im Reaktor. Als Zirkulierende Wirbelschicht ausgelegt, besitzt der CUTEC-Vergaser einen Zyklon, in dem eine Aufteilung in schwerere Feststoffe (Sand als Bettmaterial und nicht vollständig umgesetzter Brennstoff) und Rohgas, bestehend aus leichteren und feineren Feststoffen (Flugkoks) sowie Synthesegas stattfindet. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit wird hier absolut gesehen mehr Flugkoks ausgetragen.

### 8.3.2 Enthalpiebilanz

Die Enthalpiebilanz zeigen die beiden folgenden Diagramme in **Abbildung 8.7**. Dargestellt sind auf der linken Seite die eingehenden Enthalpieströme und im rechten Diagramm die ausgehenden Ströme. Wieder fällt wie bei der Massenbilanz die kürzere Säule des letzten Versuchspunktes auf. Diesmal jedoch resultiert dies weniger aus dem niedrigeren Vergasungsmediumstrom (Luft oder Dampf-Sauerstoff) als vielmehr dem reduzierten Brennstoffmassenstrom.



**Abbildung 8.7:** Enthalpiebilanz der fünf Versuche zur Klärschlammvergasung

Den deutlich größten Anteil am Eingangsenthalpiestrom hat der Brennstoffstrom (409 bis 426 kW von gesamt 472 bis 480 kW bei der Luftvergasung). Die elektrische Begleitheizung (gelber Block) gleicht Wärmeverluste der Wirbelschichtvergasungsanlage (lila Block auf der Ausgangsseite) aus. Die über Luft und Dampf zugeführten Enthalpieströme liegen auf ähnlichem Niveau, obwohl die Massenströme sich deutlich unterscheiden (vergleiche **Abbildung 8.6**).

Die tendenziell sinkenden Enthalpieströme mit steigender Vergasungstemperatur über die Versuchspunkte 1605-01 bis 1605-04 ist ein Ergebnis des erheblich sinkenden Kohlenstoffgehalts in den Aschen. Der niedrigere Kohlenstoffgehalt mit steigender Vergasungstemperatur ist auf einen besseren Ausbrand der Aschen zurückzuführen. Der bessere Ausbrand hingegen ist ein Resultat der verbesserten Zirkulation im Reaktor. Der Kohlenstoffgehalt sinkt stärker als der Massenstrom der Filterasche ansteigt.

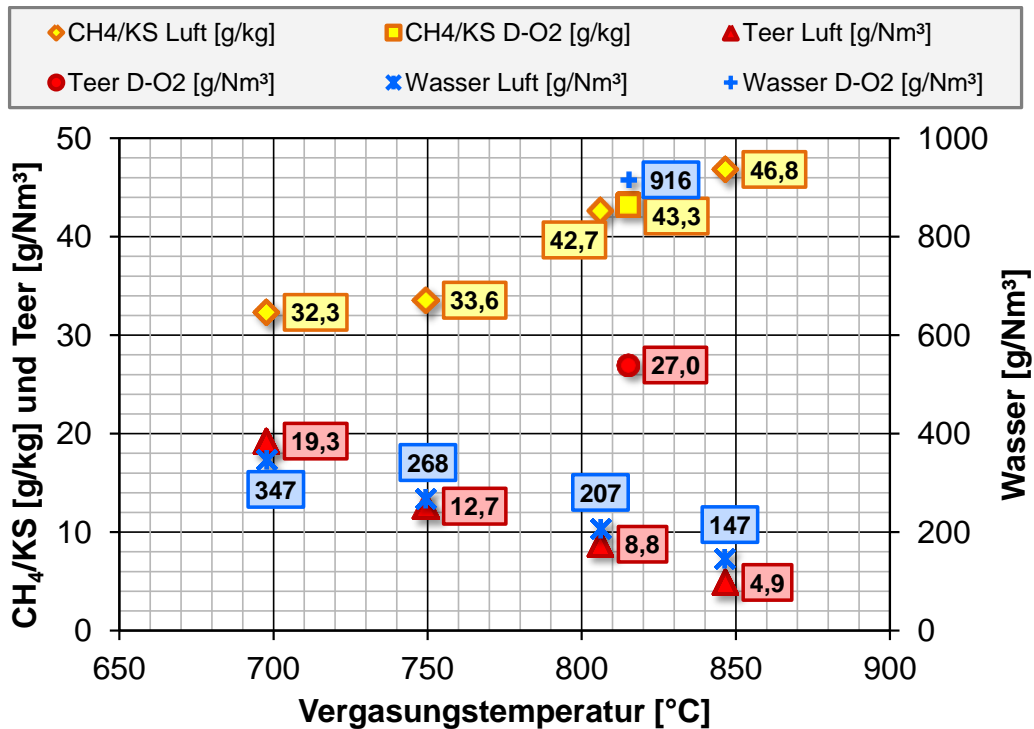
Den Hauptanteil der Ausgangsenthalpieströme haben die Synthesegasbestandteile Wasserstoff (H<sub>2</sub>, rot), Kohlenmonoxid (CO, blau) und das heizwertreiche Methan (CH<sub>4</sub>, gelb). Es folgen die noch gasförmigen Kohlenwasserstoffe mit bis 3 Kohlenstoffatomen. Dargestellt sind diese als Summe (orange, SCxHy). Insbesondere Ethen (Ethylen, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) liefert unter diesen den überwiegenden Anteil im Synthesegas.

## 8.4 Versuchsergebnisse

### 8.4.1 Synthesegaseigenschaften

#### Methanausbeute und Kondensatgehalte im Synthesegas

Das folgende Diagramm in **Abbildung 8.8** zeigt zum einen die Kondensatgehalte aufgeschlüsselt nach Wasser und Teer und zum anderen die Methanausbeute bezogen auf den Einsatzstoff Klärschlamm jeweils über die Vergasungstemperatur dargestellt. Mit „D-O2“ sind Versuchspunkte der Dampf-Sauerstoff-Vergasung markiert. Das Nachwort „Luft“ bezeichnet entsprechende Werte aus der Luftvergasung.



**Abbildung 8.8:** Kondensatgehalt (Wasser und Teer) und Methan-Ausbeute (CH<sub>4</sub>/KS) über Vergasungstemperatur dargestellt; D-O<sub>2</sub>: Dampf-Sauerstoff-Vergasung

Die Methanausbeute je eingesetztes Kilogramm Klärschlamm (CH<sub>4</sub>/KS) nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei einer Vergasungstemperatur von 700°C werden 32,3 g<sub>CH<sub>4</sub></sub>/kg<sub>KS</sub> erzielt, bei 850°C bereits 46,8 g<sub>CH<sub>4</sub></sub>/kg<sub>KS</sub>. Zwischen Dampf-Sauerstoff- und Luftvergasung gibt es bei vergleichbarer Temperatur keinen nennenswerten Unterschied. Beide Werte liegen um 43 g<sub>CH<sub>4</sub></sub>/kg<sub>KS</sub> bei knapp über 800°C.

Die Teergehalte im Synthesegas nehmen mit steigender Temperatur kontinuierlich ab. Bei der Luftvergasung sinken die gemessenen Werte von 19,3 g/Nm<sup>3</sup> bei etwa 700°C auf unter 5 g/Nm<sup>3</sup> bei annähernd 850°C. Dies ist auf den besseren Brennstoffumsatz bei höheren Temperaturen zurückzuführen. Dieser resultiert zum einen aus den höheren Reaktionsgeschwindigkeiten; zum anderen aber auch aus die weiter in Richtung Verbrennung geschobene Reaktion, siehe hierzu auch die ermittelten Lambda-Werte in **Abbildung 8.9**. Hinzu kommen

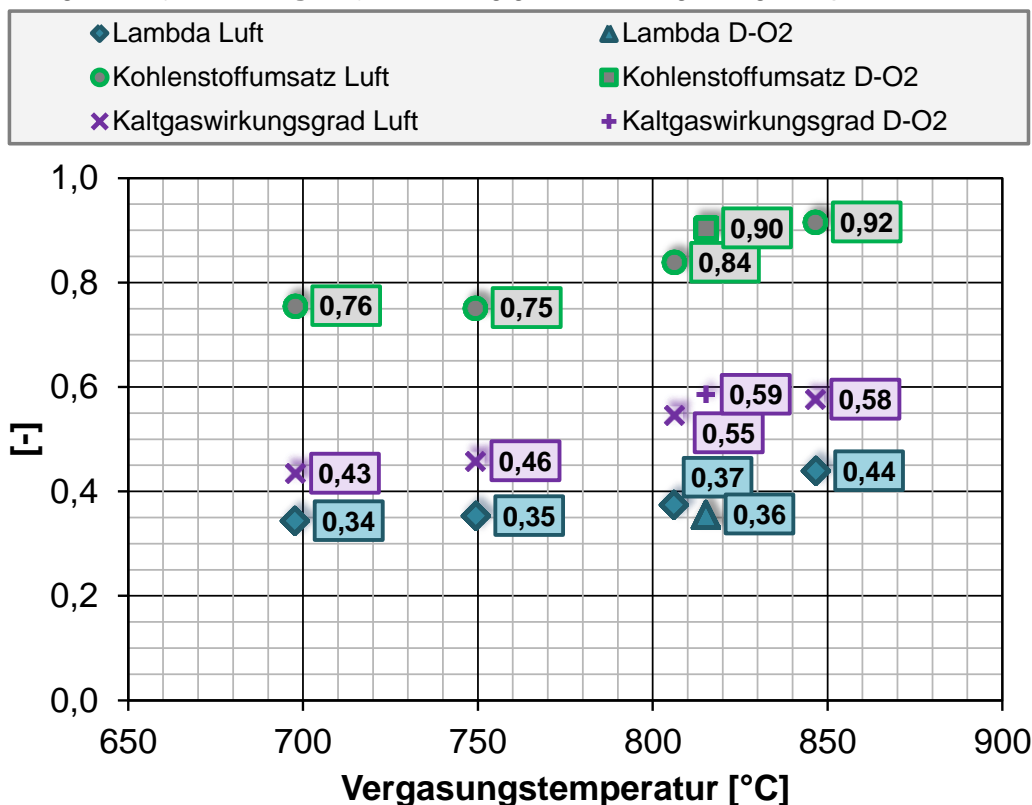


Verdünnungseffekte durch die vermehrt zugesetzte Prozessluft. Der in dieser mitgeführte Stickstoff als inerte Gaskomponente gelangt direkt in das Synthesegas. Bei der Dampf-Sauerstoffvergasung fehlen hingegen diese Verdünnungseffekte durch Stickstoff gänzlich. Entsprechend höher liegt der Teergehalt im Vergleich zur Luftvergasung bei ähnlicher Temperatur. Bei den ähnlichen Versuchspunkten knapp über 800°C wurden bei der Dampf-Sauerstoff-Vergasung 27 g/Nm<sup>3</sup> Teer im Synthesegas ermittelt, bei der Luftvergasung lediglich ein Drittel (8,8 g/Nm<sup>3</sup>). Die absolute Menge an Teer liegt bei der Dampf-Sauerstoff-Vergasung hingegen mit 1,9 kg/h auf den ersten Blick nur unwesentlich höher als bei der Luftvergasung (1,7 kg/h, siehe Massenbilanz in **Abbildung 8.6**). Jedoch muss berücksichtigt werden, dass mit 113,2 zu 144,8 kg/h über 20 % weniger Brennstoff zugeführt wurde und damit die Teerbildungsrate auf die Einsatzmenge bezogen höher liegt.

Der Wassergehalt im Synthesegas liegt erwartungsgemäß bei der Dampf-Sauerstoff-Vergasung um Größenordnungen höher als bei der Luftvergasung (916 gegenüber 207 g/Nm<sup>3</sup> bei den beiden Versuchspunkten knapp über 800°C).

### Luftzahl, Kohlenstoffumsatz und Kaltgaswirkungsgrad

Zur Erreichung höherer Temperaturen muss bei Vergasungsprozessen bei ansonsten vergleichbaren Bedingungen die Luftzahl  $\lambda$  angehoben werden. Dargestellt sind die Werte im folgenden Diagramm (**Abbildung 8.9**) in Abhängigkeit der Vergasungstemperatur.



**Abbildung 8.9:** Luftzahl  $\lambda$ , Kohlenstoffumsatz und Kaltgaswirkungsgrad bei den unterschiedlichen Temperaturen bei Dampf-Sauerstoff- und Luftvergasung; D-O2: Dampf-Sauerstoff-Vergasung

Bei einer Vergasungstemperatur von 700°C reichte eine Luftzahl von 0,34. Bei 850°C musste sie auf bis zu 0,44 angehoben werden. Generell liegen die Luftzahlen im Vergleich zur Biomassevergasung auf einem höheren Niveau. Dies ist dem Umstand geschuldet, dass der eingesetzte Klärschlamm mit knapp 30 % einen deutlich höheren Ascheanteil aufwies als die sonst üblichen Biomassen. Zur Erwärmung des deutlich höheren nicht brennbaren Ascheanteils muss entsprechend mehr Material verbrannt werden, um die gleichen Temperaturen zu erzeugen.

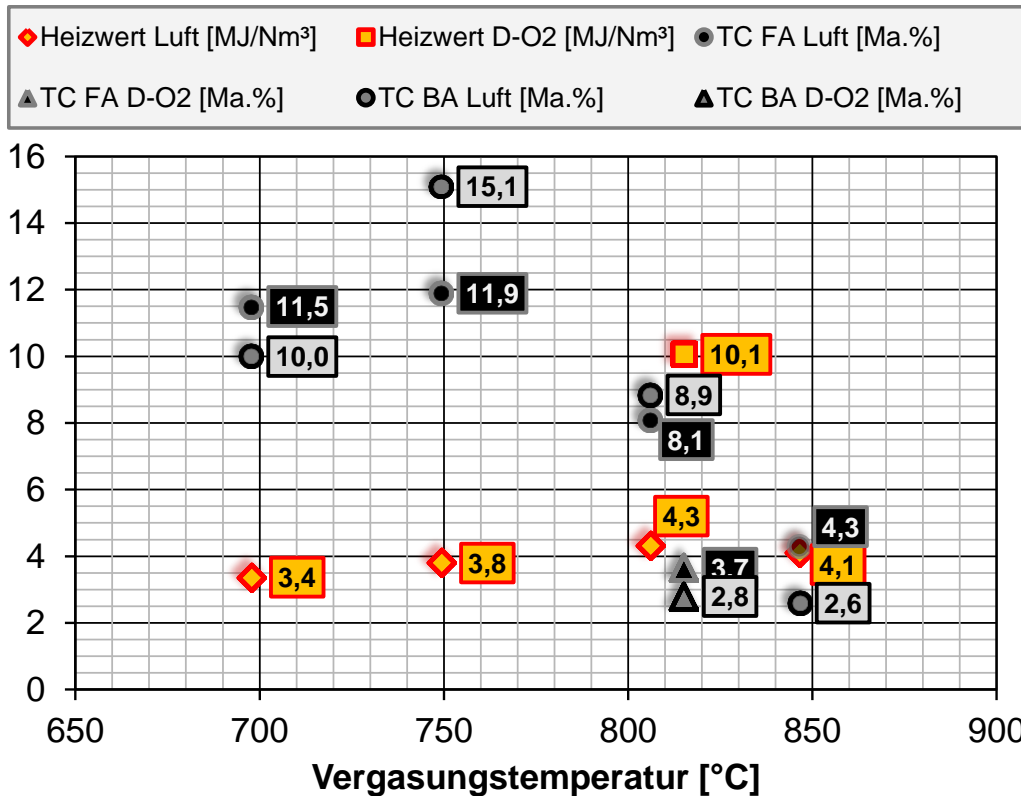
Im gleichen Diagramm (**Abbildung 8.9**) sieht man den Kohlenstoffumsatz und den Kaltgaswirkungsgrad. Der Kohlenstoffumsatzgrad gibt an, wieviel Kohlenstoff des Einsatzstoffes in das Permanentgas gelangen. Diese Werte steigen tendenziell mit zunehmender Vergasungstemperatur. Der Kohlenstoffumsatz bei der Dampf-Sauerstoff-Vergasung liegt mit 0,9 knapp über dem Wert bei Luftvergasung (0,84) und gleicher Temperatur.

Der Kaltgaswirkungsgrad ergibt sich aus der Enthalpiebilanz. Er ist das Verhältnis aus der Permanentgasleistung und zugeführter Brennstoffleistung. Der Wert steigt sukzessive mit zunehmender Vergasungstemperatur von 0,43 bei knapp 700°C (Versuchspunkt 1605-01) auf bis zu 0,58 bei etwa 850°C im Versuchspunkt 1605-04. Getoppt wird dieser Wert noch von dem bei Dampf-Sauerstoff-Vergasung im Versuchspunkt 1621-08 bei 815°C ermitteltem Wert von 0,59. Der vergleichbare Wert aus der Luftvergasung bei 806°C im Versuchspunkt 1605-03 liegt mit 0,55 leicht darunter.

Die dargestellten Vergleichswerte des Kohlenstoffumsatzes und des Kaltgaswirkungsgrades aus der Dampf-Sauerstoff- und Luftvergasung legen den Schluss nahe, dass die Dampf-Sauerstoffvergasung energetisch gesehen effektiver abläuft. Die Verluste über den inerten Stickstoffstrom sind bei der Dampf-Sauerstoffvergasung minimal.

### **Heizwert des Synthesegases und Kohlenstoffgehalte der Filter- und Bettaschen**

Das folgende Diagramm (**Abbildung 8.10**) zeigt den Ascheausbrand (Restkohlenstoffgehalt, TC) in den am CUTEC-Vergaser anfallenden Bett- und Filteraschen sowie den Heizwert des Permanentgases bei den untersuchten Vergasungstemperaturen.



**Abbildung 8.10:** Heizwert des Synthesegases und Kohlenstoffgehalte der Filter- und Bettaschen bei Dampf-Sauerstoff und Luftvergasung bei verschiedenen Vergasungstemperaturen; D-O2: Dampf-Sauerstoff-Vergasung

Bett- und Filteraschen weisen bei gleicher Temperatur einen ähnlichen Kohlenstoffgehalt auf. Das ist insofern bemerkenswert, als dass üblicherweise bei der Biomassevergasung die Kohlenstoffgehalte in den Filteraschen signifikant über denen der Bettaschen liegen. Als atypisch können auch die Massenstrom-Verhältnisse aus Bettasche zu Filterasche angesehen werden: Diese liegen zumindest bei den Dampf-Sauerstoff-Vergasungsversuchen unter 1 (s. **Tabelle 8.10**). Bei der Biomassevergasung wurden eher Werte über 1 ermittelt. Als Ursache soll die Qualität des Ausgangsmaterials herangeführt werden (siehe z. B. auch **Abbildung 8.2**). Das hoch aschehaltige Granulat zerfällt beim Vergasungsprozess offensichtlich vergleichsweise langsam in feine Partikel. Erst weit abreagierte Teilchen und vielfach zirkulierte Teilchen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt verlassen den Reaktor. Auch große Oberflächen des Granulats mit damit einhergehender schneller Umsetzungsfähigkeit können für dieses Phänomen sorgen.

Mit 10,1 MJ/Nm<sup>3</sup> sticht der Heizwert des Synthesegases aus der Dampf-Sauerstoff-Vergasung im Vergleich zu den Heizwerten bei Luftvergasung (3,4 bis 4,3 MJ/Nm<sup>3</sup>) hervor. Dies hat mit der bereits zuvor beschriebenen Verdünnung des Produktgases mit Stickstoff bei der Luftvergasung zu tun. Der inerte und mitgeschleppte Stickstoff reduziert hier den Heizwert bei der Luftvergasung.

## Schwefelverbindungen im Synthesegas

Der im Einsatzstoff gefundene Schwefel geht unter reduzierenden Vergasungsbedingungen hauptsächlich in die Schwefelverbindungen Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) und Carbonylsulfid (COS) über. Für eine vollständige Oxidation wie bei Verbrennungsprozessen zu Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) oder Schwefeltrioxid (SO<sub>3</sub>) fehlt der Sauerstoff.

Die **Tabelle 8.7** zeigt die Analysenergebnisse der Synthesegasproben. Die Analysen erfolgen an der CUTEC über Gasprobenbeutel und Messung mittels Gaschromatographen mit angeschlossenem Massenspektrometer (GC-MS).

**Tabelle 8.7:** Ergebnisse der Schwefeluntersuchungen des Synthesegases

Schwefel- verbindung	Name	Schwefel- wasserstoff	Carbonyl- sulfid	Thiophen	Schwefel- kohlenstoff	Methanthiol	Ethanthiol	Dimethyl- disulfid
	Summen- formel	H <sub>2</sub> S	COS	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	CS <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> SH	C <sub>2</sub> S <sub>5</sub> SH	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
<b>Versuchspunkt</b>		[ppmv]						
nach 1605-04, D-O2		2320	390	130	73	< 4	< 4	-
1605-XX/Ende, Luft		1010	84	80	42	29	< 4	-
1621-08, D-O2		3560	277	130	84	2,7	< 2,5	3,3

Neben den genannten Schwefelverbindungen Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S, 1010 bis 3560 ppmv) und Carbonylsulfid (COS, 84 bis 390 ppmv) wurden noch Thiophen (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S, 80 bis 130 ppmv) und Schwefelkohlenstoff (CS<sub>2</sub>, 42 bis 84 ppmv) nachgewiesen. Zumindest in einzelnen Gasproben fanden sich zudem Methanthiol (CH<sub>3</sub>SH, 2,7 bis 29 ppmv) und Dimethyldisulfid (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, 3,3 ppmv).

Die Probenahmen erfolgten zumindest bei den ersten beiden Messungen nicht direkt zu den dargestellten Versuchspunkten. Die Proben wurden in einem instationären Zustand der Anlage beim Übergang von einem Versuchspunkt auf den nächsten gezogen. Angegeben ist aber, ob es sich um eine Dampf-Sauerstoffvergasung (Hinweis „D-O2“) oder Luftvergasung (Anmerkung „Luft“) handelt.

Bei der Luftvergasung machen sich wieder Verdünnungseffekte durch den über das Vergasungsmedium Luft miteingebrachten Stickstoff bemerkbar. Damit liegen die Schwefelverbindungen verdünnt vor. Bei der Dampf-Sauerstoff-Vergasung fehlen die Verdünnungseffekte und die Schwefelkonzentrationen liegen höher.

## 8.4.2 Aschen

### Spurenstoffe

Die folgende **Tabelle 8.8** zeigt die Spurenanalytik der beiden in der CUTEC-Vergasungsanlage anfallenden Aschen.

**Tabelle 8.8:** Spurenanalytik der hergestellten Filter- und Bettaschen

		Filteraschen					Bettaschen					Grenzwerte DüMV	
		1605-01	1605-02	1605-03	1605-04	1621-08	1605-01	1605-02	1605-03	1605-04	1621-08		
Spurenanalyse	Al	50,05	45,97	48,27	50,57	54,76	17,23	38,47	23,50	8,54	25,09		
	Ca	121,41	119,54	125,08	130,62	149,51	41,86	82,61	51,40	20,20	50,19		
	Cd	0,032	0,043	0,041	0,039		0,007	0,010	0,006	0,002			0,0015
	Cr	0,39	0,065	0,079	0,093		0,062	0,062	0,070	0,078			0,002
	Cu	0,70	0,54	0,58	0,61	0,80	0,22	0,41	0,25	0,085	0,25		0,9
	Fe	119,26	131,80	137,00	142,20	132,66	52,69	109,19	68,44	27,70	54,61		
	K	6,60	5,67	5,97	6,27	6,21	2,22	3,75	2,43	1,11	4,30		
	Mg	11,51	12,16	12,61	13,06	15,37	4,73	10,92	6,61	2,31	6,70		
	Mn	1,10	0,86	0,91	0,96	1,32	0,35	0,97	0,58	0,19	0,71		
	Na	4,05	2,50	2,57	2,63	2,58	1,06	1,76	1,14	0,53	1,41		
	P	66,04	89,92	93,41	96,91	98,97	33,48	67,89	44,90	21,91	43,79		
	Pb	0,31	0,22	0,23	0,23		0,10	0,16	0,087	0,015			0,15
	S	11,51	13,59	12,85	12,12	7,48	5,42	10,92	6,50	2,08	3,75		
	Si	16,40	14,78	11,75	8,72	5,25	4,63	4,37	4,04	3,70	3,69		
	Ti	2,56	2,76	2,98	3,21	9,56	1,03	1,73	1,18	0,62	2,52		
Zn	8,52	10,73	11,26	11,80	12,85	3,99	8,21	4,99	1,78	4,98			

Rot markiert sind solche Werte, die auffällig nah an den Grenzwert der Düngemittelverordnung (DüMV) heranreichen oder ihn gar überschreiten. Die Verletzungen der Grenzwerte sind dem Umstand geschuldet, dass der Schlamm aus einer ehemaligen Bergbauregion (Oberharz) stammt. Über Fremdwasser gelangen aus Abraumhalden herausgespülte Metalle in das Abwasser. Aufkonzentriert finden sie sich in den Aschen wieder. Diese Aschen sind demnach nicht direkt als Dünger verwendbar.

Die Filterasche ist beim CUTEC-Vergaser die nährstoffreichere der beiden entstehenden Aschen. Die Bettasche wird durch Bettmaterial (Sand) verdünnt. Aber auch die Schwermetalle finden sich hier vermehrt im Vergleich zur Bettasche.

Nah am Grenzwert der Düngemittelverordnung liegt der Kupferwert mit bis zu 0,8 mg/g in der Filterasche bei einem Grenzwert von 0,9 mg/g.

Eine Überschreitung des Grenzwertes findet bei den Elementen Cadmium und Blei statt, bei Cadmium auch in der Bettasche.

Die Düngemittelverordnung führt einen Grenzwert für Chrom VI auf (0,002 mg/g). Die CUTEC-Ascheanalysen geben keinen Hinweis darauf, um welches Chrom es sich beim gemessenen Wert handelt.

Phosphor liegt in den Filteraschen mit 66 bis 99 mg/g (6,6 bis 9,9 %) vor. Die Werte in den Bettaschen liegen mit 22 bis 45 mg/g (entsprechen 2,2 bis 4,5 %) darunter.

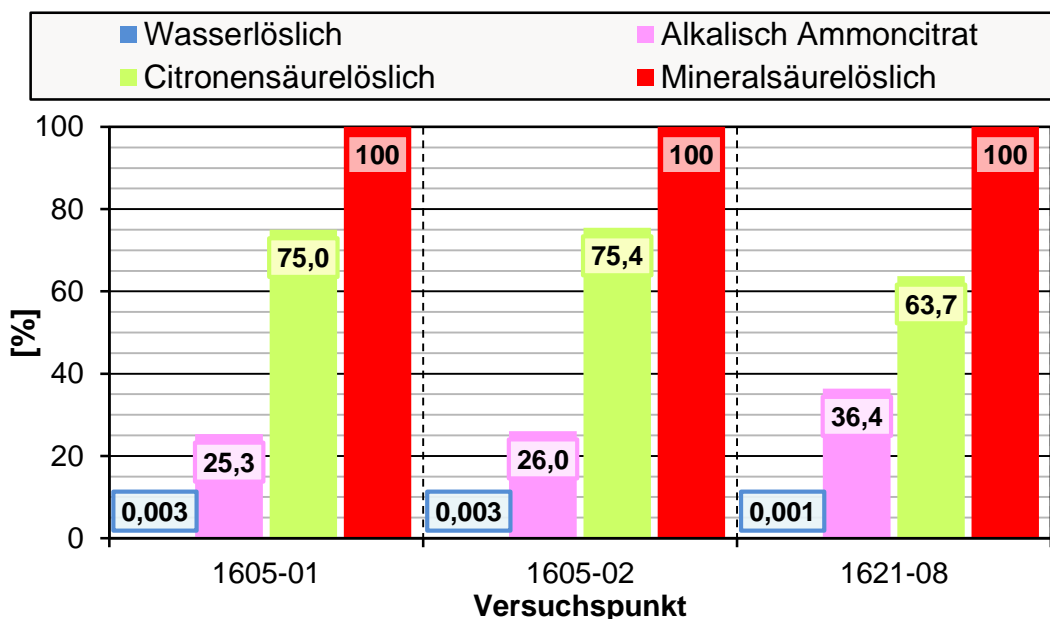
### Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors

Der nachgewiesene Phosphor in den Filteraschen liegt nur zu einem verschwindend geringen Bruchteil in wasserlöslicher Form vor, wie die folgende **Tabelle 8.9** und **Abbildung 8.11** zeigen. Damit steht der Phosphor aus den Filteraschen nicht sofort und direkt der Pflanze zur Verfügung

**Tabelle 8.9:** Pflanzenverfügbarkeit des in den Aschen gefundenen Phosphors

	1605-01		1605-02		1621-08	
	Phosphor					
	[mg/g]	[%]	[mg/g]	[%]	[mg/g]	[%]
<b>Gesamt</b>	<b>66,0</b>	<b>100</b>	<b>89,9</b>	<b>100</b>	<b>99,0</b>	<b>100</b>
Wasser	0,0018	0,0027	0,0026	0,0029	0,0010	0,0010
alkalisch Ammoncitrat	16,7	25,3	23,4	26,0	36,0	36,4
2%-Citronensäure	49,5	75,0	67,8	75,4	63,1	63,7

In alkalischem Milieu sind 25 bis 36 % des vorhandenen Phosphors löslich. In sauren Umgebungen liegen die Werte zwischen 64 und 75 %.



**Abbildung 8.11:** Wasserlöslichkeiten des Phosphors in verschiedenen Umgebungen

Die Werte der Filteraschen aus den Versuchspunkten 1605-01 und 1605-02 ähneln sich sehr stark. Ein Einfluss der unterschiedlichen Vergasungstemperaturen ist damit nicht eindeutig auszumachen. Aschen der Dampf-Sauerstoffvergasung (Versuchspunkt 1621-08) haben offensichtlich eine höhere alkalische Löslichkeit, während eine Absenkung der sauren Löslichkeit stattfindet. Die Wasserlöslichkeit ist nochmals weiter abgesenkt.



Auch in anderen Studien wird auf die schlechte Wasserlöslichkeit des Phosphors aus Klärschlammaschen hingewiesen. In [LfU 2015] werden für Aschen aus der Klärschlammverbrennung Werte von maximal 0,16 % genannt. Im Vergleich dazu liegen die Wasserlöslichkeiten des Phosphors bei konventionellen Düngern bei Superphosphat um 84 % und gar 94 % bei Tripelsuperphosphat. Recyclingdünger als MAP weist der Studie nach weitgehend Wasserlöslichkeiten von über 1 % auf. Vergleichsweise hohe Werte bis 34 % können mit dem AshDec-Verfahren erzielt werden, beim RecoPhos-Verfahren sind 41 % zu erreichen.

Die verschwindend geringe Wasserlöslichkeit des Phosphors wird in [LfU 2015] aus Aschen der Verbrennung und Vergasung auf die Bildung von schwer wasserlöslichen Phosphatmineralphasen zurückgeführt.

Stark unterschiedlich sehen die Werte des alkalisch-ammoncitratlöslichen Phosphats in den Klärschlammaschen aus. Niedrige 9,9 bis über 60,2 % wurden in genannter Studie ermittelt. Mit 25 und 36 % ordnen sich die Filteraschen aus der Vergasung bei der CUTEC in diesen Bereich ein. Anzumerken ist, dass die bayerische Studie explizit Vergasungsaschen aus der Wirbelschicht aufführt, für die niedrige 1,8 % gemessen wurden. Für MAP-Recyclingdünger wird ein ähnlicher, leicht höherer Bereich wie für Klärschlammverbrennungsaschen aufgeführt: Hier wurden Werte zwischen 21 und 70 % ermittelt. Mit dem AshDec-Verfahren können bis zu 60 % erreicht werden. Superphosphat und Tripelsuperphosphat weisen alkalisch-ammoncitratlöslichen Phosphor in Höhe von 83 und 87 % auf.

Der LfU-Studie zufolge liegen die Werte des zitronensäurelöslichen Phosphat bei den Klärschlammverbrennungsaschen typischerweise zwischen 40 und 55 %. Die CUTEC-Vergasungsaschen liegen demnach mit 64 und 75 % leicht darüber und können mit Recyclingdünger mithalten. Beim MAP wurden Werte ab 80 % ermittelt, beim AshDec-Produkt 70 bis 74 %. Die konventionellen Phosphordünger haben zitronensäurelösliche Phosphatanteile zwischen 91 (Superphosphat) und 100 % (Tripelsuperphosphat) [LfU 2015].

### **EPA-PAKs**

Eine Auswahl an Filterascheproben wurde auf die 16 EPA-PAKs untersucht. Aus dieser Gruppe wird für Benzo(a)pyren in der Klärschlammnovelle ein Grenzwert von 1 mg/kg<sub>TM</sub> genannt. In sämtlichen untersuchten Filterascheproben lag der Benzo(a)pyren-Wert unter der Nachweisgrenze, die beim gewählten Analyse-Verfahren bei 0,3 bis 0,6 mg/kg (je nach eingesetzter Probenmenge) lag. Die Grenzwerte wurden hinsichtlich Benzo(a)pyren eingehalten. In einer Probe wurde als einziger Kohlenwasserstoff aus der Gruppe der EPA-PAKs Naphthalin gefunden (2,2 mg/kg in Probe 1605-04).

### 8.4.3 Zusammenfassung und Übersicht der Versuchsparameter

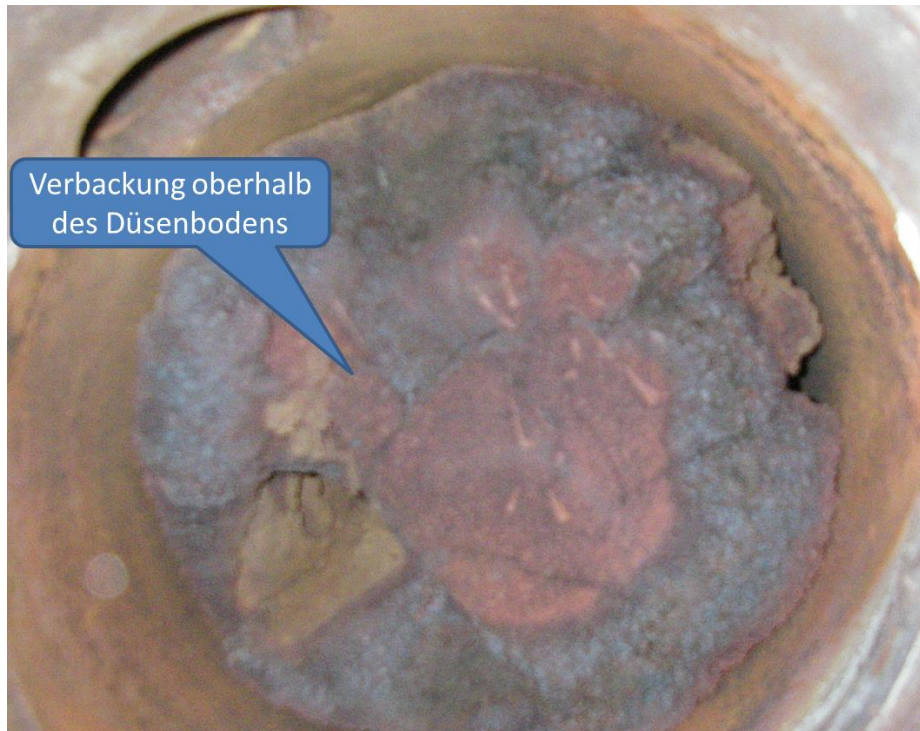
Die im Folgenden dargestellte Tabelle fasst die Versuchsergebnisse zusammen und gibt eine Übersicht der eingestellten Prozessparameter an der ArtFuel-Anlage.

**Tabelle 8.10:** Übersichtstabelle Prozessparameter, Versuchs- und Messergebnisse der Vergasungsversuche an der ArtFuel-Anlage

Versuchspunkt		1605-01	1605-02	1605-03	1605-04	1621-08	Einheit
Vergasungsmedium		Luft				Dampf-Sauerstoff	
Vergasungstemperatur		698	749	806	846	815	[°C]
Feuerungswärmeleistung		418,7	424,6	422,3	408,0	330,1	[kW <sub>th</sub> ]
Gaszusammensetzung	H <sub>2</sub>	10,5	12,9	15,0	13,8	31,9	[Vol.-%]
	CO	6,5	7,9	9,6	9,7	15,9	
	CO <sub>2</sub>	17,7	17,7	17,2	16,7	42,4	
	CH <sub>4</sub>	1,7	1,8	2,2	2,2	4,9	
	N <sub>2</sub>	62,9	58,9	55,1	56,7	0,5	
	SCxHy	0,66	0,73	0,89	0,88	4,4	
Luftzahl	λ	0,34	0,35	0,37	0,44	0,36	[-]
Kohlenstoffgehalt TC	FA	11,5	11,9	8,1	4,3	3,7	[Ma.-%]
	BA	10,0	15,1	8,9	2,6	2,8	
Methanausbeute	CH <sub>4</sub> /KS	32,3	33,6	42,7	46,8	43,3	[g <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>KS,w af</sub> ]
Heizwert	PG	3,4	3,8	4,3	4,1	10,1	[MJ/Nm <sup>3</sup> ]
Kohlenstoffumsatz		0,76	0,75	0,84	0,92	0,90	[-]
Kaltgaswirkungsgrad		0,43	0,46	0,55	0,58	0,59	
Vergaserwirkungsgrad		0,80	0,75	0,80	0,81	0,87	
Gasausbeute		1,35	1,27	1,33	1,47	0,61	[Nm <sup>3</sup> <sub>PG</sub> /kg <sub>KS</sub> ]
Verhältnis Bett-/Filterasche		0,80	0,80	0,69	0,69	1,66	[kg <sub>BA</sub> /kg <sub>FA</sub> ]
Leerrohrgeschwindigkeit		4,2	3,9	4,0	4,1	2,5	[m/s]
Gasverweilzeit in ZWS		2,0	2,2	2,1	2,1	3,5	[s]

## 8.5 Verbackungen im Vergasungsbetrieb

Im Vergasungsbetrieb kam es zu Verbackungen innerhalb der Anlage. Bei der hohen Vergasungstemperatur um 846°C im Versuchspunkt 1605-04 wuchs der Bettascheaustrag zu. Offensichtlich wurden lokal die ermittelten Sintertemperaturen der Klärschlammmasche von etwa 880°C erreicht oder sogar überschritten.



**Abbildung 8.12:** Draufsicht auf die Verbackung oberhalb des Düsenbodens

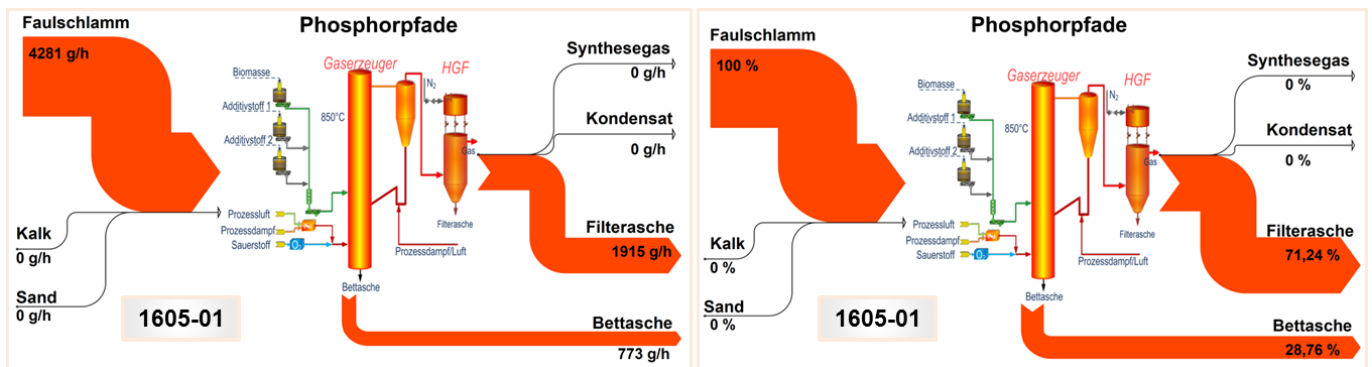
Wegen der dargestellten Verbackungen musste die Anlage heruntergefahren werden. Nach deren Beseitigung konnte die Anlage für einen weiteren Versuchspunkt wieder angefahren werden, vergleiche auch **Abbildung 8.4**.

## 8.6 Stofffluss-Analysen

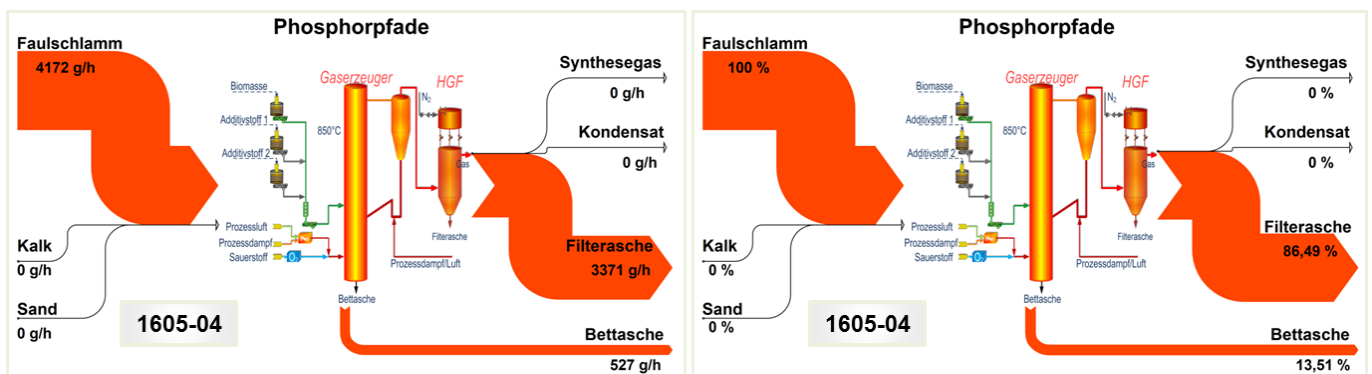
### 8.6.1 Phosphor

Phosphor gelangt einzig über den Einsatzstoff in die Vergasungsanlage. Die ansonsten zugegebenen Stoffströme Prozessluft und Dampf mit Sauerstoff werden als phosphorfrei angenommen. Da weder Bettmaterial (Sand) noch Additive während der Versuche zugeführt werden mussten, gelangt auch hierüber kein Phosphor in die ArtFuel-Anlage. Wie die beiden Abbildungen (**Abbildung 8.13** und **Abbildung 8.14**) zeigen, werden etwa 4,3 bzw. 4,2 kg/h Phosphor über den Faulschlamm in die Anlage gefördert.

Auf der Ausgangsseite wurde Phosphor lediglich in den beiden Aschen nachgewiesen. Weder im Synthesegas noch im Kondensat wurde Phosphor gefunden. Hier stellt sich auch die Frage, welcher Art das Phosphor oder die Phosphorverbindung vorliegen müsste.



**Abbildung 8.13:** Stofffluss-Analyse für Phosphor im Versuchspunkt 1605-01 bei niedriger Vergasungstemperatur (698°C)



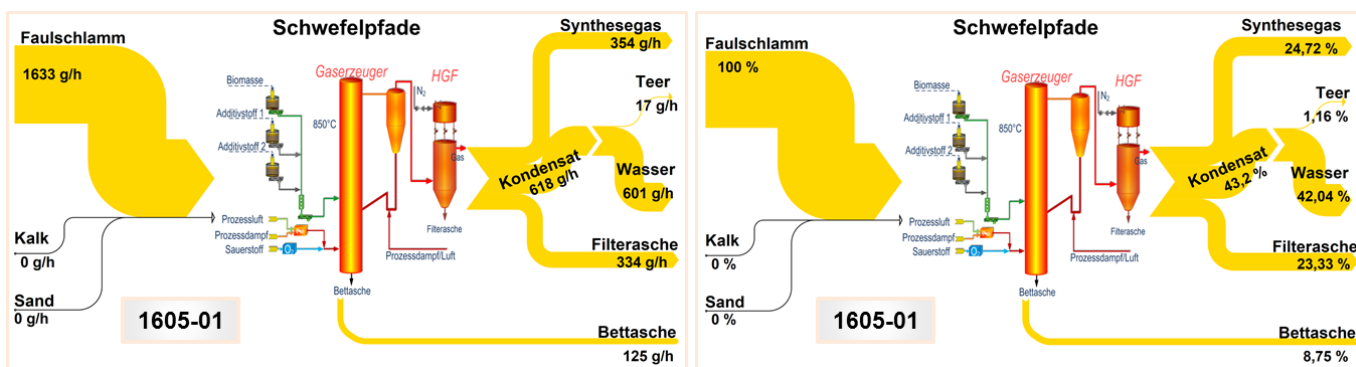
**Abbildung 8.14:** Stofffluss-Analyse für Phosphor im Versuchspunkt 1605-04 bei hoher Vergasungstemperatur (846°C)

Mit zunehmender Temperatur erhöht sich das Verhältnis von Filter- zu Bettasche (siehe z. B. Massenbilanz in **Abbildung 8.6** und **Tabelle 8.10**). Da gleichzeitig die Phosphor-Gehalte in der Filterasche um nahezu 50 % steigen (von 66,04 auf 96,91 mg/g, siehe **Tabelle 8.8**) während die Phosphor-Werte in der Bettasche sinken (von 33,48 auf 21,91 mg/g, siehe ebenfalls **Tabelle 8.8**), ändert sich die Aufteilung des Phosphors auf die beiden Ascheströme an der

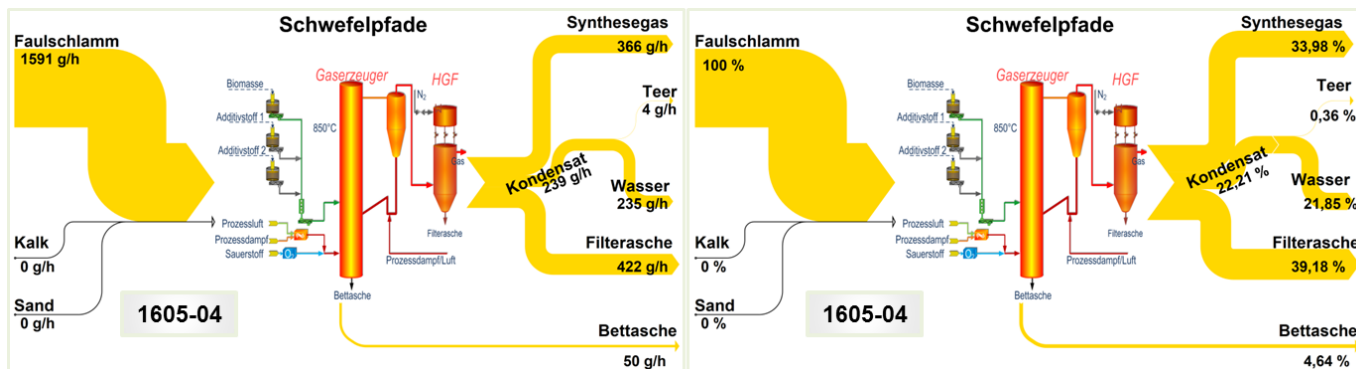
ArtFuel-Anlage umso deutlicher. Bei niedriger Temperatur (Versuchspunkt 1605-01, 698°C) gelangen vom ausgehenden Phosphor knapp über 71 % in die Filterasche und fast 29 % in die Bettasche (vergleiche **Abbildung 8.13**). Bei hoher Temperatur (Versuchspunkt 1605-04, 846°C) befindet sich lediglich 13,5 % des ausgehenden Phosphors in der Bettasche und mit 86,5 % der überwiegende Teil in der Filterasche. Beide Zahlen unterstreichen jedoch, dass für diese Anlagenkonstellation die Filterasche der phosphorreichere Strom ist.

### 8.6.2 Schwefel

Vielfältiger als beim Phosphor stellen sich die Wege des Elementes Schwefel an den verschiedenen Ausgängen des ArtFuel-Vergasers dar, wie in **Abbildung 8.15** und **Abbildung 8.16** dargestellt ist. Dies hängt damit zusammen, dass sowohl gasförmige als auch feste und flüssige Schwefelverbindungen entstehen. Zu den gasförmigen zählen bspw. Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) und Carbonylsulfid ( $COS$ ), welche die Hauptbestandteile der gasförmigen Schwefelverbindungen darstellen (vgl. **Tabelle 8.7**).



**Abbildung 8.15:** Stofffluss-Analyse für Schwefel im Versuchspunkt 1605-01 bei niedriger Vergasungstemperatur (698°C)



**Abbildung 8.16:** Stofffluss-Analyse für Schwefel im Versuchspunkt 1605-04 bei hoher Vergasungstemperatur (846°C)



Eingangsseitig wird einzig über den Einsatzstoff Faulschlamm Schwefel zugeführt. In den beiden dargestellten Versuchspunkten sind es jeweils etwa 1,6 kg/h, berechnet aus einem Klärschlammstrom von 143,5 bzw. 139,9 kg/h (vgl. Massenbilanz **Abbildung 8.6**) und einem Schwefelgehalt von 1,1 % im Faulschlamm (s. Elementaranalyse des Klärschlammes in **Tabelle 8.3**). Die anderen Eingangsströme wie Luft oder Dampf und Sauerstoff gelten als schwefelfrei. Bettmaterial in Form von Sand und Additive wurden in allen Versuchspunkten nicht zugegeben.

Die deutliche Reduzierung der Schwefelfrachten über das Kondensat, sowohl über das Wasser wie auch den Teer, bei höheren Temperaturen hat zwei Ursachen. Zum einen nimmt wie in **Abbildung 8.8** dargestellt die Kondensatmenge ab. Zum anderen sinken jedoch auch zusätzlich die gemessenen Schwefelkonzentrationen in den beiden Kondensatströmen. Ähnlich wie beim Kohlenstoff steigen mit höheren Temperaturen der Ausbrand und damit die effektivere Überführung des Schwefels in die Gasphase. Zumindest bei der Bettasche sind direkt Analogien zum Kohlenstoff erkennbar. Bei vergleichbaren Bettasche-Massenströmen (23,1 und 24 kg/h, s. Massenbilanz **Abbildung 8.6**) sinken Kohlenstoff- (von 10 auf 2,6 %, s. **Abbildung 8.10**) und Schwefelgehalte (von 5,4 auf 2,1 mg/g, s. **Tabelle 8.8**). Bei der Filterasche sind zwar beim Kohlenstoff eindeutige Tendenzen erkennbar, beim Schwefel jedoch nicht. Sowohl Massenstrom als auch Schwefelgehalt liegen bei den beiden dargestellten Versuchspunkten bei höheren Temperaturen auf höherem Niveau.

### 8.6.3 Ausgewählte Schwermetalle

**Tabelle 8.11** zeigt die Ergebnisse aus der Brennstoffanalyse kombiniert mit den Ascheanalysen in Form einer Elementflussanalyse.

**Tabelle 8.11:** Stoffstromanalyse für Blei (Pb) und Cadmium (Cd)

			1605-01	1605-02	1605-03	1605-04	Einheit
Blei, PB	Eingang	Klärschlamm	100,00	100,00	100,00	100,00	[%]
	Ausgang	Filterasche	79,24	63,93	71,56	95,84	
Bettasche		20,76	36,07	28,44	4,16		
Cadmium, Cd	Eingang	Klärschlamm	100,00	100,00	100,00	100,00	
	Ausgang	Filterasche	85,79	84,68	87,85	97,22	
		Bettasche	14,21	15,32	12,15	2,78	

Ähnlich wie beim Phosphor teilen sich die Schwermetalle Blei (Pb) und Cadmium (Cd) zu einem Großteil auf die Filterasche und zu einem merklich niedrigeren Anteil auf die Bettasche auf.



## 9 Rückholung von Stickstoff aus Kondensat und Washwasser

### 9.1 Washwasser CUTEC-Vergaser

Die CUTEC-Vergasungsanlage ist bei der Gasreinigung dem Heißgasfilter folgend mit einem Wasserwäscher ausgestattet. In diesem werden Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und begrenzt auch Chlorwasserstoff ( $\text{HCl}$ ) ausgewaschen. In anderen Vergasungsversuchen mit verschiedenen Biomassen konnten Abreinigungsleistungen von Ammoniak durch den Wasserwäscher von durchgängig über 90 % erreicht werden. Die Entfernung von Ammoniak aus dem Gas hat eine Anreicherung im Washwasser zur Folge, siehe **Tabelle 9.1**. Dies ist an der steigenden Ammoniak-Konzentration im Washwasser vom Übergang von Versuchspunkt 1605-03 auf 1605-04 zu erkennen. Der nun in Form von Ammoniak im Wasser gebundene Stickstoff kann dem Prozess entnommen werden. Durch Aufbereitung des Washwassers kann zumindest Ammoniak wieder herausgelöst werden. Leitet man nun das ausgetriebene Ammoniak durch Schwefelsäure, wird es dort eingefangen und es bildet sich Ammoniumsulfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), ein prinzipiell als Dünger geeigneter Stoff.

**Tabelle 9.1:** Ammoniak-Gehalte im Synthesegas und Washwasser

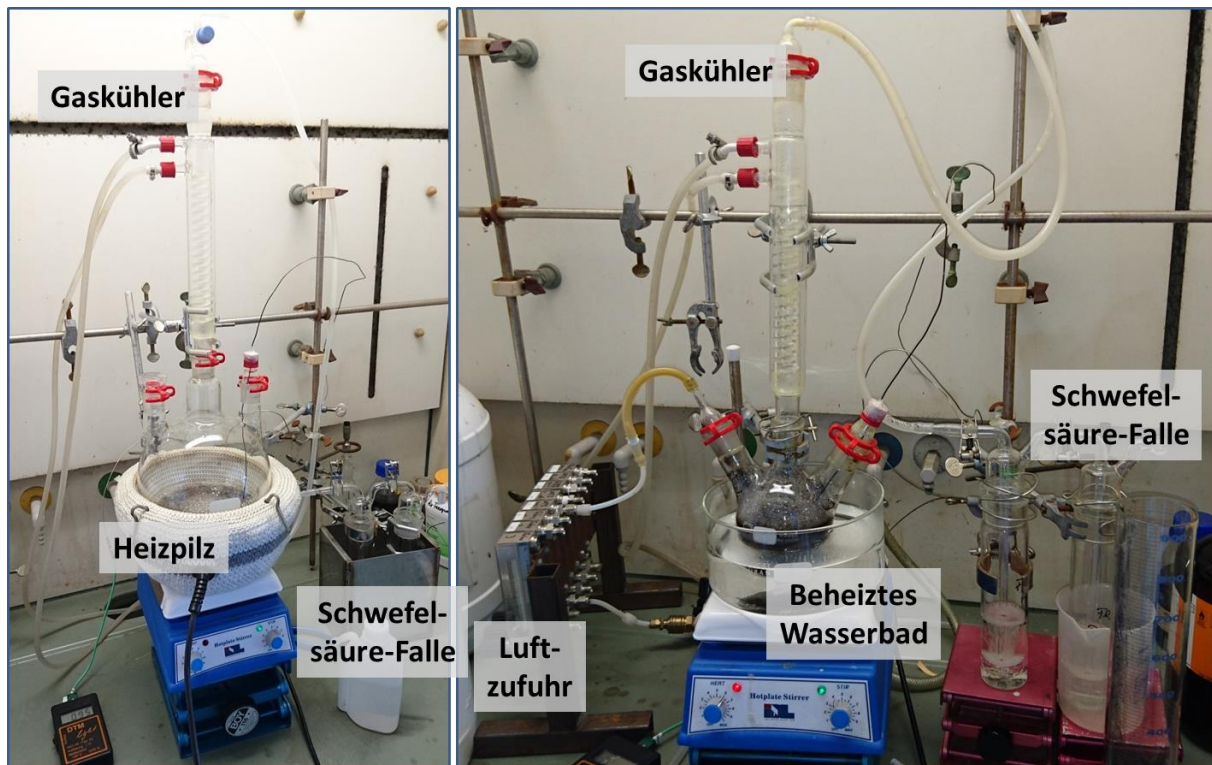
NH <sub>3</sub> -Gehalte						
Versuchspunkt	1605-01	1605-02	1605-03	1605-04	1621-08	Einheit
Rohgas	21,8	15,6	7	3,8	24,2	[g/Nm <sup>3</sup> ]
Washwasser			12,1	13,6		[g/l]

### 9.2 Vollkondensat aus der Pyrolyse

Beim Herunterkühlen des heißen Pyrolysegases fällt das Vollkondensat an. Es besteht aus einer Mischung aus Teeren, Wasser und Öl. Das Wasser entnimmt wie bei der Wasserwäsche Ammoniak aus der Gasphase. Die Rückgewinnung mittels Strippung und Einfangen in Schwefelsäure geschieht analog dem Vorgehen wie bei der Aufbereitung des anfallenden Washwassers aus dem Vergasungsprozess.

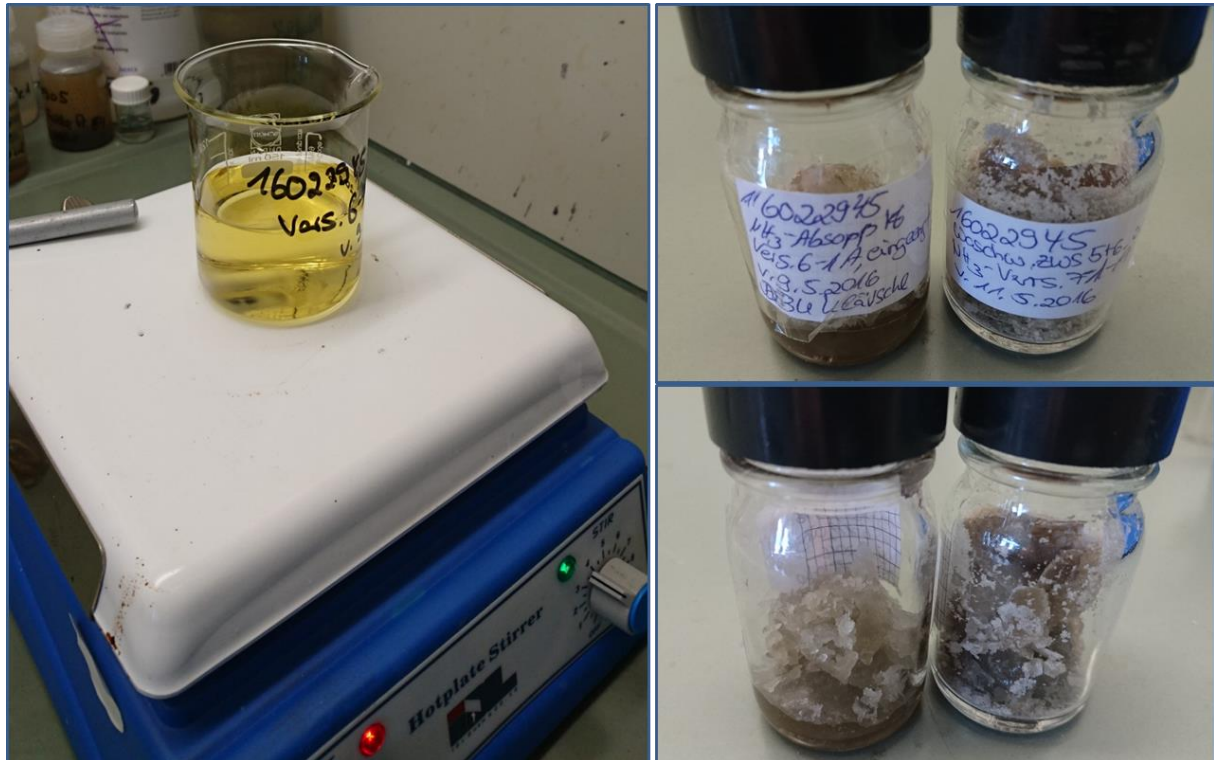
### 9.3 Versuchsaufbau

Zum Austreiben des Ammoniaks muss das beladene Waschwasser zumindest erhitzt werden. Diese ersten Versuche zeigten aber eine nicht zufriedenstellende Effektivität. Optimierungsmaßnahmen führten dazu, das Herauslösen des Ammoniaks aus dem Waschwasser mittels Luftzugabe zu unterstützen. Die folgenden Fotos in **Abbildung 9.1** zeigen die beiden leicht unterschiedlichen Versuchsaufbauten.



**Abbildung 9.1:** Versuchsaufbau zum Austreiben von Ammoniak aus Waschwasser, links: erste Variante, rechts: optimierte Version

Durch erhöhte Temperatur und die Luftzuführung wird Ammoniak aus dem Wasser ausgetrieben und steigt zusammen mit Dampf und Luft nach oben durch einen Kühler. Das Wasser wird in diesem Gaskühler kondensiert und fließt wieder in den Sumpf zurück, während Ammoniak in der Gasphase verbleibt. Ammoniak wird mit der Luft weiter durch ein folgendes Schwefelsäurebad geleitet. Dabei bildet sich gelöstes Ammoniumsulfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). Wasser und überschüssige Schwefelsäure können anschließend in einem weiteren Aufbereitungsschritt abgedampft werden. Dabei kommt es zu einer Auskristallisation von Ammoniumsulfat. Das Abdampfen erfolgte in einem offenen Gefäß auf einer Heizplatte, wie in **Abbildung 9.2** dargestellt. Die dort ebenfalls dargestellten Kristalle wurden auf ihren Ammoniumsulfat-Gehalt untersucht. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 9.2** und **Tabelle 9.3** zusammengefasst.



**Abbildung 9.2:** Auskristallisation von Ammoniumsulfat aus Lösung, links: Ammoniumsulfat-Lösung auf Heizplatte, rechts: Kristalle

### 9.4 Analyseergebnisse

In der **Tabelle 9.2** sind die Ergebnisse der Analysen zum Ausheizen des Ammoniaks aus dem Waschwasser der Vergasungsversuche und des wässrigen Kondensats aus den Pyrolyseversuchen zusammengefasst dargestellt. Ausgelassen wurden die ersten Versuche ohne Luftstrippung, da die Wiederfindungsraten für Ammoniak in der Absorptionslösung absolut unbefriedigend waren.

**Tabelle 9.2:** Wiederfindungsraten von Ammoniak in Absorptionslösung bei ausgewählten Versuchen

Versuchsnummer	Ausgangsmaterial	Luftzufuhr	Ausheiztemperatur	Ausheizdauer	Wiederfindungsrate NH <sub>3</sub> in Absorptionslösung	
		ja/nein	[°C]	[h]	[%]	
5	Waschwasser aus Vergasungsversuchen	ja	max. 65°C	6,5	46,0	
6-1			bis 89°C	7,5	81,4	86,8
6-2			max. 66°C	15,5	5,4	
7-1			bis 77°C	9	78,5	82,0
7-2			bis 68°C	16	3,5	
V1	Pyrolyse-Kondensat		bis 91°C	24,5	80,4	
V3			bis 89°C	8	70,2	

Mit einer Ausheiztemperatur von 65°C und einer Versuchsdauer von 6,5 h konnten nach den ersten Versuchen ohne Luftzufuhr erstmals nennenswerte Erfolge bei der Überführung des Ammoniaks in die Schwefelsäurelösung als Absorptionsflüssigkeit erzielt werden. Bis zu 46 % des im Waschwasser nachgewiesenen Ammoniaks wurden in die Lösung gebracht. Mit auf etwa 80 bis 90°C angehobener Ausheiztemperatur konnten nachgewiesen bis über 80 % des ursprünglich im Waschwasser vorhandenen Ammoniaks in die Absorptionslösung (Schwefelsäurelösung) überführt werden. Die Versuche 6 und 7 liefen zweistufig ab. In einem ersten Schritt wurde bei hoher Temperatur über einen begrenzten Zeitraum Ammoniak ausgetrieben. Für den zweiten Schritt wurden die Temperatur abgesenkt und die Absorptionslösung erneuert. Bei dieser zweiten Stufe lief schließlich das Austreiben über einen deutlich verlängerten Zeitraum über 15,5 bis 16 h. Damit konnten zusätzlich geringe Mengen an Ammoniak in die Absorptionslösung überführt werden.

Bei den Pyrolysekondensaten wurde direkt mit hoher Temperatur (90°C) und langen Ausheizdauern von bis zu 24,5 h gearbeitet. Die Wiederfindungsraten liegen mit bis knapp über 80 % auf ähnlichem Niveau wie beim Waschwasser aus den Vergasungsprozessen. Lediglich eine verkürzte Ausheizphase von 8 h ließ die Wiederfindungsrate auf 70,2 % sinken.

Die folgende **Tabelle 9.3** zeigt die Analyse des beim Abdampfen erzeugten Kristalls auf Ammonium- (NH<sub>4</sub>) und Sulfat-Gehalt (SO<sub>4</sub>).

**Tabelle 9.3:** Analysenergebnisse der erzeugten Kristalle

Ausgangsmaterial	NH <sub>4</sub> -Anteil im Feststoff	SO <sub>4</sub> -Anteil im Feststoff	Summe
	[%]		
Kristall aus Versuch 6	15,1	74,6	89,7
Kristall aus Versuch 7	15,2	84,7	99,9
<b>Referenz (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>27,3</b>	<b>72,7</b>	<b>100</b>

Wie zu erkennen ist, bestehen die beiden untersuchten Kristalle zwar nicht vollständig aber doch zu einem überwiegendem Teil aus den erwarteten Komponenten. Im Vergleich zum reinen Ammoniumsulfat passen die Verhältnisse zwischen Ammonium- (NH<sub>4</sub>) und Sulfat-Anteil (SO<sub>4</sub>) bei den erzeugten Kristallen nicht zueinander. Im Falle des ersten Kristalls aus dem Versuch 6 werden Verunreinigungen eine Rolle spielen, möglicherweise auch Restfeuchte. Im Falle des zweiten Kristalls aus dem Versuch 7 ist das Material mit Sulfat-Ionen übersättigt. Da die Summe aus Ammonium- und Sulfat-Anteil zusammen immerhin bei 99,9 % liegt, ist mit anderweitigen Verunreinigungen nicht zu rechnen.



## 10 Ergebnisübersicht und Bewertung der Verfahren

### 10.1 Phosphorrückgewinnung

In [Egle et al. 2014] wurde eine Bewertung einer großen Anzahl an Phosphorrückgewinnungsverfahren durchgeführt. Es wurden folgende Kriterien bewertet:

- (1) Zugang zu Informationen und Daten – „Schlecht“ = 1 Punkt bis „Sehr gut“ = 4 Punkte.
- (2) Verfügbarkeit der Technologie – „Labormaßstab, eingestellt“ = 1 Punkt bis „Großtechnische Umsetzung mit Düngerproduktion“ = 5 Punkte.
- (3) Charakteristik des Endproduktes in Hinblick auf Reinheit und Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors des Endproduktes – „Gering (z. B. Apatit)“ = 1 Punkt, über „Uneinheitlich“ oder „Vorstufe“ (z. B. Phosphorsäure) = 2 Punkte bis „Gut“ (MAP, CaP) = 3 Punkte.
- (4) Einhaltung der Grenzwerte hinsichtlich Schwermetallbelastung, organischen Verunreinigungen und pathogenen Keimen – bei Einhaltung jeweils 1 Punkt.
- (5) Wirtschaftlichkeit – von „Gänzlich unwirtschaftlich“ = 0,5 Punkte über „Unwirtschaftlich mit Verbesserungspotential“ = 1 Punkt bis „An der Grenze zur Wirtschaftlichkeit“ = 1,5 Punkte.

In zwei unterschiedlichen Bewertungsmethoden fand eine differenzierte Gewichtung der genannten Kriterien statt:

- Variante 1: Mit einem Faktor von 0,5 wird die „Wirtschaftlichkeit“ weniger stark bewertet. „Zugang zu Informationen“ und „Grenzwerte Verunreinigungen“ bekommen den Faktor 1,5. Bei „Pflanzenverfügbarkeit“ und der „Verfügbarkeit der Technologie“ findet eine Gewichtung mit einem Faktor 2 statt.
- Variante 2: In der zweiten Variante werden alle Kriterien gleich bewertet. Lediglich das Kriterium „Zugang zu Informationen“ wird mit dem Faktor 3 verstärkt

Die **Tabelle 10.1** zeigt die Gewichtungsfaktoren für die beiden Bewertungsvarianten.

**Tabelle 10.1:** Gewichtungsfaktoren für die Bewertung der Phosphorrückgewinnungsverfahren nach [Egle et al. 2014]

Kriterium		Gewichtung	
		1	2
(1)	Zugang zu Informationen	1,5	3
(2)	Verfügbarkeit der Technologie	2	1
(3)	Pflanzenverfügbarkeit	2	1
(4)	Grenzwerte Verunreinigungen	1,5	1
(5)	Wirtschaftlichkeit	0,5	1

In **Tabelle 10.2** und **Tabelle 10.3** sind die Ergebnisse der Bewertung der Phosphorrückgewinnungsverfahren dargestellt.

**Tabelle 10.2:** Bewertung Phosphorrückgewinnungsverfahren für Ablauf- und Schlammwasser sowie Faul- und Klärschlämme, bearbeitet aus [Egle et al. 2014]

		Kriterium					Gewichtung		Mittelwert
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	1	2	
<b>Ablauf- und Schlammwasser</b>	Adsorptionsverfahren	1,0	2,0	3,0	1,0	0,5	13,25	9,5	<b>11,38</b>
	CSIR	1,0	1,0	3,0	1,0	0,5	11,25	8,5	<b>9,88</b>
	DHV Crystalactor	4,0	5,0	3,0	1,0	1,5	24,25	22,5	<b>23,38</b>
	Elektrochem. Verfahren	1,0	2,5	3,0	1,0	0,5	14,25	10	<b>12,13</b>
	HeatPhos	2,0	3,0	3,0	1,0	0,5	16,75	13,5	<b>15,13</b>
	Kläranlage Treviso	3,0	4,0	3,0	1,0	1,0	20,5	18	<b>19,25</b>
	Kurita Festbett Reaktor	1,0	2,0	3,0	1,0	1,0	13,5	10	<b>11,75</b>
	Magnetseparator	1,0	2,5	2,0	1,0	0,5	12,25	9	<b>10,63</b>
	Nishihara Reaktor	3,0	3,0	3,0	1,0	1,0	18,5	17	<b>17,75</b>
	NuReSys	1,0	2,5	2,0	1,0	0,5	12,25	9	<b>10,63</b>
	Ostara Pearl Reactor	4,0	5,0	3,0	1,0	2,0	24,5	23	<b>23,75</b>
	PECO	3,0	2,5	3,0	1,0	0,5	17,25	16	<b>16,63</b>
	PHOSIDIE	2,0	2,5	3,0	1,0	0,5	15,75	13	<b>14,38</b>
	Phosnix (Unitika)	2,0	5,0	3,0	1,0	1,5	21,25	16,5	<b>18,88</b>
	Phostrip	4,0	5,0	3,0	1,0	1,0	24	22	<b>23</b>
	PRISA	4,0	4,0	3,0	1,0	1,0	22	21	<b>21,5</b>
P-RoC	3,0	4,0	3,0	1,0	1,5	20,75	18,5	<b>19,63</b>	
REM NUT	3,0	3,0	3,0	1,0	1,0	18,5	17	<b>17,75</b>	
Sydney Waterboard Reactor	2,0	3,5	3,0	1,0	1,0	18	14,5	<b>16,25</b>	
<b>16,5</b>									
<b>Faul- und Klärschlamm</b>	AirPrex	5,0	3,0	1,0	3,0	2,0	24,5	23	<b>23,75</b>
	Aqua Reci	2,0	2,0	1,0	2,0	1,0	16,5	16	<b>16,25</b>
	ATZ Eisenbadreaktor	2,0	2,0	2,0	1,0	0,5	12,75	11,5	<b>12,3</b>
	CAMBI	1,0	5,0	3,0	1,0	0,5	19,25	12,5	<b>15,88</b>
	FIXPhos	3,0	3,0	3,0	1,0	0,5	18,25	16,5	<b>17,38</b>
	KemiCond	3,0	3,5	3,0	1,0	0,5	19,25	17	<b>18,13</b>
	KREPRO	3,0	3,5	3,0	1,0	0,5	19,25	17	<b>18,13</b>
	PHOXNAN (LOPROX)	4,0	3,0	3,0	1,0	0,5	19,75	19,5	<b>19,63</b>
	Seaborne	4,0	3,0	3,0	1,0	0,5	19,75	19,5	<b>19,63</b>
	Gifhorner Verfahren	4,0	5,0	3,0	1,0	0,5	23,75	21,5	<b>22,63</b>
	Stuttgarter Verfahren	4,0	4,0	3,0	1,0	0,5	21,75	20,5	<b>21,13</b>
	<b>18,6</b>								

Grün hervorgehoben sind Verfahren mit höheren Punktezahlen. Mindestens 23 Punkte erreichen der Studie zufolge bei den Abwasser-Verfahren der Ostara-Pearl-Reaktor, DHV Crystalactor und das Phostrip-Verfahren. Unter diesen Verfahren kann der Pearl-Reaktor zudem als einziges Verfahren eine sehr gute Wirtschaftlichkeit aufweisen (Kriterium 5). Auf Grund der



identischen Angriffspunkte unterscheiden sich die Bewertungen in Bezug auf die Belastung durch Verunreinigungen nicht. Bei den Schlamm-Verfahren weist das AirPrex-Verfahren mit 23,75 Punkten die höchste Punktzahl auf. Gifhorner und Stuttgarter Verfahren folgen mit 22,63 und 21,13 Punkten. Der AirPrex-Prozess sticht als einziges unter den Schlamm-Verfahren bei der Wirtschaftlichkeit hervor. Lediglich bei der Pflanzenverfügbarkeit sind Defizite erkennbar.

**Tabelle 10.3:** Bewertung Phosphorrückgewinnungsverfahren für Klärschlammaschen, bearbeitet aus [Egle et al. 2014]

		Kriterium					Gewichtung		Mittelwert
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	1	2	
<b>Klärschlammasche</b>	<b>AshDec/Outotec</b>	4,0	4,0	3,0	1,0	2,0	22,5	22	<b>22,3</b>
	<b>BioCon</b>	2,0	3,0	3,0	1,0	0,5	16,75	13,5	<b>15,13</b>
	<b>Eberhard</b>	2,0	2,5	3,0	1,0	0,5	15,75	13	<b>14,38</b>
	<b>EPHOS</b>	3,0	2,5	3,0	1,0	0,5	17,25	16	<b>16,63</b>
	<b>Inocre-Verfahren</b>	1,0	2,5	2,0	1,0	0,5	12,25	9	<b>10,63</b>
	<b>LEACHPHOS</b>	4,0	4,0	3,0	1,0	1,0	22	21	<b>21,5</b>
	<b>LOTUS Gifu City</b>	2,0	5,0	3,0	1,0	1,0	21	16	<b>18,5</b>
	<b>MEPHREC</b>	2,0	4,0	2,0	1,0	1,5	17,25	14,5	<b>15,88</b>
	<b>PASCH</b>	4,0	3,0	3,0	1,0	1,5	20,25	22,5	<b>20,38</b>
	<b>RecoPhos (D)</b>	3,0	5,0	3,0	1,0	1,5	22,75	19,5	<b>21,13</b>
	<b>RecoPhos (Inducarbon)</b>	1,0	2,5	2,0	1,0	0,5	12,25	9	<b>10,63</b>
	<b>SEPHOS</b>	2,0	1,0	3,0	1,0	0,5	12,75	11,5	<b>12,13</b>
	<b>SESAL-Phos</b>	4,0	1,0	3,0	1,0	0,5	15,75	17,5	<b>16,63</b>
	<b>Aufschluss Konverterschlacke</b>	1,0	2,0	2,0	1,0	0,5	11,25	8,5	<b>9,88</b>
	<b>Thermphos</b>	4,0	5,0	1,0	1,0	1,5	20,25	20,5	<b>20,38</b>
<b>Düngemittelindustrie</b>	4,0	5,0	3,0	1,0	2,0	24,5	23	<b>23,75</b>	
<b>16,9</b>									

Nur das nasschemische Untermischen der Klärschlammaschen direkt in der Düngeindustrie erreicht bei den Asche-Verfahren über 23 Punkte. Das AshDec-Verfahren sammelt 22,3 Punkte. Es folgen der LEACHPHOS-Prozess mit 21,5 Punkten und knapp dahinter der deutsche RecoPhos-Prozess. Das AshDec-Verfahren und die direkte Nutzung in der Düngemittelindustrie heben sich durch ihre Wirtschaftlichkeit hervor. Beim Thema Verunreinigung (Kriterium 4) unterscheiden sich die Verfahren nach dieser Studie nicht untereinander.

Vergleicht man die Ansatzpunkte für das Phosphorrecycling und nutzt das in der Studie herangezogene Schema zur Punktevergabe, sammeln die Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Faul- oder Klärschlämmen mit 18,6 Punkten im Durchschnitt die meisten Punkte. Wenig unterscheiden sich die Verfahren zur Rückholung von Phosphor aus Klärschlammaschen mit 16,9 Punkten und die wässrigen Verfahren mit 16,5 Punkten. Damit liegen sie jedoch deutlich hinter den Schlamm-Verfahren.

## 10.2 Thermische Alternativen zur Verbrennung

Die folgende **Tabelle 10.4** fasst die Ergebnisse der Untersuchungen in einer Übersicht stichpunktartig zusammen.

**Tabelle 10.4:** Ergebnisübersicht alternative thermische Verfahren und Bewertung

Verfahren	HTC	AVA cleanphos	Pyrolyse	PYREG	Vergasung	Mephrec	Verbrennung
<b>Beispiele/ Anbieter/ Anlagen</b>	- metabolon, - Entsorgungszentrum Leppe - AVA-CO2/cleanphos - TerraNova	AVA cleanphos, Versuchsanlage Karlsruhe	Pyrobustor/ Fa. Eisenmann (ARA Tobl)	Pyreg, mehrere Anlagen: Linz-Unkel, KA Homburg/Saar, KA Emmerich/Rhein	- Sülze-Kopf SynGas-Verfahren (Balingen, Mannheim, Koblenz) - Thermo-System Klärschlamm-Reformer	KRN-Mephrec-Projekt, Versuchsanlage Nürnberg	etablierte, kommerzielle Anlagen, z. B. innovatherm-Anlage in Lünen
<b>Kurzbeschreibung</b>	beschleunigter Inkohlungsprozess durch erhöhten Druck und Temperatur	HTC-Verfahren mit integriertem P-Recycling	Thermische Zersetzung unter Sauerstoffabschluss	gestufte Verbrennung	Thermische Zersetzung bei Sauerstoffmangel	Schmelzvergasung mit metallurgischem P-Recycling	vollständiger thermischer Umsatz
<b>Produkte</b>	HTC-Kohlen	- MAP, P-Säure oder Calciumphosphat, -phosphorarme HTC-Kohle	Pyrolysegas, -kohle und -öl	P-reiches Mineralgut → Dünger	Synthesegas	Synthesegas und P-reiche Schlacke	P-angereicherte Aschen
<b>Reststoffe</b>	hoch Organik-belastetes Abwasser		Reststoffe aus Gasreinigung				
	HTC-Kohle	P-arme Kohle	Pyrolysekondensat (Öl, Teer, Wasser)	-	KS-Aschen	Schwermetall-beladener Staub	KS-Asche
<b>Verbleib Reststoffe</b>	HTC-Kohle derzeit nicht landwirtschaftlich verwertbar → Verbrennung		z. B. Verbrennung oder Aufbereitung zu einem Produkt (Öl)	-	Aschen → P-Recycling, dann Entsorgung	Staub → Entsorgung	Aschen → P-Recycling, dann Entsorgung
<b>Phosphor-Recycling</b>	- abhängig vom Verfahren - AVA-cleanphos-Verfahren: P-Rückgewinnung integriert - ansonsten: Verbrennung		-direkte Nutzung der Aschen eher fraglich → P-Recycling-Verfahren erforderlich	nach Herstellerangaben nicht erforderlich, direkte stoffliche Nutzung möglich	-direkte Nutzung der Aschen eher fraglich → P-Recycling-Verfahren erforderlich	integriert, P-reiche Schlacke kann direkt verwertet werden	-direkte Nutzung der Aschen eher fraglich → P-Recycling-Verfahren erforderlich
<b>Vorteile</b>	+ auch für feuchte Schlämme einsetzbar		+ Produktvielfalt	+ einstufiges Verfahren + P-Recycling integriert	+ Vielfalt Synthesegasnutzung	+ integriertes Verfahren + kein zusätzliches P-Recycling	+ etabliert, + breite Varianz an Anlagengrößen
<b>Nachteile</b>	- Verbleib der Kohlen und Abwässer		- nachgeschaltetes P-Recycling erforderlich	- geringe Anlagengröße je Modul ca. 1.000t <sub>TS</sub> /a - durch direkte Aschenutzung auf saubere Schlämme begrenzt	- Trocknung der Schlämme erforderlich, - nachgeschaltetes P-Recycling erforderlich	- Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors	- Trocknung der Schlämme erforderlich - nachgeschaltetes P-Recycling erforderlich
<b>Bewertungsmatrix</b>							
<b>Technische Reife</b>	o	-	-	o	o	o	++
<b>Komplexität</b> (Thermik + P-Recycling)	-	+	-	++	-	+	-
<b>Referenzen</b>	-	--	-	o	o	-	++
<b>Kosten</b> (Thermik + P-Recycling)	o	+	-	++	-	++	o
<b>Umweltauswirkungen</b> (Thermik + P-Recycling)	o	o	o	++	o	++	o
<b>Gesamtbewertung</b>	<b>o</b>	<b>o</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>o</b>	<b>+</b>	<b>+</b>

## 10.2.1 Vorteile und Nachteile der einzelnen Verfahren

### HTC

HTC-Verfahren können auch für feuchte Schlämme eingesetzt werden. Als Nachteil steht hier das mit Organik hochbelastete Abwasser. Was mit den erzeugten HTC-Kohlen geschieht, ist noch nicht abschließend geklärt. Ob die Kohle direkt als Dünger eingesetzt werden kann, ist auf Grund des Organik-Anteils eher fraglich.

*Bewertung:* Zwei Punkte führen dazu, dass bei den HTC-Verfahren von durchschnittlicher Reife (o) ausgegangen wird. Zum einen existieren nur wenige kleine Anlagen und zum anderen läuft der Prozess im Satz-Betrieb ab. Beim AVA cleanphos-Verfahren reduziert die Beschränkung eine Pilotanlage die Bewertung zur Technischen Reife (-). Dafür wird die Komplexität der Thermischen Klärschlammmentsorgung samt Phosphorrecycling zwei Stufen besser gesehen (+) als bei herkömmlichen HTC-Anlagen (-), bei denen das Phosphorrecycling hinzukommen muss. Das Vorhandensein nur weniger (HTC-Anlagen allgemein) oder nur einer Versuchsanlage (AVA cleanphos) lässt die Bewertung im Kapitel Referenzen unterdurchschnittlich ausfallen. Die Kosten für allgemeine HTC-Verfahren werden als vergleichbar mit denen bei der Verbrennung angenommen. Möglicherweise sind zwar die HTC-Verfahren in ihrer Größenordnung günstiger als eine Verbrennung, jedoch werden höhere Kosten für den geringeren Massenstrom beim Phosphorrecycling angenommen. Das AVA cleanphos-Verfahren punktet durch die Integration des Phosphorrecyclings in den Gesamtprozess.

### Pyrolyse

Bei der Pyrolyse fallen Aschen, Kondensat (Öl, Teer und Wasser) und Gas an. Für die Rückgewinnung des Phosphors werden die Aschen einem zusätzlichen Phosphorrecycling unterzogen werden müssen. Eine direkte Aschenutzung ist unwahrscheinlich.

*Bewertung:* Technische Reife und Referenzen können auf Grund fehlender Anlagen und damit auch fehlender Erfahrungen nur als unterdurchschnittlich bewertet werden. Kosten und Komplexität werden dadurch negativ bewertet, als dass die thermische Zersetzung und die Phosphorrückgewinnung jeweils separat in einzelnen Anlagen durchgeführt werden wird. Die Kostenbilanz belastet auch der Umstand, dass kaum Vergleichsanlagen existieren. Die gesamte Anlagentechnik kann nicht als Standard angesehen werden.

### Pyreg

Pyreg verspricht ein einstufiges Verfahren. Die Phosphorrückgewinnung in einem zusätzlichen Schritt wird damit vermieden. Das vereinfacht die Klärschlammmentsorgung enorm. Als Nachteil kann die vergleichsweise kleine Baugröße gesehen werden. Mit einer Modulgröße um 1.000 t<sub>TS</sub>/a wird das Verfahren nicht auf großen Kläranlagen zum Einsatz kommen und bleibt damit eher für die vielen kleineren Kläranlagen interessant.

*Bewertung:* Das Pyreg-Verfahren bekommt durchweg gute Noten. Die Technische Reife und Referenzen werden mit durchschnittlich (o) bewertet, da einige erste kommerzielle Anlagen gebaut wurden. Die Komplexität der Klärschlammmentsorgung wird mit hervorragend (++) be-

wertet, da es als einstufiges Verfahren auf eine separate Phosphorrückgewinnung verzichten kann. Dadurch werden die Kosten und Umweltauswirkungen minimal gehalten.

## Vergasung

Theoretisch bietet die Vergasung von Klärschlamm viele Einsatzmöglichkeiten des erzeugten Gases. Neben chemischen Synthesen sind die Nutzung im Gasmotor (Blockheizkraftwerk) oder im Brenner denkbar. Auf Grund der begrenzten Größe möglicher Klärschlammvergasungsanlagen in Kombination mit der Komplexität von Anlagen für chemische Synthesen wird sich der Einsatz des Gases in Motoren oder Brennern beschränken. Für die Vergasung müssen die Schlämme getrocknet werden, wozu Abwärme herangezogen werden wird. Wie bei der Pyrolyse und der Verbrennung wird das Phosphorrecycling der thermischen Behandlung nachgeschaltet werden müssen.

*Bewertung:* Einige wenige kommerzielle Klärschlamm-Vergasungsanlagen existieren, so dass die thermische Reife und vorhandene Referenzen als durchschnittlich bewertet werden können. Die Komplexität krankt an dem Umstand, dass voraussichtlich ein zweistufiger Prozess aus thermischer Behandlung und Phosphorrecycling notwendig wird. Ähnlich wie bei der Pyrolyse werden die Kosten als höher angenommen als bei der Verbrennung, da es sich noch nicht um Standardanlagen handelt. Die Umweltauswirkungen werden vergleichbar mit denen bei der Verbrennung sein.

## Mephrec

Das Mephrec-Verfahren hat den Vorteil, Phosphorrecycling und thermische Zersetzung in einem Verfahrensschritt zu integrieren. Damit werden weder zwei separate Anlagen (Thermische Anlage und P-Recyclinganlage) noch Transporte zwischen diesen erforderlich. Eingeschränkt ist durch die hohen Reaktionstemperaturen offensichtlich die Pflanzenverfügbarkeit des in der erzeugten Schlacke gebundenen Phosphors.

*Bewertung:* Mit einer großtechnischen Demonstrationsanlage soll die technische Reife im Vergleich zu den anderen dargestellten thermischen Verfahren mit durchschnittlich (o) bewertet werden. Die Begrenzung auf diese eine Anlage lässt die Bewertung im Kapitel Referenzen ins Negative rutschen. Die Komplexität wird mit überdurchschnittlich bewertet, da es sich wie beim Pyreg-Verfahren um einen Prozess handelt, bei dem das Phosphorrecycling integriert ist. Die Anlage erscheint jedoch komplexer als das Pyreg-Verfahren. Die Kosten werden durch den Wegfall des zweiten Aufbereitungsschrittes als überragend (++) angenommen. Die Umweltauswirkungen sind durch den Wegfall eines mitunter chemikalienintensiven Phosphorrückgewinnungsverfahrens und dem Ausbleiben von Transporten zwischen thermische Anlage und Recyclinganlage als minimal gesehen.

## Verbrennung

Die Klärschlamm-Verbrennung ist ein etabliertes Verfahren. In Deutschland existieren Anlagen mit hohen Verbrennungskapazitäten bis 100.000 t<sub>TS</sub>/a als auch für deutlich niedrigere um 2.000 t<sub>TS</sub>/a. Standardmäßig kommen stationäre Wirbelschichten zum Einsatz. Nachteilig wirkt sich die erforderliche Trocknung der Schlämme aus. Verbrennungsanlagen können dennoch autark laufen. Eine Strom- oder Dampfabgabe findet in der Regel nicht statt. Aus den Klärschlammaschen muss in einem weiteren Schritt der Phosphor herausgeholt werden. Dazu werden weitere Anlagen benötigt.

*Bewertung:* Die technische Reife wird mit hervorragend (++) bewertet. Die Verbrennung kann als Standard angenommen werden. Referenzen stehen weltweit in verschiedenen Anlagen-Größen zur Verfügung. Da die Verbrennung etabliert ist und in Deutschland zukünftig ein Großteil der Schlämme diesen Entsorgungsweg gehen wird, werden Kosten und Umweltauswirkungen als Referenz und damit als durchschnittlich angenommen. Die Komplexität ist hingegen im Vergleich zu einigen anderen aufgeführten Verfahren durch die separate Phosphorrückholung größer.

## 11 Unterschriften

Clausthal-Zellerfeld, 09.06.2017

*ppa S. Voegel*

Dr.-Ing. Stefan Voegel  
Abt.leiter Thermische Prozesstechnik

*i. A. Felix Müller*

Dipl.-Ing. Felix Müller  
Projektleiter



## 12 Anhang

### 12.1 Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 4.1:</b>	Ansatzpunkte fürs P-Recycling bei der Abwasseraufbereitung.....	16
<b>Abbildung 4.2:</b>	Massenreduktion bei Entwässerung, Trocknung und Verbrennung von Klärschlamm .....	18
<b>Abbildung 4.3:</b>	Ostara-Kristallisationsverfahren [Ostara 2016].....	19
<b>Abbildung 4.4:</b>	Der ExtraPhos-Prozess der Fa. Chemische Fabrik Budenheim [Budenheim 2016] .....	20
<b>Abbildung 4.5:</b>	Prinzipskizze des Stuttgarter Verfahrens [AZV-OG 2011].....	22
<b>Abbildung 4.6:</b>	Remondis TetraPhos <sup>®</sup> -Verfahren [oben: Remondis 2015, unten Remondis 2014] .....	23
<b>Abbildung 4.7:</b>	Foto der Hamburger Pilotanlage [Quelle: CUTEC, mit Genehmigung Remondis] .....	25
<b>Abbildung 4.8:</b>	AshDec-Verfahren [links: UBA 2015, rechts: Adam 2013].....	26
<b>Abbildung 4.9:</b>	Fließbild des PASCH-Verfahrens [UBA 2015] .....	27
<b>Abbildung 4.10:</b>	Mephrec-Verfahren [KRN 2014] .....	31
<b>Abbildung 4.11:</b>	Fotos von Aufbau und fertiggestellter Mephrec-Anlage in Nürnberg [KRN-Mephrec 2016b].....	32
<b>Abbildung 4.12:</b>	Pyreg-Fließbild [Linz-Unkel 2016] .....	33
<b>Abbildung 4.13:</b>	Foto des Pyreg-Moduls auf der Kläranlage Linz-Unkel [Linz-Unkel 2016].....	34
<b>Abbildung 5.1:</b>	Prinzipschema einer HTC-Anlage [AVA-CO2 2016].....	37
<b>Abbildung 5.2:</b>	AVA cleanphos-Verfahren [Kläusli 2016].....	38
<b>Abbildung 5.3:</b>	TerraNova <sup>®</sup> Ultra-Anlage in Jining, China [Holinger 2017] .....	39
<b>Abbildung 5.4:</b>	Eisenmann Pyrobustor [Eisenmann 2016] .....	41
<b>Abbildung 5.5:</b>	Eisenmann Pyrobustor Gesamtkonzept mit Abwärmenutzung [Eisenmann 2016] .....	41
<b>Abbildung 5.6:</b>	STYX Pyrolysereaktor des KIT [Morgano et al. 2015] .....	43
<b>Abbildung 5.7:</b>	Verfahrensschema des SynGas-Verfahrens [Sülzle-Kopf 2015].....	45
<b>Abbildung 5.8:</b>	SynGas-Verfahren nach Sülzle-Kopf [Sülzle-Kopf 2016].....	46
<b>Abbildung 5.9:</b>	SolarMining-Verfahren mit KlärschlammReformer [Bux 2015].....	47
<b>Abbildung 5.10:</b>	Monoverbrennungsanlagen für Klärschlämme in Deutschland [Adam 2013] .....	49
<b>Abbildung 5.11:</b>	Stationäre (links) und Zirkulierende Wirbelschichtfeuerung (rechts) [Thomé-Kozmiensky 2013] .....	50
<b>Abbildung 5.12:</b>	Schema eines Etagenofens, links [Thomé-Kozmiensky 2006] und eines Etagenwirblers, rechts [Thomé-Kozmiensky 2013].....	52

<b>Abbildung 5.13:</b> Rostsystem mit Schleuderradtechnik [Bildquelle: Fa. AWINA GmbH] .....	54
<b>Abbildung 5.14:</b> Schema der Drehrohrfeuerung [Eisenmann 2016] .....	55
<b>Abbildung 5.15:</b> Übersicht der Klärschlamm-Mitverbrennungsanlagen in Deutschland [Jasper 2012] .....	57
<b>Abbildung 5.16:</b> Fließbild der Lünener Mono-Klärschlammverbrennungsanlage [Innovatherm 2014] .....	60
<b>Abbildung 7.1:</b> Schema der Pyrolysedrehrohr-Pilotanlage des CUTEC-Instituts .....	67
<b>Abbildung 7.2:</b> Massenbilanzen der Versuche (Einsatzstoffmasse = 100%) .....	69
<b>Abbildung 7.3:</b> Energiebilanzen der Pyrolyseversuche (Gesamtenergieoutput = 100%) .....	70
<b>Abbildung 7.4:</b> Partikelgrößenverteilungen von Einsatzstoff (Klärschlamm) und Pyrolysekoks aus Versuch 4 .....	71
<b>Abbildung 7.5:</b> Restflüchtigengehalt und Glührückstand/Asche von Pyrolysekoks in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur .....	72
<b>Abbildung 7.6:</b> Konzentrationen von Stickstoff und Schwefel in den Pyrolysekoks in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur .....	72
<b>Abbildung 7.7:</b> Verteilung von Stickstoff auf die Pyrolyseprodukte bei Versuch 1 (550 °C) .....	73
<b>Abbildung 7.8:</b> Verteilung von Stickstoff auf die Pyrolyseprodukte bei Versuch 8 (800 °C) .....	73
<b>Abbildung 8.1:</b> Grundfließbild der Vergasungsanlage und Foto .....	75
<b>Abbildung 8.2:</b> Blick auf die Austragschnecke aus dem Brennstoffvorlagebunker mit dem als Granulat vorliegendem Faulschlamm .....	76
<b>Abbildung 8.3:</b> Bildschirmfoto vom Leitreechner während der Klärschlamm-Vergasungsversuche, Versuchspunkt 1605-04 mit einer mittleren Vergasungstemperatur von 847°C .....	81
<b>Abbildung 8.4:</b> Temperaturverläufe verschiedener Reaktortemperaturen während der Versuche, links: Versuche 1605-01 bis 1605-04, rechts Versuchspunkt 1621-08 .....	82
<b>Abbildung 8.5:</b> Gaszusammensetzung während der Versuche, links: Versuchspunkte 1605-01 bis 1605-04, rechts Versuchspunkt 1621-08 .....	83
<b>Abbildung 8.6:</b> Massenbilanz für die fünf Versuchspunkte bei der Vergasung von Klärschlamm, links: Eingangsmassenströme, rechts: Ausgangsmassenströme .....	84
<b>Abbildung 8.7:</b> Enthalpiebilanz der fünf Versuche zur Klärschlammvergasung .....	86
<b>Abbildung 8.8:</b> Kondensatgehalt (Wasser und Teer) und Methan-Ausbeute (CH <sub>4</sub> /KS) über Vergasungstemperatur dargestellt; D-O <sub>2</sub> : Dampf-Sauerstoff-Vergasung .....	87
<b>Abbildung 8.9:</b> Luftzahl $\lambda$ , Kohlenstoffumsatz und Kaltgaswirkungsgrad bei den unterschiedlichen Temperaturen bei Dampf-Sauerstoff- und Luftvergasung; D-O <sub>2</sub> : Dampf-Sauerstoff-Vergasung .....	88
<b>Abbildung 8.10:</b> Heizwert des Synthesegases und Kohlenstoffgehalte der Filter- und Bettaschen bei Dampf-Sauerstoff und Luftvergasung bei verschiedenen Vergasungstemperaturen; D-O <sub>2</sub> : Dampf-Sauerstoff-Vergasung .....	90

---

<b>Abbildung 8.11:</b> Wasserlöslichkeiten des Phosphors in verschiedenen Umgebungen.....	93
<b>Abbildung 8.12:</b> Draufsicht auf die Verbackung oberhalb des Düsenbodens.....	96
<b>Abbildung 8.13:</b> Stofffluss-Analyse für Phosphor im Versuchspunkt 1605-01 bei niedriger Vergasungstemperatur (698°C) .....	97
<b>Abbildung 8.14:</b> Stofffluss-Analyse für Phosphor im Versuchspunkt 1605-04 bei hoher Vergasungstemperatur (846°C) .....	97
<b>Abbildung 8.15:</b> Stofffluss-Analyse für Schwefel im Versuchspunkt 1605-01 bei niedriger Vergasungstemperatur (698°C) .....	98
<b>Abbildung 8.16:</b> Stofffluss-Analyse für Schwefel im Versuchspunkt 1605-04 bei hoher Vergasungstemperatur (846°C) .....	98
<b>Abbildung 9.1:</b> Versuchsaufbau zum Austreiben von Ammoniak aus Waschwasser, links: erste Variante, rechts: optimierte Version.....	101
<b>Abbildung 9.2:</b> Auskristallisation von Ammoniumsulfat aus Lösung, links: Ammoniumsulfat- Lösung auf Heizplatte, rechts: Kristalle.....	102

## 12.2 Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 3.1:</b>	Zukünftige Klärschlammverwertungswege nach aktuellem Referentenentwurf der AbfKlärV-Novelle bzgl. der Pflicht zum P-Recycling, nach [AbfKlärV 2017, Bergs 2016, BMUB 2016].....	14
<b>Tabelle 3.2:</b>	Darstellung der Mitverbrennungsmöglichkeiten in den hohen Kläranlagen-Größen-klassen ab 2032, nach [AbfKlärV 2017].....	15
<b>Tabelle 4.1:</b>	Massenreduktion bei Entwässerung, Trocknung und Verbrennung von Klärschlamm, Spalten „Massenfluss“ und „P-Konzentration“ nach [Egle et al. 2014] .....	17
<b>Tabelle 4.2:</b>	Einteilung Phosphorrückgewinnungsverfahren, nach [Pinnekamp et al. 2013] .....	18
<b>Tabelle 4.3:</b>	Chemikalienbedarf ausgewählter Phosphorrückgewinnungsverfahren [P-Rex 2015, *Meyer 2013, **iat 2014) .....	30
<b>Tabelle 6.1:</b>	Übersicht ermittelter spezifischer Phosphorrückgewinnungskosten .....	62
<b>Tabelle 6.2:</b>	Treibhauseffekt verschiedener Phosphorrückgewinnungsverfahren, Daten aus [P-Rex D 9.2 2015] und [Egle et al. 2014] .....	64
<b>Tabelle 6.3:</b>	Treibhauseffekte verschiedener Phosphorrückgewinnungsverfahren und Klärschlamm entsorgungssysteme, aus [UBA 2015].....	65
<b>Tabelle 6.4:</b>	Vergleich der Daten der drei Studien.....	66
<b>Tabelle 7.1:</b>	Übersicht Pyrolyseversuche.....	68
<b>Tabelle 8.1:</b>	Übersicht Vergasungsversuche .....	76
<b>Tabelle 8.2:</b>	Kurzanalyse des für die Vergasungs- und Pyrolyseversuche eingesetzten kommunalen Faulschlamm - gelb: Messwerte, grün: berechnete Werte .....	77
<b>Tabelle 8.3:</b>	Elementaranalyse des verwendeten Klärschlamm - gelb: Messwerte, grün: berechnete Werte .....	78
<b>Tabelle 8.4:</b>	Brennstoffkennwerte des verwendeten Klärschlamm - gelb: Messwerte, grün: berechnete Werte .....	79
<b>Tabelle 8.5:</b>	Ascheschmelzverhalten des Einsatzstoffes .....	79
<b>Tabelle 8.6:</b>	Spurenanalyse des verwendeten Klärschlamm; Hervorhebungen: rot potentielle Grenzwertverletzungen nach DüMV, lila Nährstoffgehalte - gelb: Messwerte, grün: berechnete Werte.....	80
<b>Tabelle 8.7:</b>	Ergebnisse der Schwefeluntersuchungen des Synthesegases.....	91
<b>Tabelle 8.8:</b>	Spurenanalytik der hergestellten Filter- und Bettaschen .....	92
<b>Tabelle 8.9:</b>	Pflanzenverfügbarkeit des in den Aschen gefundenen Phosphors .....	93
<b>Tabelle 8.10:</b>	Übersichtstabelle Prozessparameter, Versuchs- und Messergebnisse der Vergasungsversuche an der ArtFuel-Anlage .....	95
<b>Tabelle 8.11:</b>	Stoffstromanalyse für Blei (Pb) und Cadmium (Cd) .....	99

---

<b>Tabelle 9.1:</b>	Ammoniak-Gehalte im Synthesegas und Waschwasser .....	100
<b>Tabelle 9.2:</b>	Wiederfindungsraten von Ammoniak in Absorptionslösung bei ausgewählten Versuchen .....	102
<b>Tabelle 9.3:</b>	Analysenergebnisse der erzeugten Kristalle .....	103
<b>Tabelle 10.1:</b>	Gewichtungsfaktoren für die Bewertung der Phosphorrückgewinnungsverfahren nach [Egle et al. 2014] .....	104
<b>Tabelle 10.2:</b>	Bewertung Phosphorrückgewinnungsverfahren für Ablauf- und Schlammwasser sowie Faul- und Klärschlämme, bearbeitet aus [Egle et al. 2014] .....	105
<b>Tabelle 10.3:</b>	Bewertung Phosphorrückgewinnungsverfahren für Klärschlammaschen, bearbeitet aus [Egle et al. 2014] .....	106
<b>Tabelle 10.4:</b>	Ergebnisübersicht alternative thermische Verfahren und Bewertung .....	107

## 12.3 Quellenverzeichnis

- [AbfKlärV 2015] *Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung – Referentenentwurf des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit; BMUB-interner Referentenentwurf, noch nicht innerhalb der Bundesregierung abgestimmt; 10.2015.*
- [AbfKlärV 2017] *Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverordnung - Vorabfassung; Kabinettsbeschluss-Fassung; Deutscher Bundestag, Drucksache 18/10884, Verordnung der Bundesregierung; 18.01.2017.*
- [Adam 2010] *Phosphorrückgewinnung im Bereich der kommunalen Abwasserreinigung; C. Adam und F.-G. Simon; ProcessNet Fachausschuss Abfallbehandlung und Wertstoffrückgewinnung, Fichtenau-Neustädtlein, 7.+8.10.2010; abgeleitet aus Dissertation Montag, D., RWTH Aachen, 2008.*
- [Adam 2013] *Wertstoffpotential in deutschen Klärschlammaschen; C. Adam und O. Krüger; in: Energie aus Abfall, Band 10, S. 997 - 1014; TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Hrsg. K. J. Thomé-Kozmiensky und M. Beckmann; ISBN: 978-3-935317-92-4; Neuruppin; 2013.*
- [AVA-CO2 2013] *Prozesswasserbehandlung / Charakterisierung von Abwasser aus der hydrothermalen Carbonisierung von Klärschlamm; Handout; Hrsg. AVA-CO2 Schweiz AG; 11.2013*
- [AVA-CO2 2016] *Kann HTC die Verwertung von Klärschlamm in der Zementindustrie sicher stellen?; Thomas M. Kläusli, Fa. AVA-CO2, Zug; Vortrag auf Fachtagung Zement-Verfahrenstechnik, Düsseldorf; 04.02.2016.*
- [AZV-OG 2011] *Modellvorhaben zur großtechnischen Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlämmen als Magnesium-Ammonium-Phosphat; Informationsbroschüre des Abwasserzweckverbands „Raum Offenburg; Stand 18.11.2011.*
- [Bergs 2014] *Gesetzliche Rahmenbedingungen zur zukünftigen Klärschlammentsorgung und Phosphorrückgewinnung; C. Bergs; Vortrag sowie Tagungsbandbeitrag „Abfall Recycling Altlasten, Band 40“, 27. Aachener Kolloquium für Abfall- und Ressourcenwirtschaft, Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp - Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen; ISBN 978-3-938996-91-1; Aachen; 2014.*
- [Bergs 2016] *Aktueller Sachstand zur Novellierung der AbfKlärV; C. Bergs; Vortrag auf DWA-Seminar „Perspektiven der Klärschlammverwertung“, Bremen; 13.09.2016.*
- [Bioliq 2015] <http://www.bioliq.de>; Zugriff 2015.
- [Biomasse 2014] *Steigerung der Wirtschaftlichkeit von Biomasseheizkraftwerken auf der Basis von Pyrolyse, Vergasungs- und Verbrennungsverfahren durch Erhöhung der Brennstoffflexibilität und eine prozessorientierte Bewertung von Biomassen; Verbundvorhaben mit CUTEC Institut, TU Dresden, TU Clausthal, KIT, gefördert durch BMWi über AiF und GVT im Rahmen der IGF, FKZ 17223 BG, 07.2011-06.2014.*



- [BioÖkonomie 2013] *Nationale Forschungsstrategie BioÖkonomie 2030 „Bioeconomy international“*; Bekanntmachung; BMBF, 27.08.2012.
- [BMEL 2016] *Zweite Verordnung zur Änderung der Düngemittelverordnung – Entwurf*; Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft; BMEL-interner Verordnungsentwurf, noch nicht innerhalb der Bundesregierung abgestimmt; 15.11.2016.
- [BMUB 2015a] *Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung*; Referentenentwurf des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB); 31.08.2015.
- [BMUB 2015b] *Begründung zur Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung*; Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB); 2015.
- [BMUB 2016] *Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung*; Referentenentwurf des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB); Fassung zur EU-Notifizierung; 23.09.2016.
- [Börgardts 2016] *Klärschlammverwertung mittels Pyrobustor*; Dr. Peter Börgardts, Firma Eisenmann Anlagenbau GmbH & Co. KG; 01.11.2016.
- [Budenheim 2015] *Das Budenheim-Verfahren – Umweltfreundliche Phosphat-Rückgewinnung aus Klärschlamm*; Pressemitteilung der Chemischen Fabrik Budenheim KG; Budenheim; 2015.
- [Budenheim 2016] Verfahrensfliießbild zur Verfügung gestellt von Fa. Chemische Fabrik Budenheim.
- [Büchler 2012] *Klärschlammmentsorgung mittels hydrothormaler Carbonisierung / HTC-Verfahren – die Vor- und Nachteile*; B. Büchler; in: Umwelt Perspektiven, 1 – 2012, S. 26 – 27; Illnau/CH; 2012.
- [Bunthoff 2016] persönliche, schriftliche Mitteilung von Herrn T. Bunthoff, GELSENWASSER AG; 02.11.2016.
- [Burkhardt 2014] [http://www.burkhardt-gmbh.de/de/energietechnik/holzvergasung/holzvergaser\\_tech-nik](http://www.burkhardt-gmbh.de/de/energietechnik/holzvergasung/holzvergaser_tech-nik); Zugriff: 2014.
- [Bux 2015] *Solare Trocknung, dezentrale Energiegewinnung und Phosphor-Recycling aus Klärschlamm*; M. Bux und K. Wasmuth; in: WASSER UND ABFALL 3 I 2015.
- [CS 2014] [www.cs-carbonsolutions.de](http://www.cs-carbonsolutions.de); Zugriff 2014.
- [DBU 2015] *Verschwenderischer Umgang mit „Lebensquell Phosphor“ deutlich Riegel verschieben – DBU und Land Rheinland-Pfalz fördern wegweisendes Projekt der Chemischen Fabrik Budenheim zum Phosphorrecycling aus Klärschlamm*; Pressemitteilung der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Nr. 2/2015, Az 31590; Os-nabrück; 12.01.2015.
- [DStGB 2017] *Bundeskabinett beschließt Novelle der Klärschlammverordnung*; Pressemitteilung des Deutschen Städte- und Gemeindebundes DStGB vom 19.01.2017.
- [DüMV 2012] *Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultur-substraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung – DüMV)*; Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz; Ausfertigungsdatum: 05.12.2012.

- [DWA 2015] *Abwasser und Klärschlamm in Deutschland - statistische Betrachtungen*; Statistisches Bundesamt und DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.2 "Statistik" ; Nachdruck aus Korrespondenz Abwasser, Abfall - 2014 (6) Nr.12, 2015 (62) Nr.1, Statistisches Bundesamt, 2015.
- [Egle et al. 2014] *Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasser – Endbericht*; L. Egle, H. Rechberger und M. Zessner; Hrsg. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Sektion VII Wasser, Wien; 02.2014.
- [Eisenmann 2016] Informationen der Firma Eisenmann zum Pyrobustor-Verfahren; 2016.
- [ERA-Net 2010] *Cleaning and treatment of product gas from biomass gasifiers – optimisation of the H<sub>2</sub>:CO-ratio in synthesis gases for the production of 2<sup>nd</sup> generation biofuels*; Verbundvorhaben CUTEC Institut, Biomasse Kraftwerk Güssing GmbH & Co. KG, REPOTEC GmbH, TU Wien; gefördert durch das BMELV über die FNR in ERA-Net Bioenergy, FKZ 220 182 07, 04.2008-05.2010.
- [EURAWASSER 2016] *Know-how aus MV – Mit dem in Rostock entwickelten Verfahren gewinnt REMONDIS den GreenTec Award 2016*; Pressemitteilung der Fa. EURAWASSER Nord GmbH, Rostock zur Verleihung des GreenTec Awards 2016 in der Kategorie Recycling & Ressourcen am 29.05.2016 in München; 01.06.2016.
- [EUWID 37.2015] *Kläranlage Linz-Unkel erprobt neue Klärschlamm-Verwertung*; EUWID RECYCLING UND ENTSORGUNG; Ausgabe 37.2015.
- [EUWID 39.2015] *Wissenschaftler arbeiten an HTC-Dünger aus Klärschlamm*; EUWID RECYCLING UND ENTSORGUNG; Ausgabe 39.2015.
- [EUWID 46.2015] *DBU fördert HTC-Pilotanlage in Karlsruhe*; EUWID RECYCLING UND ENTSORGUNG; Ausgabe 46.2015.
- [EUWID 9.2016] *Nürnberg startet Bau von Versuchsanlage zur Klärschlammverwertung mit „Mephrec“ – Verwertung des Klärschlammes in einer Anlage in einem Verfahrensschritt*; EUWID RECYCLING UND ENTSORGUNG; Ausgabe 9.2016.
- [EUWID 20.2016] *Mineralisierungsanlage des EVS geht in den Probebetrieb*; EUWID RECYCLING UND ENTSORGUNG; Ausgabe 20.2016.
- [EUWID 22.2016] *Mobile Schlammentwässerung kombiniert mit gleichfalls mobiler Phosphorrückgewinnung*; EUWID RECYCLING UND ENTSORGUNG; Ausgabe 22.2016.
- [EUWID 26.2016] *Neuartige Rückgewinnung von Phosphor in den Niederlanden*; EUWID RECYCLING UND ENTSORGUNG; Ausgabe 26.2016.
- [EUWID 29.2016] *AVA Cleanphos-Pilotanlage geht in Karlsruhe in Betrieb*; EUWID RECYCLING UND ENTSORGUNG; Ausgabe 29.2016.
- [EUWID 31.2016] *Neue Anlage verwertet Klärschlamm stofflich und thermisch in einem Schritt - Hochofen schmilzt Klärschlamm-Briketts zu phosphorreicher Schlacke*; EUWID RECYCLING UND ENTSORGUNG; Ausgabe 31.2016.
- [EUWID 49.2016] *NOTIERT*, Kurzmitteilung in EUWID RECYCLING UND ENTSORGUNG; Ausgabe 49.2016.

- [EUWID 4.2017] *AVA-CO2 verkauft Rechte an Biokohle-Technologie*; EUWID RECYCLING UND ENTSORGUNG; Ausgabe 4.2017.
- [EUWID 5.2017] *Aus Klärschlammasche soll marktfähiger Phosphat-Recyclingdünger entstehen*; EUWID RECYCLING UND ENTSORGUNG; Ausgabe 5.2017.
- [EUWID 20.2017] *Bundesrat verabschiedet Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung*; EUWID RECYCLING UND ENTSORGUNG; Ausgabe 20.2017.
- [EUWID NE 2017] *AVA-CO2 verkauft Rechte an Biokohle-Technologie*; EUWID NEUE ENERGIE; 12.01.2017.
- [EVS 2015] *Zukunftsaufgabe Klärschlammverwertung: Entsorgungsverband Saar installiert innovative Mineralisierungsanlage auf der Kläranlage Homburg*; Pressemitteilung zum Baubeginn der Mineralisierungsanlage in Homburg; Hrsg. Entsorgungsverband Saar (EVS); 10.07.2015.
- [EVS 2016] *Probetrieb für innovative Mineralisierungsanlage auf der Kläranlage Homburg angelaufen*; Pressemitteilung zum Start des Probetriebs der Mineralisierungsanlage in Homburg; Hrsg. Entsorgungsverband Saar (EVS); 26.04.2016.
- [FAO 2013] Exportdaten der FAO vom 14.09.2013,  
<http://faostat.fao.org/site/535/DesktopDefault.aspx?PageID=535#ancor>
- [FH-IGB 2016] *ePhos® - ELEKTROCHEMISCHE PHOSPHORRÜCKGEWINNUNG*; I. Mariakakis, U. Claußnitzer, J. Bilbao, S. Egner; in: Fraunhofer IGB Jahresbericht 2015 I 16; Hrsg. Fraunhofer-Institut für Grenzflächen und Bioverfahrenstechnik IGB, Stuttgart; 2016.
- [Frank 2015] *Zukunftsfähigkeit kleiner Klärschlammverbrennungsanlagen*; J. Franck, L. Schröder, in: Energie aus Abfall, Band 12, S. 457-476; TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Hrsg. K. J. Thomé-Kozmiensky und M. Beckmann; ISBN: 978-3-944310-18-3; Neuruppin; 2015.
- [Gammel 2012] *Aus bewährten Komponenten eine flexible Versorgung schaffen*; M. Gammel; Brau Industrie, S. 32-33, 5/2012.
- [GELSENWASSER 2016] *GELSENWASSER, PYREG und ELIQUO STULZ arbeiten bei Klärschlammverwertung zusammen*; Pressemitteilung der GELSENWASSER AG vom 01.06.2016.
- [Gleis 2014] Persönliche Auskunft Hr. M. Gleis, Umweltbundesamt; 29.10.2014.
- [Hanßen 2016] *Phosphorrecycling aus der Klärschlammasche einer Klärschlammwirbelschichtfeuerungsanlage*; H. Hanßen, VERA Klärschlammverbrennung GmbH; Vortrag auf: VGB-Fachtagung Thermische Abfallverwertung und Wirbelschichtfeuerungen 2016; Berlin; 15./16.11.2016.
- [Holinger 2017] Firmeninformationen zur Errichtung der TerraNova@ Ultra-Anlage in Jining, China; Holinger AG, Schweiz; 2017.

- [iat 2014] *Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm - Machbarkeitsstudie*; iat - Ingenieurberatung GmbH, in Zusammenarbeit mit dem Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft ISWA der Universität Stuttgart, für die SEG - Stadtentwässerung Göppingen; gefördert vom Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg; 07.2014.
- [Idowa 2016] *Rechtsstreit lähmt Vorzeigeprojekt „sludge2energy“*; Digitaler Dienst der Mediengruppe Straubinger Tageblatt / Landshuter Zeitung, <http://www.idowa.de/inhalt. Straubing-rechtsstreit-laehmt-vorzeigeprojekt-sludge2energy.dfd8f79e-4537-4868-b716-5922d24ddbab.html> vom 05.08.2016
- [Innovatherm 2014] *Perspektiven für die thermische Klärschlamm-Entsorgung*; Broschüre zur Mono-Klärschlammverbrennungsanlage in Lünen, Hrsg. Innovatherm GmbH, Lünen; 2014.
- [Jacobs 2013] *Dezentrale Verbrennung von Klärschlamm*; U. Jacobs; in: UmweltMagazin, S. 46-48; Ausgabe Oktober/November 2009.
- [Jasper 2012] *Sind Kapazitätsengpässe bei der Mitverbrennung durch gesetzliche Änderungen zu erwarten?*; M. Jasper und S. Kappa; in: Korrespondenz Abwasser, Abfall 10/12, 59. Jahrgang, S. 923 – 933; 2012.
- [Kläusli 2014] *Studie bestätigt Vorteile der Hydrothermalen Carbonisierung von Klärschlamm*; T. M. Kläusli; in: Müll und Abfall, S. 144 – 150, 03.14, 46. Jahrgang; 03.2014.
- [Kläusli 2016] *Das verborgene Potenzial des Klärschlammes*; T. M. Kläusli; in: UmweltMagazin, S. 39 – 41, Juni 2016.
- [Koalitionsvertrag 2013] *Deutschlands Zukunft gestalten, Kap. Gewässer- und Meeresschutz , S. 84*; Koalitionsvertrag für die 18. Legislaturperiode des Deutschen Bundestags; Verlag Union Betriebs-GmbH, 12.2013.
- [KRN 2014] *Klärschlammverwertung Region Nürnberg – Klärschlamm zu Energie und Dünger*; B. Hagspiel u. Dr. P. Pluschke; Broschüre; Klärschlammverwertung Region Nürnberg GmbH; 01.2014.
- [KRN-Mephrec 2016a] *Versuchsanlage zur Klärschlammverwertung im Nürnberger Klärwerk 1 – Eine Versuchsanlage zum MEPHREC-Verfahren*; Informationen zum Betriebsstart der Versuchsanlage am 25.07.2016; Hrsg. Stadt Nürnberg, Stadtentwässerung und Umweltanalytik Nürnberg (SUN); 07.2016.
- [KRN-Mephrec 2016b] [https://www.nuernberg.de/internet/krn\\_mephrec/weg\\_bilder.html](https://www.nuernberg.de/internet/krn_mephrec/weg_bilder.html), Zugriff: Oktober 2016.
- [KS-MV 2016] *Vertiefende Untersuchung zu den technischen Möglichkeiten der thermischen Klärschlamm-Verwertung in Mecklenburg Vorpommern*; Günther Nebocat, Pöyry Deutschland GmbH; Studie für das Ministerium für Wirtschaft, Bau und Tourismus – Mecklenburg-Vorpommern (Hrsg.); Schwerin; 08.2016
- [Lebek et al. 2015] *Herstellung von Phosphorsäure aus Klärschlammmasche*; Dr. M. Lebek, S. Lohmar, A. Rak, J. Lehmkuhl; in: UmweltMagazin April – Mai 2015.
- [Lebek et al. 2016] *Rohstoffrecycling bei der Abwasserreinigung – Phosphorrückgewinnung mit dem REMONDIS TetraPhos-Verfahren*; Dr. M. Lebek, A. Rak, S. Lohmar; in: Wasser und Abfall, 04 | 2016.

- [Lehrmann 2013] *Überblick über die thermische Klärschlammbehandlung – Trocknung, Monoverbrennung und Mitverbrennung*; F. Lehrmann; in: Energie aus Abfall, Band 10, S. 901 - 926; TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Hrsg. K. J. Thomé-Kozmiensky und M. Beckmann; ISBN: 978-3-935317-92-4; Neuruppin; 2013.
- [Leuschner 2014] <http://www.udo-leuschner.de/energie-chronik/990324.htm>; Zugriff 2014.
- [LfU 2015] *Rückholbarkeit von Phosphor aus kommunalen Klärschlämmen*; Hrsg.: Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), Augsburg; Oktober 2015.
- [Linz-Unkel 2016] *Klärschlamm – vom wertvollen Energierohstoff zum Düngemittel*; Informationsbrochure zur Kläranlage Linz-Unkel; Hrsg. Zweckverband Abwasserbeseitigung Linz-Unkel; 2016.
- [Meyer 2013] *Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen kommunaler Kläranlagen*; C. Meyer und H. Steinmetz; in: Energie aus Abfall, Band 10, S. 1015 - 1038; TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Hrsg. K. J. Thomé-Kozmiensky und M. Beckmann; ISBN: 978-3-935317-92-4; Neuruppin; 2013.
- [Morgano et al. 2015] *Pyrolyse von Biomasse im STYX-Reaktor*; M. T. Morgano, H. Leibold, F. Richter und H. Seifert; in: Energie aus Abfall, Band 12, S. 507 – 526; TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Hrsg. K. J. Thomé-Kozmiensky und M. Beckmann; ISBN: 978-3-944310-18-3; Neuruppin; 2015.
- [Morgano et al. 2017] *Klärschlammverwertung mit einem innovativen Pyrolysereaktor – eine techno-ökonomische Betrachtung*; M. T. Morgano, H. Leibold, D. Stapf und H. Seifert; in: Energie aus Abfall, Band 14, S. 499 – 517; TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Hrsg. K. J. Thomé-Kozmiensky und M. Beckmann; ISBN: 978-3-944310-32-9; Neuruppin; 2017.
- [Montag et al. 2016] *Konsequenzen der Klärschlammverordnungsnovelle für die Phosphorrückgewinnung und Klärschlamm Entsorgung*; D. Montag, D. Bastian, W. Everding, J. Pinnekamp; ;Vortrag sowie Tagungsbandbeitrag auf 49. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft; Gewässerschutz – Wasser – Abwasser / 239; Hrsg. Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp - Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen; ISBN 978-3-938996-45-4; Aachen; 2016.
- [MSE 2016] *Mobile Pilotanlage zur Phosphorrückgewinnung wurde erfolgreich in Betrieb genommen*; Pressemitteilung der Fa. MSE Mobile Schlammentwässerungs GmbH; 12.04.2016.
- [Nährstoff 2013] *Nährstoffbericht in Bezug auf Wirtschaftsdünger für Niedersachsen 2012/2013*; Hrsg.: Landwirtschaftskammer Niedersachsen, 10.2013.
- [Neumann 2011] *Der Pyrobustor – zwei Praxisbeispiele zur Klärschlamm pyrolyse*; U. Neumann und Réka Tittesz; in: Energie aus Abfall, Band 8, S. 467 – 482; TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Hrsg. K. J. Thomé-Kozmiensky und M. Beckmann; ISBN: 978-3-935317-60-3; Neuruppin; 2011.
- [Ostara 2016] *Struvite Recovery at Amersfoort*; H. v. Veldhuizen (Vallei en Veluwe), D. Lycke (Ostara); Vortragsfolien; Amersfoort; Juni 2016.



- [P-Rex 2015] P-REX, *Technical Factsheet*; Technische Datenblätter zu den einzelnen Phosphorrückgewinnungsverfahren, zusammengetragen im Rahmen des P-REX-Projektes; 02.2015.
- [P-Rex D 9.2 2015] *P-Rex Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency - Deliverable D 9.2 Life Cycle Assessment of selected processes for P recovery from sewage sludge, sludge liquor, or ash*; C. Remy, P. Jossa - Kompetenzzentrum Wasser, Berlin; 11.09.2015.
- [P-Rück 2015] *Studie Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm*; TBF + Partner AG, Zürich für: Organisation Kommunale Infrastruktur, Bern; Zürich; 10.03.2015.
- [Pinnekamp et al. 2013] *Stand und Perspektiven der Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm*; Prof. J. Pinnekamp, P. Baumann, P. Cornel, W. Everding, U. Göttlicher-Schmidle, B. Heinzmann, N. Jardin, J. Londong, C. Meyer, M. Mocker, D. Montag, J. Müller-Schaper, S. Petzet, C. Schaum; Arbeitsbericht der DWA Arbeitsgruppe KEK-1.1 „Wertstoffrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm“ KA - Korrespondenz Abwasser Abfall 2013 (60), Nr. 10 (S. 837-844) und Nr. 11 (S. 976-981), ISSN: 1866-0029; Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen; 2013.
- [Pinnekamp et al. 2014] *ZWIPHOS – Entwicklung eines Zwischenlagerungskonzeptes für Klärschlammmonoverbrennungsmaschinen für Deutschland mit dem Ziel einer späteren Phosphorrückgewinnung*; Prof. J. Pinnekamp, D. Montag, S. Malms, K.-G. Schmelz, M. van der Meer, F. Lehrmann, U. Blöthe, R. Eitner, W. Klett, W. Schwentzel; Abschlussbericht zum BMBF-Projekt, FKZ 033R101; 2014.
- [Pinnekamp et al. 2016] *Gutachten zur Umsetzung einer Phosphorrückgewinnung in Hessen aus dem Abwasser, dem Klärschlamm bzw. der Klärschlammmasche*; Prof. J. Pinnekamp, D. Bastian, D. Montag, U. Gerth, S. Malms, J. Firk; Abschlussbericht für das Hessische Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie; Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen; 2016.
- [Pyreg 2014] [www.pyreg.de](http://www.pyreg.de); Zugriff 2014.
- [Pyreg 2015] *REFERENZ – Zweckverband Abwasserbeseitigung Linz-Unkel*; Verfahrensbeschreibung zur Anlage in Linz-Unkel; Hrsg. Fa. PYREG GmbH, Dörth; 11.2015.
- [Quicker et al. 2014] *Sachstand zu den alternativen Verfahren für die thermische Entsorgung von Abfällen*; P. Quicker, F. Neuerburg, Y. Noël, A. Huras, R. G. Eyssen, J. Vehlow, K. Thomé-Kozmiensky; Bericht, gefördert durch das Umweltbundesamt, FKZ Z 6-30 345/18, 01.09.2014.
- [RATIOTECH 2013] *Technische und wissenschaftliche Entwicklung des RATIOTECH-Verfahrens: Phase A*; CUTEC Institut u. Fa. RATIOTECH Blockheizkraftwerk Handelsges. mbH, gefördert durch die DBU, AZ 29449-24/0, 12.2012-01.2013.
- [RecPort 2015] *Einmalig: Pilotanlage mit Tetrachos-Verfahren zur Phosphorrückgewinnung*; Recyclingportal; 08.07.2015.
- [RecPort 2017] *ExtraPhos®-Verfahren: Rotaria baut Anlage zur Phosphor-Rückgewinnung*; RecyclingPortal; 24.04.2017.



- [Reinhardt 2014] *Interkommunales Pilotprojekt zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen in Baden-Württemberg*; T. Reinhardt, C. Meyer, H. Steinmetz; Abschlussbericht, Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg; 2014.
- [Reinmöller 2016] *Das Mephrec<sup>®</sup>-Verfahren – Erste Resultate aus Nürnberg*; F. Reinmöller; Vortrag auf 2. Kongress Phosphor, Stuttgart; 27.10.2016.
- [Remondis 2014] *Phönix aus der Asche – Remondis Aqua stellt neue Weichen zur Rückgewinnung aus Klärschlammasche*; in: REMONDIS AKTUELL 03/2014.
- [Remondis 2015] *Stoffstrommanagement und wirtschaftliches Phosphorrecycling, Erkenntnisse aus Forschung und Praxis*; Vortrag auf der Tagung PHOSPHOR – Ein kritischer Rohstoff mit Zukunft; R. Czamecki und Dr. M. Lebek; Stuttgart; 24. und 25.06.2015.
- [Remy 2015] *Hydrothermale Carbonisierung: eine neue Option der Klärschlammbehandlung?* C. Remy, J. Warneke und B. Lesjean; in: Korrespondenz Abwasser, Abfall - 2015 (62), Nr. 4, S. 354-362.
- [RENEW 2007] *RENEW Renewable fuels for advanced powertrains*; Verbundvorhaben, gefördert durch die EU, Contract No SES6-CT-2003-502705, 01.2004-12.2007.
- [Spanner 2014] [www.holz-kraft.de](http://www.holz-kraft.de); Zugriff 2014.
- [SRU 2013] *Den Strommarkt der Zukunft gestalten*; Sondergutachten des Sachverständigenrates für Umweltfragen; November 2013.
- [SRU 2015] *10 Thesen zur Zukunft der Kohle bis 2040*; Kommentar zur Umweltpolitik, Nr. 14; Sachverständigenrat für Umweltfragen; Juni 2015.
- [Steinmetz et al. 2014] *Saures Leaching aus Klärschlamm – Stuttgarter Verfahren zur Phosphorrückgewinnung*; H. Steinmetz, V. Preyl, C. Meyer; Vortragsfolien auf dem BAM Workshop Abwasser – Phosphor – Dünger, 28./29.01.2014, Berlin; Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft ISWA der Universität Stuttgart; 2014.
- [Stemann 2014] *Phosphorrückgewinnung im Rahmen der Klärschlammbehandlung – das EU-Projekt P-Rex*; J. Stemann, C. Kabbe, C. Adam; in: Energie aus Abfall Band 11, S 749 - 764; TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Hrsg. K. J. Thomé-Kozmiensky und M. Beckmann; ISBN 978-3-944310-06-0; Neuruppin; 2014.
- [Stössel 2016] schriftliche Mitteilung von Frau E. Stössel - Fa. Chemische Fabrik Budenheim an CUTEC vom 25.08.2016.
- [Sülzle-Kopf 2015] Unternehmensinformationen von Sülzle-Kopf; 2015.
- [Sülzle-Kopf 2016] *Sülzle-Kopf I Lösungen*; Broschüre zum SynGas-Verfahren; Herausgeber: Sülzle-Kopf; 2016.
- [Terranova 2016] [www.terranova-energy.com](http://www.terranova-energy.com); Zugriff: 2016.
- [Thermoselect 2006] *Interstate waste technologies / Thermoselect Technology / An Overview*; Präsentation für die Delaware Solid Waste Management Technical Working Group, 10.01.2006.
- [Thiel-Klatt 2015] *Baubeginn „Thermische Klärschlammbehandlung“ auf der Kläranlage Homburg*; Aktuelles/Informationen des Ingenieurbüros Thiel-Klatt, St. Ingbert; Juli 2015; <http://www.thiel-klatt.de/A-K-T-U-E-L-E-S.495.0.html>, Zugriff: November 2016.

- [Thomé-Kozmiensky 2006] *Das System der Abfallverbrennung*; Karl J. Thomé-Kozmiensky; in: Optimierung der Abfallverbrennung, Band 3, S. 3 – 116; TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Hrsg. K. J. Thomé-Kozmiensky und M. Beckmann; ISBN: 978-3-935317-21-4; Neuruppin; 2006.
- [Thomé-Kozmiensky 2013] *Verbrennung in Wirbelschichtreaktoren*; Karl J. Thomé-Kozmiensky; in: Energie aus Abfall, Band 10, S. 3 - 48; TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Hrsg. K. J. Thomé-Kozmiensky und M. Beckmann; ISBN: 978-3-935317-92-4; Neuruppin; 2013.
- [UBA 2013] *Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland*; B. Wiechmann, C. Dienemann, C. Kabbe, S. Brandt, I. Vogel, A. Roskosch; Herausgeber: Umweltbundesamt; Dessau-Roßlau; 09.2013.
- [UBA 2015] *Bewertung konkreter Maßnahmen einer weitergehenden Phosphorrückgewinnung aus relevanten Stoffströmen sowie zum effizienten Phosphoreinsatz*; D. Montag, W. Everding, S. Malms, Prof. J. Pinnekamp - Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, J. Reinhardt, H. Fehrenbach - IFEU Institut für Energie- und Umweltforschung, Heidelberg, U. Arnold, M. Trimborn, Prof. H. Goldbach - Institut für Nutzpflanzenwissenschaften und Ressourcenschutz, Rheinische-Friedrich-Willhelms Universität, Bonn, Prof. W. Klett, T. Lammers - Köhler & Klett Partnerschaft von Rechtsanwälten mbH, Köln; Herausgeber: Umweltbundesamt, Texte 98/2015, Forschungskennzahl 3713 26 301, UBA-FB 002120, ISSN 1862-4804; Dessau-Roßlau; 11.2015.
- [VKU 2017] *Novelle der Klärschlammverordnung vom Bundeskabinett verabschiedet*; Pressemitteilung des Verbands Kommunaler Unternehmen e. V. (VKU) vom 18.01.2017.
- [Vollerthun 2016] schriftliche Mitteilung von Frau T. Vollerthun/Fa. EVS an CUTEC vom 17.11.2016.
- [Wald 2014] *Waldzustandsbericht 2014*; Hrsg: Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz.
- [Wahmhoff 2013] *Nachhaltige Landwirtschaft und Nachwachsende Rohstoffe im globalen Kontext*; W. Wahmhoff; Landnutzung, Festsymposium 20 Jahre Beirat Nachwachsende Rohstoffe, Hannover, 24.10.2013.
- [WuA 7/8 I 2016] *Wertvoller Phosphor aus Klärschlamm*; Wasser und Abfall, Ausgabe 7/8 I 2016.
- [ZfK 2016] *Gelsenwasser wagt sich an Phosphor-Eliminierung*; ZfK Zeitung für kommunale Wirtschaft; 02.06.2016.

## 12.4 Abkürzungsverzeichnis

AbfKlärV	Abfallklärschlammverordnung
BA	Bettasche
Bem.	Bemerkung
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMEL	Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft
BMUB	Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit
bspw.	beispielsweise
BWB	Berliner Wasserbetriebe
CHF	Schweizer Franken
D-O2	Dampf-Sauerstoff-Vergasung
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
DStGB	Deutscher Städte- und Gemeindebund
EPA-PAKs	Auswahl von 16 von der US-amerikanischen Umweltschutzbehörde EPA (Environmental Protection Agency) als besonders giftig erkannte Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
Fa.	Firma
FA	Filterasche
FKZ	Förderkennzeichen
F&E	Forschung und Entwicklung
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometer
GK	(Kläranlagen-) Größenklasse
Hrsg.	Herausgeber
HTC	Hydrothermale Carbonisierung
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry, optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma
KA	Kläranlage
k. A.	keine Angabe
KIT	Karlsruher Institut für Technologie

---

KöR	Körperschaft öffentlichen Rechts
KRN	Klärschlammverwertung Region Nürnberg
KS, entw.	Klärschlamm, entwässert
MAP	Magnesium-Ammonium-Phosphat (auch Tripelphosphat und Struvit, Summenformel: $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$ )
OS	Originalsubstanz
PG	Permanentgas, Synthesegas aus der Vergasung ohne kondensierbare Bestandteile
ppmv	Parts per Million, volumenbezogen
RWTH	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule (Aachen)
s.	siehe
TC	Total Carbon, Gesamtkohlenstoffgehalt
TIC	Total Inorganic Carbon, anorganischer Kohlenstoffanteil
TOC	Total Organic Carbon, organischer Kohlenstoffanteil
TS	Trockensubstanz
UBA	Umweltbundesamt
VKU	Verband kommunaler Unternehmen e. V.
wf	wasserfrei
waf	wasser- und aschefrei
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil
ZWS	Zirkulierende Wirbelschicht