

### **3. Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm- asche mittels des nasschemischen PASCH- Verfahrens**

David Montag, Johannes Pinnekamp, Carsten Dittrich, Walter Rath, Markus Schmidt,  
Andreas Pfennig, Alexander Seyfried, Markus Grömping, Heio van Norden, Peter  
Doetsch, Aachen

#### **1 Einleitung**

Die wirtschaftlich ausbeutbaren Phosphaterzlagerstätten der Erde sind endlich und nicht regenerierbar. Weltweit wird der Großteil des Phosphors für die Herstellung von mineralischen Düngemitteln eingesetzt, da Phosphor neben Stickstoff den Hauptnährstoff für Pflanzen darstellt. Aufgrund des starken Wachstums der Erdbevölkerung wird der weltweite Phosphorbedarf weiter ansteigen. Da Phosphat als Pflanzennährstoff nicht durch andere Stoffe substituiert werden kann, ist von einer zunehmenden Verknappung dieses Rohstoffes auszugehen. Bereits heute werden Lagerstätten mit steigenden Schadstoff- und sinkenden Phosphatgehalten erschlossen.

In Deutschland wird durch die Düngung mit Klärschlamm ein Teil des bundesweiten Phosphatbedarfs der Landwirtschaft gedeckt. Allerdings wurde der Anteil dieses Verwertungspfades in den vergangenen Jahren bereits deutlich geringer. Weitere Einschränkungen sind durch die derzeit diskutierte Novellierung der Klärschlammverordnung abzusehen. Hieraus resultiert eine immer größer werdende Differenz zwischen dem landwirtschaftlichen Phosphatbedarf und dem direkten Beitrag zur Deckung dieses Bedarfs über die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung. Verfahren zur Phosphorrückgewinnung sind in der Lage, diese Lücke zu schließen, da sie eine Trennung der Schadstoffe von den Wertstoffen (Nährstoffe, insbesondere Phosphor und ggf. Stickstoff) ermöglichen.

Da sämtlicher Phosphor, der in der Kläranlage aus dem Abwasser entfernt wird, letztlich im Klärschlamm und im Falle einer Verbrennung in der Klärschlamm- asche zu finden ist und organische Schadstoffe nach dem Verbrennungsprozess nicht mehr in der Asche enthalten sind, erscheint insbesondere eine Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm- asche vielversprechend. Grundvoraussetzung für eine Phosphor- rückgewinnung aus der Asche ist allerdings die Entsorgung des Klärschlammes in Monoverbrennungsanlagen. Bei der Mitverbrennung in Müllverbrennungsanlagen, Zementwerken oder anderen Industrieanlagen liegt der Klärschlammphosphor im Verbrennungsreststoff für eine Rückgewinnung in zu geringen Konzentrationen vor

oder ist nicht mehr verfügbar. Von den jährlich in Deutschland anfallenden ca. 2 Mio. Mg TS Klärschlamm wurden im Jahr 2008 ca. 23% in Monoklärschlammverbrennungsanlagen entsorgt (LEHRMANN, 2010).

## **2 Struktur des Projektes PASCH**

Die Arbeiten im Rahmen des Projektes „PASCH – Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen, insbesondere Phosphor aus der Asche von Klärschlamm“ (FKZ 02WA0793, 02WA0794 und 02WA0795) wurden von mehreren Institutionen in enger interdisziplinärer Zusammenarbeit durchgeführt. Im Einzelnen waren unter dem Dach des Umwelt-Forums der RWTH Aachen folgende Institutionen beteiligt:

- Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen (ISA)
- Lehr- und Forschungsgebiet für Kokereiwesen, Brikettierung und Thermische Abfallbehandlung der RWTH Aachen (KoBrA)
- Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der RWTH Aachen (AVT-TVT)
- Institut für Hygiene und Umweltmedizin der RWTH Aachen (IHU)
- Lehr- und Forschungsgebiet Abfallwirtschaft der RWTH Aachen (LFA)
- Institut für Angewandte Polymerchemie der FH Aachen (IAP)
- ATEMIS GmbH Ingenieurbüro für Abwassertechnik, Energiemanagement und innovative Systemlösungen, Aachen

Die Projektleitung wurde vom ISA wahrgenommen.

Als erster Prozessschritt war vorgesehen, Asche aus der Klärschlammverbrennung derart aufzubereiten bzw. weiterzubehandeln, dass eine phosphorangereicherte Fraktion entsteht. Da diese Untersuchungen nicht zu einer auf absehbare Zeit wirtschaftlich umsetzbaren Lösung geführt haben, wird an dieser Stelle auf eine Darstellung dieses Arbeitspaketes verzichtet. Eine ausführliche Dokumentation der neuartigen wissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse befindet sich im Abschlussbericht.

Des Weiteren erfolgten parallel das Bioleaching (Dott et al., 2011) sowie der chemische Aufschluss der phosphorhaltigen Asche einschließlich der Laugenreinigung und Fällung des Phosphors als ein schadstoffarmes, pflanzenverfügbares Produkt. Die Untersuchungen an Versuchsanlagen im Labor- und Technikumsmaßstab zu diesem nasschemischen Verfahrensansatz der Phosphorrückgewinnung bilden den Schwerpunkt dieses Beitrages.

Die Prüfung der Praxisrelevanz, die Umsetzung der gewonnenen Ergebnisse zu einem Vorentwurf samt Kostenschätzung sowie die Bewertung des Prozesses und seiner Abfallströme runden den Untersuchungsumfang ab.

### **3 Aufschluss der Aschen, Aufbereitung der Aufschlusslösung und Produktfällung**

#### **3.1 Versuchsziele**

Im Rahmen des Verbundvorhabens PASCH sollte ein Verfahren entwickelt und erforscht werden, das eine Rückgewinnung von Phosphor als pflanzenverfügbares Calciumphosphat (alternativ Magnesiumphosphat) aus Klärschlammverbrennungsaschen ermöglicht. Hierzu sollte zunächst ein Verfahrenskonzept erarbeitet und im Labormaßstab überprüft werden. Das Konzept sieht folgende Verfahrensschritte vor:

- Nasschemische Aufarbeitung durch gezielte Laugung/Rücklösung des Phosphors aus der Aschematrix
- Metallabtrennung durch Solventextraktion aus dem phosphorreichen Filtrat der Laugung zur Entfernung der Schwermetalle und des Aluminiums
- Produktfällung durch Anhebung des pH-Wertes: Herstellung eines schadstoffarmen und phosphorreichen Produktes auf Basis von Calcium- und/oder Magnesiumzugabe aus dem Raffinat der Solventextraktion

Das erarbeitete und im Labor überprüfte Verfahrenskonzept diene anschließend als Grundlage der Versuche zur Produktherstellung im Technikum. Dabei sollte überprüft werden, ob sich die im Labormaßstab entwickelten Methoden auf einen halotechnischen Maßstab übertragen lassen. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sollten die Basis für eine Auslegung und Kostenabschätzung des technischen Verfahrens sein.

Die Laboruntersuchungen umfassen somit ebenso wie die Technikumsversuche die Laugung, die anschließende Extraktion der Metalle und die Produktfällung. Zunächst wurde die Laugung im diskontinuierlich betriebenen Batch-Maßstab durchgeführt. Ferner erfolgten Versuche zur Fest/flüssig-Trennung und zur Wäsche des verbliebenen Rückstands. Bei der Extraktion wurden Versuche in der Kolonne, im Mixer-Settler und im Rührbehälter durchgeführt. Dabei sollte ermittelt werden, wie die Metallabreicherung möglichst effektiv durchgeführt werden kann. Im letzten Schritt wurden verschiedene Ansätze zur Produktfällung auf ihre Eignung für die technische Umsetzung untersucht.

#### **3.2 Untersuchungen im Labor- und Technikumsmaßstab**

Während der Laborentwicklungsphase wurden zwei unterschiedliche Rohaschen für die Untersuchungen verwendet, die sich im Wesentlichen im Gehalt an Phosphor, Eisen und Mangan unterschieden. Die Bestimmung des säureunlöslichen Rückstands ergab für die Asche L I einen Wert von 33 Gew.-% und für die Asche L II einen Wert von 44 Gew.-%. Die Zusammensetzung der Rohaschen zeigt Tabelle 1.

**Tabelle 1: Zusammensetzung verschiedener Rohaschen, Werte in Originalsubstanz**

Parameter	Einheit	Asche L I	Asche L II
Phosphor	g/kg	78	55
Aluminium	g/kg	50	51
Calcium	g/kg	81	65
Magnesium	g/kg	11,3	10,3
Eisen	g/kg	127	88
Cadmium	mg/kg	3,4	5,5
Chrom	mg/kg	104	258
Kupfer	mg/kg	574	778
Nickel	mg/kg	47	126
Blei	mg/kg	183	237
Zink	mg/kg	3.040	3.120
Mangan	mg/kg	9.800	1.010

### 3.2.1 Laugung

Jeweils 25 g der Asche wurden im Becherglas mit der Laugungslösung gleichmäßig und intensiv vermischt. Anschließend wurde die Mutterlauge über eine Filternutsche von dem verbliebenen Rückstand getrennt. Dieser wurde mit Wasser gewaschen, bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C getrocknet und ebenso wie die Mutterlauge analysiert.

Die Laugungen wurden hinsichtlich der verwendeten Laugungslösungen, Temperatur und Zeit bewertet. In Tabelle 2 sind die Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Laugungen mit Salzsäure (HCl), Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Phosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) und Natronlauge (NaOH) wiedergegeben.

**Tabelle 2: Laugungen mit unterschiedlichen Laugungsmitteln, T=30°C, t=90 min**

Laugungsparameter		HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NaOH
Konzentration der Laugungslösung	%	8	8	8	17
Fest-Flüssig Verteilung [g/ml]	S/L	1/5	1/5	1/5	1/5
Temperatur	°C	30	30	30	30
Zeit	min	90	90	90	90
Einwaage	g	25	25	25	25
Auswaage	g	15	22	20	24
Phosphor-Ausbeute	%	94	92	57	30

Bei der Laugung mit verdünnter Salz- und Schwefelsäure lassen sich bereits bei 30°C sehr hohe Ausbeuten an Phosphor erzielen. Bei der Verwendung von Natronlauge werden lediglich die als Aluminiumphosphat vorliegenden Verbindungen aufgeschlossen und in Lösung gebracht. Auch durch die Laugung mit Phosphorsäure werden keine ausreichenden Ausbeuten erzielt.

Da die Laugung mit Salzsäure für den vorgesehenen Lösungsansatz am erfolgreichsten ist, wurde das Mitlaugen von Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium und Zink bei verschiedenen Fest-Flüssig-Verhältnissen und unterschiedlichen Temperaturen untersucht (Tabelle 3).

**Tabelle 3: Laugungen mit Salzsäure (8 Gew.-%)**

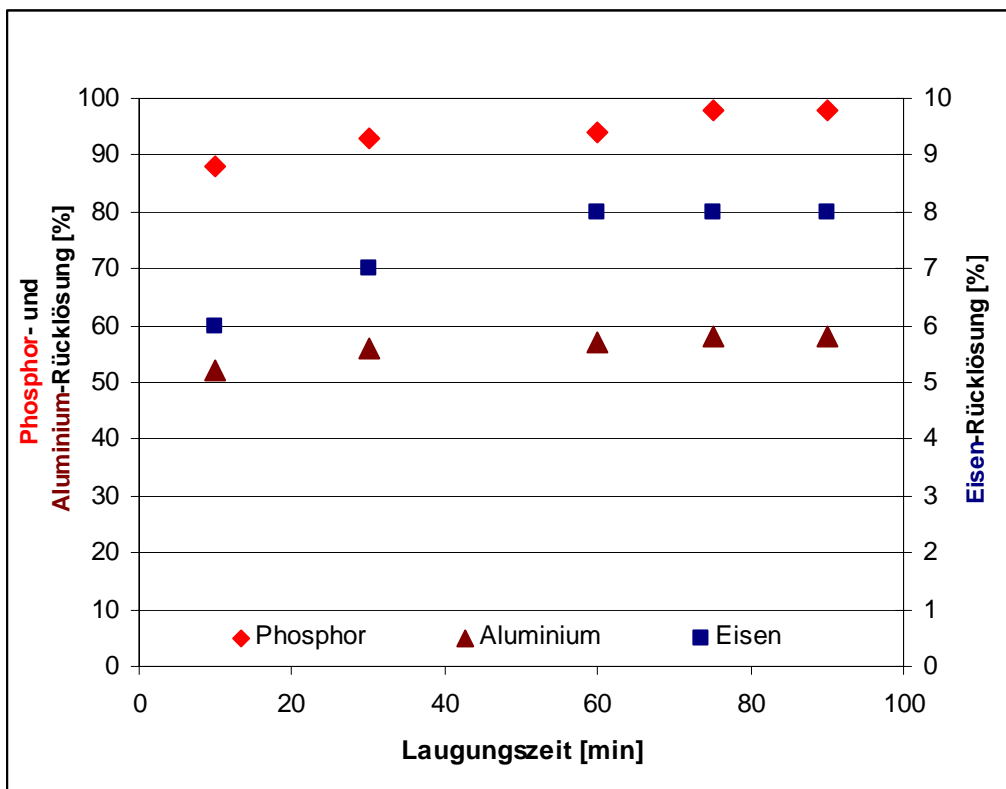
Laugungsparameter				
Konzentration der Laugungslösung	Gew.-% HCl	8	8	8
Fest-Flüssig Verteilung [g/ml]	S/L	1/5	1/4	1/4
Temperatur	°C	26	30	33
Zeit	min	90	90	90
Einwaage	g	25	25	25
Auswaage	g	15	15	15
Laugungsausbeuten				
Phosphor	%	94	94	92
Eisen	%	7	9	7
Aluminium	%	57	57	56
Calcium	%	95	94	92
Magnesium	%	65	66	66
Zink	%	6	8	10

Weitere Untersuchungen zur Optimierung der salzsauren Laugung wurden in Bezug auf Zeit, Temperatur sowie das Mitlaugen von Eisen und Aluminium durchgeführt (Optimierungsparameter siehe Tabelle 4).

**Tabelle 4: Optimierung der Laugungsparameter, salzsaure Laugung**

Laugungsparameter		
Konzentration der HCl Laugelösung	%	8
Fest-Flüssig Verteilung [g/ml]	S/L	1/5
Laugungsbedingungen Verweilzeit		
Temperatur	°C	33
Laugungszeit	min	10, 30, 60, 75, 90
Laugungsbedingungen Temperatur		
Laugungszeit	min	30
Temperatur	°C	30, 40, 60, 75, 90

Die Ergebnisse sind in Abb. 1 und Tabelle 5 dargestellt.



**Abb. 1: Laugungsausbeuten der salzsauren Laugung bei Veränderung der Laugungszeit, T=33°C**

**Tabelle 5: Laugungsausbeuten der salzsauren Laugung bei Veränderung der Temperatur, t=30 min**

Temperatur [°C]	30	40	60	75	90
Phosphor [%]	90	93	99	100	100
Eisen [%]	6	7	11	19	23

Um Phosphor aus den Aschen zu lösen, sind größere Mengen an Säure notwendig. Wenn die Laugung der Asche in salzsaurem Medium erfolgt, werden neben Phosphorverbindungen, die meist als Calcium-, Eisen- bzw. Aluminiumphosphate vorliegen, auch in der Asche enthaltene Metalle, wie z.B. Chrom, Kupfer, Nickel und Zink gelöst. In der flüssigen Phase liegen diese nach der Laugung als Metallchlorokomplexe vor. Phosphor, der als Phosphat vorliegt, wird innerhalb von einer Stunde fast vollständig aus der Asche gelöst. Die Phosphor-Ausbeute beträgt dann über 94%. Die Laugungs-Temperatur hat hinsichtlich der Phosphorausbeute keinen wesentlichen Einfluss. Bereits bei einer Temperatur von 30°C werden mehr als 90% gelöst. Die Laugungstemperatur ist jedoch in Bezug auf das Mitlösen von Eisen von großer Bedeutung. Bei 90°C wird fast viermal so viel an Eisen mitgelöst wie unter sonst gleichen Bedingungen bei 30°C. Es verbleibt ein phosphatarmer Rückstand, der hauptsächlich aus Silikaten besteht.

Wenn die Phosphatfällung in der Kläranlage mit Aluminium erfolgt, kann die Laugung der Asche auch mit Natronlauge durchgeführt werden. Das bietet den Vorteil, dass beim Herauslösen des Phosphats lediglich das Aluminiumphosphat gelöst wird, wobei alle anderen Metallphosphate und toxischen Metalloxide im Laugungsrückstand verbleiben.

Um die ermittelten optimalen Werte (8%ige Salzsäure, 30 Minuten, Raumtemperatur) anhand zweier weiterer Aschechargen zu verifizieren wurden im Technikumsmaßstab weitere Versuche in einem Rührbehälter mit etwa 100 Liter Fassungsvermögen mit anschließender Vakuumfiltration durchgeführt.

Dabei zeigen sich teilweise deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung dieser Asche (Tabelle 6).

**Tabelle 6: Zusammensetzung der Asche T I aus 2008 und 2009**

Charge		P <sub>ges</sub>	Ca	Mg	Fe	Al	
2008	c [mg/kg]	65.995	85.134	10.955	62.896	61.862	
2009	c [mg/kg]	95.900	96.134	14.139	87.929	68.441	
Charge		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
2008	c [mg/kg]	<5	106	797	65,7	342	3.043
2009	c [mg/kg]	3,7	91,5	918	61,7	263	3.879

Es wurden 16,5 kg Klärschlammasche (Asche T I) mit 80 Liter 8%iger Salzsäure über 30 Minuten bei Raumtemperatur gelaugt (Abb. 2). Dabei wurden 65 Liter Laugungslösung erhalten. Die Abtrennung der Laugungslösung vom Ascherückstand erfolgte mittels Filtration mit einer Porenweite von 4 - 7 µm.



**Abb. 2: Laugung der Klärschlammmasche**

Tabelle 7 zeigt die Zusammensetzung der jeweils resultierenden Laugungslösungen.

**Tabelle 7: Zusammensetzung der Laugungslösungen**

Charge	c	Pges	Ca	Mg	Fe	Al	
2008	c [mg/l]	12.677	15.740	1.279	1.610	6.876	
2009	c [mg/l]	19.500	19.280	1.829	1.902	8.162	
Charge		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
2008	c [mg/l]	0,57	2,25	72	1,41	37,8	61,6
2009	c [mg/l]	0,58	1,51	93,3	0,86	30,7	74,5

Werden die jeweiligen Konzentrationen der Laugungslösung mit denen der Aschen verglichen, so ergeben sich ähnliche prozentuale Laugungsausbeuten, d.h. es kann davon ausgegangen werden, dass die Laugung vergleichbare Ergebnisse liefert. In Tabelle 8 ist die Laugungsausbeute für die einzelnen Elemente für die Charge aus 2009 zusammengefasst. Gegenüber den Laborversuchen ergaben sich bei ansonsten gleichen Einstellungen nochmals erhöhte P-Rücklösungen (Labor: 93%). Aber



auch Eisen wurde zu einem höheren Prozentsatz aufgeschlossen (Labor: 7%); beim Aluminium waren die Rücklösungen ähnlich (Labor: 56%).

**Tabelle 8: Laugungsausbeute Charge 2009**

	Pges	Ca	Mg	Fe	Al	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
%	98,5	97,2	62,4	10,5	57,8	76	8	49,3	6,8	56,6	9,3

Um zu demonstrieren, dass das Verfahren auch für Aschen anderer Verbrennungsanlagen angewendet werden kann, wurde die Laugung mit der Asche einer anderen Klärschlammverbrennungsanlage durchgeführt. Hierbei ergab sich eine etwa gleiche Zusammensetzung der Laugungslösungen, d.h. die Konzentrationen weichen nicht signifikant voneinander ab und der in der Asche enthaltene Phosphor geht fast vollständig in Lösung. Die Prozessbedingungen sind somit übertragbar auf andere Aschequalitäten.

Zur Entwässerung der Restaschen wird für die technische Vorplanung die Verwendung von Zentrifugen angenommen. Sofern die Anlage in einem größeren Verbund mit anderen Anlagen der Siedlungswasserwirtschaft betrieben wird, hat dies den Vorteil, dass das Personal bereits mit dem Betrieb von Zentrifugen vertraut ist. Zentrifugen spezieller Bauart werden z.B. in Stahlwerken zur Entwässerung von Zunderschlamm eingesetzt und dürften auch mit potenziell abrasiver Klärschlamm-asche problemlos beschickt werden können.

### **3.2.2 Reinigung der Laugungslösung durch Solventextraktion**

Das Prinzip der Solventextraktion zur Reinigung der Laugungslösung beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit eines Stoffes oder mehrerer Stoffe in zwei nicht oder nur gering mischbaren Flüssigkeiten. Die Stoffe, die von Interesse sind (Eisen, Schwermetalle), reichern sich in der organischen Phase an. Die Reextraktion der Stoffe aus der organischen Phase erfolgt mit einer zweiten wässrigen Lösung. Der Stoffaustausch erfolgt innerhalb kurzer Zeit. Zur Abtrennung von Eisen, Blei, Cadmium, Kupfer und Zink aus der Laugungslösung wird die organische Phase (Extraktionsreagenz oder Solvent) mit der filtrierten Laugungslösung (wässrige Phase) mehrfach intensiv gemischt. Folgende Verfahrensstufen sind für die Laugungsreinigung vorzusehen:

- Extraktion (Abtrennung von Blei, Cadmium, Eisen, Kupfer und Zink)
- Regenerierung und Wäsche (Abtrennung von mitextrahiertem Phosphat aus der beladenen organischen Phase) des Extraktionsreagenzes
- Reextraktion (Abtrennung von Blei, Cadmium, Eisen, Kupfer und Zink aus der beladenen organischen Phase)

Als Extraktionsreagenz wurde Tri-(C<sub>8</sub>C<sub>10</sub>)-alkylamin (Alamine<sup>®</sup> 336 der Firma Cognis sowie Tri-n-butyl-phosphat (TBP)) eingesetzt. Das Reagenz enthält neben der reaktiven Komponente ein kerosinhaltiges Verdünnungsmittel sowie einen Lösungsvermittler.

Zur Durchführung der Extraktionsversuche wurde die organische Phase mit der filtrierten phosphatreichen Laugungslösung im Volumenverhältnis Org/Aq von 1:1 gemischt, wobei 5 Minuten lang mit einem Magnetrührstab intensiv gerührt wurde. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur von etwa 22°C durchgeführt. Nach der Phasentrennung wurden die wässrigen und die organischen Phasen zur späteren Analytik beprobt.

### Ermittlung der Zusammensetzung des Extraktionsreagenzes

#### *Extraktionsmittel*

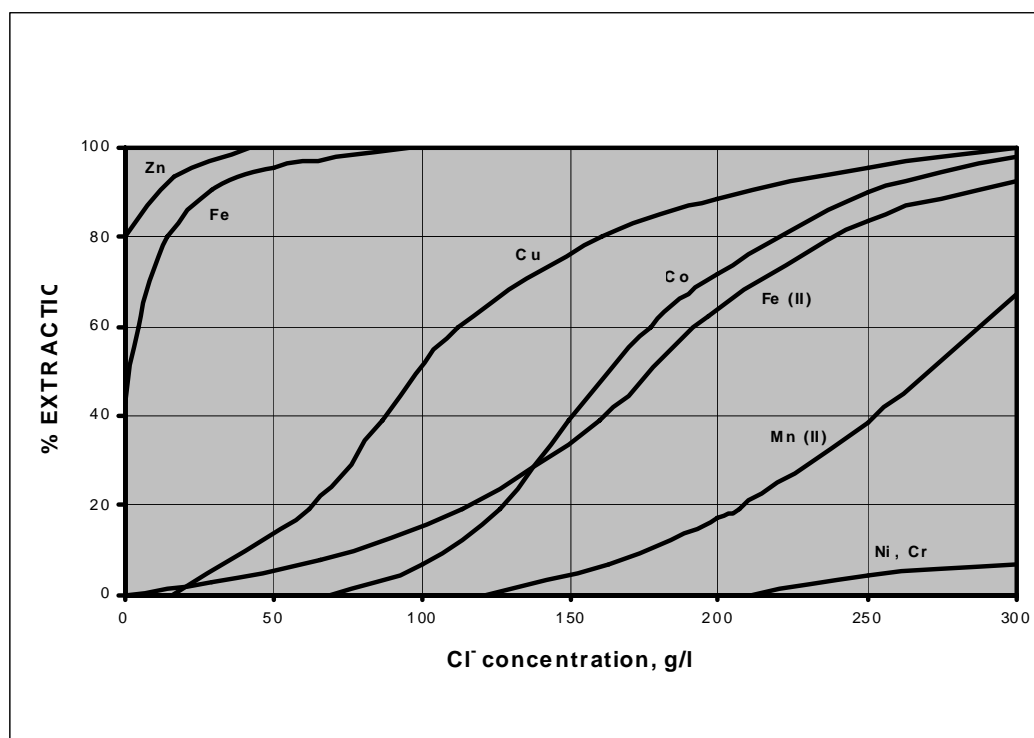
- Tri-(C<sub>8</sub>C<sub>10</sub>)-alkylamin (Alamine<sup>®</sup> 336)
- Tri-n-butyl-phosphat (TBP)

Lösungsvermittler: Isodekanol (Exxal N 10)

Lösungsmittel: Aliphatischer Kohlenwasserstoff mit C11-C14 (Ketrul D 80)

Zur Ermittlung der optimalen Zusammensetzung des Extraktionsreagenzes wurden unterschiedliche Mischungen hergestellt und unter sonst gleichen Bedingungen mit der filtrierten Laugungslösung 5 Minuten intensiv vermischt. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase auf Cadmium, Eisen, Kupfer und Zink untersucht. Eine Mischung aus Alamine<sup>®</sup> 336 und Tri-n-butylphosphat (TBP) erzielt die größte Extraktion für Eisen. Die Untersuchung von Cadmium, Kupfer und Zink zeigt, dass die Extraktionswirkung auch für diese Metalle besonders gut ist.

Abb. 3 zeigt die Extrahierbarkeit unterschiedlicher Metalle in Abhängigkeit der Chloridkonzentration mit Tri-(C<sub>8</sub>C<sub>10</sub>)-alkylamin (Alamine<sup>®</sup> 336).



**Abb. 3: Extraktion von Metallchlorokomplexen bei pH=2 mit Tri-(C8C10)-alkylamin (Alamine® 336) (MEAB)**

Die Zusammensetzung des Extraktionsgemisches, mit dem alle weiteren Untersuchungen durchgeführt wurden, ist in Tabelle 9 wiedergegeben.

**Tabelle 9: Zusammensetzung des Extraktionsreagenzes (Solvent)**

Alamine® 336	TBP	Exxal N 10	Ketrol D80
Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%
10	11	1	78

Sofern Eisen, Blei, Cadmium, Kupfer und Zink als Chloranionenkomplexe in der filtrierten Laugungslösung vorliegen, lassen Sie sich durch mehrmaliges Mischen mit dem organischen Reagenzkomplex fast vollständig entfernen. Bereits in einem Extraktionsschritt können ca. 75% der ursprünglich vorhandenen Eisenmenge abgetrennt werden. Chrom und Nickel werden dagegen nahezu nicht extrahiert. Die organische Phase färbt sich während der Extraktion dunkelgelb, während die wässrige Phase fast farblos wird. Dies kann als erstes Indiz für eine erfolgreiche Abtrennung gewertet werden, was auch durch die Analysenwerte bestätigt wird. Die Zusammensetzung der Zulauflösung sowie des SX-Raffinates einer mehrstufigen Laugenreinigung wird in der Tabelle 10 wiedergegeben.

**Tabelle 10: Konzentration der Elemente in der Laugungslösung und im SX-Raffinat**

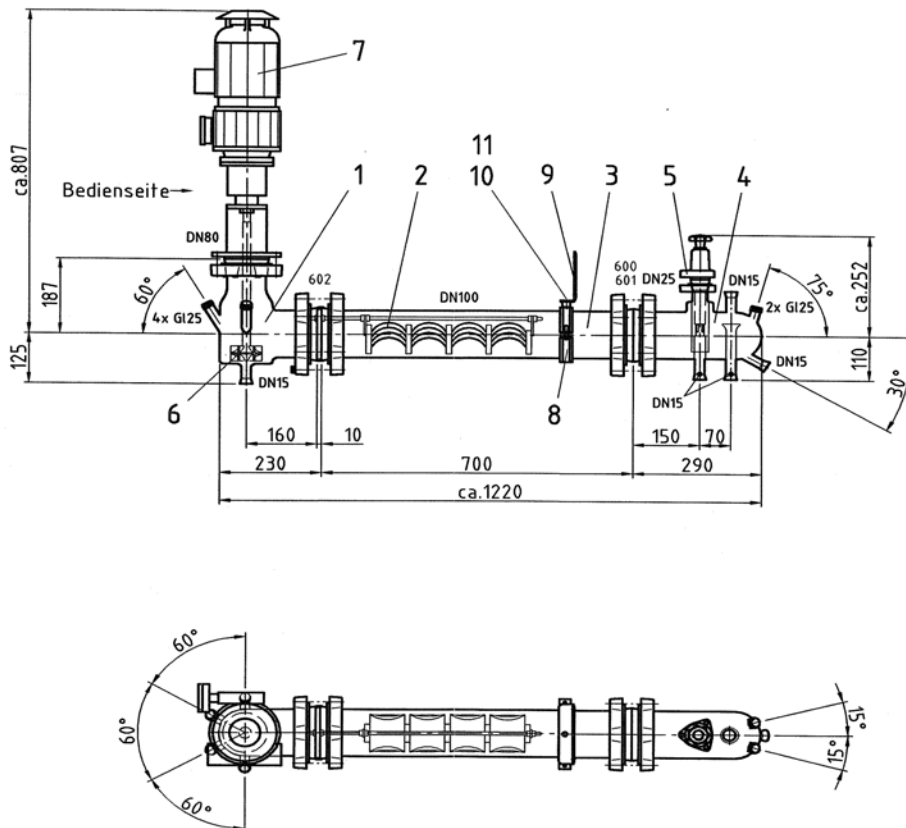
Parameter	Einheit	Laugungslösung	SX-Raffinat
Phosphor	mg/l	18.000	17.500
Calcium	mg/l	16.700	16.700
Magnesium	mg/l	2.200	2.200
Eisen	mg/l	3.600	10
Aluminium	mg/l	7.800	7.800
Cadmium	mg/l	0,75	<0,05
Chrom	mg/l	4	4
Kupfer	mg/l	90	10
Nickel	mg/l	3	3
Blei	mg/l	29	1
Mangan	mg/l	1.500	1.500
Zink	mg/l	250	1

Im Technikum sollte die Extraktion der Metalle im Gegenstromverfahren in einer pulsierten Siebboden-Extraktionskolonne vorgenommen werden, was jedoch nicht erfolgreich umgesetzt werden konnte. Das Problem bestand darin, dass eine dicht gepackte Schicht von Tropfen beobachtet werden konnte, die nicht koaleszierte. Der Grund hierfür liegt im Vorhandensein von Verunreinigungen und der kleinen Tropfengröße. In der Laugungslösung waren trotz der Filtration sehr kleine Partikel vorhanden, die nicht ausreichend durch den Filter abgetrennt werden konnten. Obwohl der Durchmesser der Partikel sehr gering ist, haben diese einen starken Einfluss auf das Grenzflächenverhalten der Tropfen.

Als Alternative zur Kolonne wurde ein Mixer-Settler, auch im Technikumsmaßstab, für die Abreicherung der in der Laugungslösung vorhandenen Metalle eingesetzt. Der für die Versuche eingesetzte Mixer-Settler ist in Abb. 4 dargestellt. Das Volumen beträgt 9 Liter. Im Mixer (1) werden die wässrige und die organische Phase zusammengeführt und durch einen Rührer (6) miteinander vermischt. Die Drehzahl des Rührermotors (7) lässt sich stufenlos regeln. Der Settler-Teil (3), im Folgenden Abscheider genannt, gliedert sich rechts an den Mixer an. Der Abscheider DN100 besitzt einen Durchmesser von 100mm und eine Länge von ungefähr 1.000mm. Durch zusätzliche Einbauten aus Glas (2) wird die Phasentrennung verbessert.

Beim Mixer-Settler hat neben der Verweilzeit auch die Rührerdrehzahl einen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit bzw. den Stoffübergang. Eine bessere Durchmischung begünstigt üblicherweise den Stoffübergang, führt jedoch auch zu einer schlechteren Phasentrennung. Beim Mixer-Settler bedeutet dies, dass sich die vollständige

Phasentrennung immer weiter in den hinteren Bereich des Abscheiders verschiebt, bis schließlich das Ende des Abscheiders erreicht wird und keine vollständige Phasentrennung mehr möglich ist.



**Abb. 4: Zeichnung des verwendeten Mixer-Settlers DN100 von QVF**

Bei den Versuchen zeigte sich, dass es unbedingt erforderlich ist, die organische Phase zuerst in den Mixer-Settler zu pumpen, da nur so sichergestellt ist, dass die wässrige Phase in der organischen Phase dispergiert wird. Sonst kann es zur Ausbildung einer zusätzlichen Phase, dem Mulm kommen. Dieser lässt sich jedoch nur schwer wieder aus dem Abscheider entfernen, da er nicht für die Abtrennung von Feststoffen geeignet ist. Vereinzelt wurde beobachtet, dass während der Extraktion im Mixer-Settler eine geringe Menge an weißem Feststoff ausfällt. Dabei handelt es sich sehr wahrscheinlich um Phosphat, da bereits geringfügige Erhöhungen des pH-Wertes zu einem teilweisen Ausfall an Phosphat führen können.



**Abb. 5: Durchmischung der organischen und der wässrigen Phase im Mixer**

Abb. 5 zeigt den Mixer-Bereich, in dem eine intensive Durchmischung der wässrigen mit der organischen Phase stattfindet. Im anschließenden Abscheider ist die Phasentrennung zu sehen (Abb. 6).



**Abb. 6: Phasentrennung der wässrigen und der organischen Phase im Abscheider mit Einbauten**

In weiteren Untersuchungen sollte bewiesen werden, dass eine effektive Abreicherung der Metalle auch für Laugungslösungen anderer Aschen möglich ist. Dabei sollte des Weiteren untersucht werden, wie sich eine Vergrößerung der Verweilzeit der Phasen im Mixer-Settler auf die Trennung auswirkt und eine noch stärkere Abreicherung erreicht werden kann. Deshalb wurden diese Versuche bei

einer Verweilzeit von 7 Minuten (statt 5 Minuten) durchgeführt. Tabelle 11 zeigt die Zusammensetzung der wässrigen Lösung für die bei der Extraktion relevanten Elemente im Zu- und Ablauf.

**Tabelle 11: Konzentrationen der Elemente in der wässrigen Phase nach der 1. Extraktionsstufe sowie prozentuale Abreicherung, Asche T II**

	Fe	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Laugungslösung [mg/l]	1.764	0,58	2,6	65	2	28	45
1. SX-Raffinat [mg/l]	330	0,01	2,4	9,3	2	5,6	0,07
Abreicherung ins Stufe 1 [%]	81,3	98,3	7,7	85,7	<1	80	99,8

Dabei zeigt sich, dass insbesondere für Eisen eine noch bessere Abreicherung der Metalle erreicht werden kann als bei der geringeren Verweilzeit. Somit kann Eisen in einem einzigen Extraktionsschritt auf ca. 18% der ursprünglichen Konzentration abgereichert werden. Der Gehalt an Cadmium kann bis auf weniger als 2% reduziert werden, Zink verringert sich auf ca. 0,2% der ursprünglichen Konzentration.

Um die Konzentrationen weiter zu verringern, wurde die bei der ersten Extraktionsstufe erhaltene wässrige Phase erneut mit organischer Phase extrahiert. Dabei wurde für die wässrige Phase die in Tabelle 12 angegebene Zusammensetzung erhalten.

**Tabelle 12: Konzentrationen der Elemente in der wässrigen Phase nach der 2. Extraktionsstufe sowie prozentuale Abreicherung, Asche T II**

	Fe	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
2. SX-Raffinat [mg/l]	140	<0,01	2,4	0,44	2	0,19	<0,01
Abreicherung in Stufe 2 [%]	57,6	<1	<1	95,3	<1	96,6	>85
Abreicherung gesamt [%]	92,1	98,3	7,7	99,3	<1	99,3	99,9

Im zweiten Extraktionsschritt kann die Konzentration von Eisen nochmals deutlich reduziert werden. Nach dem zweiten Extraktionsschritt beträgt die Konzentration nur noch etwa 8% der ursprünglichen Konzentration. Hohe Abreicherungen werden im zweiten Extraktionsschritt insbesondere für Kupfer erreicht, ebenfalls für Blei und Zink.

Es konnte gezeigt werden, dass unter den optimierten Bedingungen eine effektive Abreicherung der Metalle in maximal zwei Extraktionsschritten mittels Mixer-Settler möglich ist. Die  $P_{\text{ges}}$ -Verluste betragen nach den zwei Extraktionsschritten etwa 5%, so verringert sich der Gehalt von 12,8 g/l auf 12,2 g/l.

### **Reextraktion**

Für die Reextraktion der Metalle aus der organischen Phase wurden orientierende Untersuchungen mit unterschiedlichen Reextraktionslösungen durchgeführt. Die Untersuchungen hatten das Ziel, möglichst alle Metalle aus der organischen Phase zu entfernen. Die Abtrennung der Metalle aus der beladenen organischen Phase ist nur dann möglich, wenn die Chloridkonzentration in der wässrigen Phase (Reextraktionslösung) niedrig ist.

Verschiedene Reextraktionslösungen wurden verwendet, jedoch lassen sich nur bei der Reextraktion mit Ammoniak und mit einer Mischung aus Ammoniak/Ammoniumhydrogencarbonat alle untersuchten Metalle weitgehend in die wässrige Phase überführen. Eisen wird nahezu vollständig entfernt. Aufgrund der chemischen Reaktion von Blei und Eisen mit der wässrigen Phase kommt es zu Ausfällungen von Eisen- und Bleihydroxid, welche langsam sedimentieren. Orientierende Untersuchungen dieser Mischung in einer Laborzentrifuge haben gezeigt, dass eine Trennung von Feststoff, wässriger und organischer Phase gut durchführbar ist. Die Reextraktion von Cadmium, Kupfer und Zink erfolgt ebenfalls mit sehr guten Ausbeuten. Allerdings verbleiben diese Metalle unter den gegebenen Bedingungen in der wässrigen Lösung.

Die Reextraktion lässt sich aufgrund des ausfallenden Eisenhydroxids besonders gut in einem Batch-Verfahren durchführen. Der Grund hierfür ist, dass kontinuierliche Mixer-Settler zwar für die Trennung von zwei Flüssigkeiten, aber nicht für die zusätzliche Abtrennung von Feststoffen geeignet sind. Die wieder gewonnene organische Phase lässt sich nach erfolgter Regenerierung für weitere Extraktionen einsetzen, da bei der Reextraktion eine fast vollständige Abtrennung der in der organischen Phase enthaltenen Metalle erreicht wurde.

### **3.2.3 Fällung**

Das aus dem Reinigungsprozess der Solventextraktion resultierende SX-Raffinat enthält neben dem Phosphat hauptsächlich Aluminium, Calcium und Magnesium. Die Fällung der phosphatreichen Produkte erfolgt durch Anhebung des pH-Wertes. Im Rahmen der Untersuchungen wurden verschiedene Varianten zur Fällung eines Phosphor-Produktes diskutiert und dabei auch die aus dem jeweiligen Chemikalieneinsatz resultierenden Betriebskosten berücksichtigt, so dass wirtschaftliche Aspekte neben der Produktqualität betrachtet wurden.



Zunächst wurden verschiedene Fällungsvarianten im Labormaßstab durchgeführt und dann überprüft, ob sich die Ergebnisse auf den Technikumsmaßstab übertragen lassen oder es zu signifikanten Abweichungen kommt. Dabei wurden der Fällung im Labor 200 Milliliter Raffinatlösung und im Technikum 7 Liter Raffinatlösung zugeführt. Es ergaben sich Produkte, die eine fast identische Zusammensetzung aufweisen. Somit sind die Ergebnisse aus dem Labor in den Technikumsmaßstab übertragbar.

Zum Abschluss der Versuche wurde für die Produktfällung im Hinblick auf eine technische Umsetzung des Verfahrens die wirtschaftlich günstigste, ausschließliche Verwendung von Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) vorgesehen. Calciumhydroxid (Kalkmilch) ist eine starke Base, weshalb sich das Verfahren einfach durchführen lässt. Für die technische Konzipierung wurde von einer Verwendung von aus Branntkalk ( $\text{CaO}$ ) auf der Anlage gewonnener Kalkmilch ausgegangen.

Die Fällung von Phosphat mit Calciumhydroxid ist bei pH 3,5 bis 4,0 vollständig. Das im Produkt verbleibende Aluminium stört die Qualität vorerst nicht, sofern die Konzentration 10 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse nicht überschreitet. Bei hohen Konzentrationen an Aluminium, die durch hohe Aluminiumgehalte in der Rohasche hervorgerufen werden können, erfolgt eine Zwischenfällung von Aluminiumphosphat bei pH 2, wobei nahezu 70% des in Lösung befindlichen Aluminiums und ca. 50% des Phosphors abgetrennt werden.

Die Produktzusammensetzung ist in Tabelle 13 dargestellt, die Fällung erfolgte bei pH 4,5.

**Tabelle 13: Zusammensetzung des Produktes bei der Ausfällung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , pH 4,5**

	$\text{P}_{\text{ges}}$	Ca	Mg	K	Al	Fe	Mn
c [g/kg]	107	197	4,43	3,15	52,4	2,59	0,53
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg
c [mg/kg]	<0,65	22	11	25	15	13	0,32
DüMV [mg/kg]				80	150		1,0

Die Grenzwerte der Düngemittelverordnung werden eingehalten (DüMV, 2008). Bei Phosphatgehalten ab 5%  $\text{P}_2\text{O}_5$  (hier 24,5%) beträgt der Grenzwert für Cadmium 50 mg Cd/kg  $\text{P}_2\text{O}_5$  und wird eingehalten. Chrom wird nur für  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  reglementiert, das nicht nachgewiesen wurde.

Einen Vergleich der Schwermetallkonzentration zweier phosphorreicher Produkte, die bei pH 5 ausgefällt und anschließend getrocknet wurden, zeigt Tabelle 14. Dabei

wurde ein Produkt direkt aus der Aufschlusslösung, also ohne den Schritt der Solventextraktion gefällt.

**Tabelle 14: Zusammensetzung der Sekundärphosphate mit und ohne Laugenreinigung, nach Trocknung bei 105°C**

Parameter	Einheit	ohne Laugenreinigung	mit Laugenreinigung
Phosphor	g/kg	186	140
Eisen	g/kg	38,4	0,8
Cadmium	mg/kg	0,5	<0,5
Chrom	mg/kg	46	30
Kupfer	mg/kg	1.500	140
Nickel	mg/kg	22	20
Blei	mg/kg	377	11
Zink	mg/kg	2.000	13

Die beiden Produkte unterscheiden sich im Wesentlichen durch ihren Gehalt an Eisen, Cadmium, Kupfer, Blei und Zink. Chrom und Nickel, die bei der Laugenreinigung nicht abgetrennt werden können, werden in beiden Produkten zu gleichen Mengen ausgefällt, was zur etwa gleichen Konzentration im Produkt führt.

Zur Entwässerung des Produktes wird die Verwendung von Zentrifugen angenommen. Sofern die Anlage in einem größeren Verbund mit anderen Anlagen der Siedlungswasserwirtschaft betrieben wird, hat dies den Vorteil, dass das Personal bereits mit dem Betrieb von Zentrifugen vertraut ist.

#### **4 Kostenvergleichsrechnung**

Für das dargestellte Verfahrensprinzip wurde eine Kostenvergleichsrechnung nach der Projektkostenbarwert-Methode für einen Betrachtungszeitraum von 30 Jahren durchgeführt. Die Preise der Verbrauchskemikalien sowie sonstige Eingangsgrößen für die finanzmathematische Aufbereitung wurden entsprechend den Vorgaben aus dem Begleitprojekt PhoBe „Phosphorrecycling - Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzeptes für Deutschland“ (FKZ 02WA0805) festgelegt.

Entsprechend den Vorgaben aus dem Begleitprojekt PhoBe wird von einer Betriebszeit von 8.000 Stunden pro Jahr ausgegangen. Dies entspricht einer Betriebszeit der Anlage von 50 Wochen im Jahr sowie einem Betrieb an 7 Tagen in der Woche im durchgehenden Drei-Schicht-Betrieb mit 8 Stunden Reserve pro Woche für kleinere Wartungsarbeiten.

Die Kapazität der Anlage wurde in Abstimmung mit den Projektpartnern auf 30.000 Mg Asche pro Jahr festgelegt. Dies entspricht einer mittleren Befrachtung der Anlage von 3,75 Mg Asche je Betriebsstunde. Die Reaktoren wurden in der Regel zur Sicherheit auf einen Spitzendurchsatz von 5 Mg Asche je Betriebsstunde ausgelegt.

Es wird davon ausgegangen, dass die Anlage in einem größeren Verbund, z.B. Klärschlammverbrennungsanlage oder einem anderen Entsorgungsbetrieb betrieben wird. Somit fällt kein zusätzlicher Personal-Overhead für Führungspersonal etc. an. Bei Schichtarbeit der Beschäftigten und einem Personalbedarf von drei Facharbeitern bzw. Facharbeiterinnen je Schicht sowie einer jährlichen Arbeitszeit von 1.550 Stunden werden insgesamt 16 Stellen zu besetzen sein.

Die Investitionen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

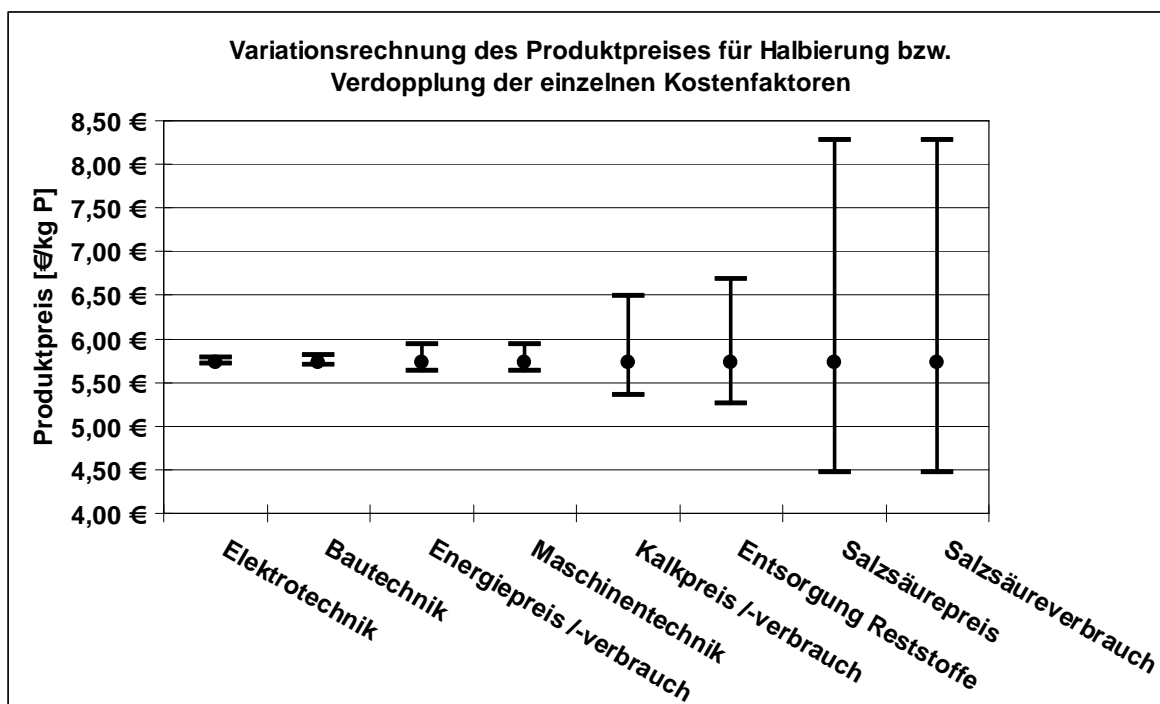
Bautechnik:	1.816.750 €
Maschinenteknik:	2.396.500 €
Elektrotechnik:	541.750 €
Summe:	4.755.000 €

Bei geschätzten Netto-Erstinvestitionen von ca. 4,8 Mio. € ergibt sich unter Verwendung der Verbrauchsmittelmengen aus den Technikumsversuchen ein Projektkostenbarwert in Höhe von 186 Mio. € über die Laufzeit von 30 Jahren. Dieser Projektkostenbarwert entspricht finanzmathematisch Jahreskosten von ca. 9,5 Mio. €/a.

Aus diesen Werten lässt sich erkennen, dass die Jahreskosten von den variablen Kosten dominiert werden. Die variablen Kosten sind im Wesentlichen linear zur eingesetzten Menge an Klärschlammasche. Bezogen auf die gesamte rückgewinnbare Menge von 1.650 Mg P/a entspricht dies einem spezifischen Preis von 5,7 €/kg P. Berücksichtigt man auch die Düngewirkung und den Marktpreis des mit anfallenden Calciums und bringt diesen Wert in Abzug von den Gesamtkosten, ergeben sich spezifische Kosten von 5,5 €/kg P für diesen Produktanteil. Deutliche Kostensenkungen sind insbesondere im Bereich des Betriebsmitteleinsatzes und der -beschaffung möglich.

Im Abb. 7 sind die Ergebnisse einer Variationsrechnung des Produktpreises für eine Halbierung bzw. Verdopplung der einzelnen Kostenfaktoren dargestellt. Man kann erkennen, dass die Produktkosten nur geringfügig von den Investitionen beeinflusst werden. Daraus folgt auch, dass eine Änderung der Anlagengröße kaum Auswirkungen auf den Produktpreis haben wird. Es ist aber zu bedenken, dass bei sehr kleinen Anlagen die spezifischen Einkaufspreise für die Chemikalien ansteigen

werden, was einen viel größeren Einfluss auf die Produktkosten hat als die Investitionen.



**Abb. 7: Variationsrechnung des Produktpreises für eine Halbierung bzw. Verdopplung der einzelnen Kostenfaktoren**

Es ist anzumerken, dass die ermittelten Produktkosten von 5,7 €/kg P mit großen Sicherheiten kalkuliert wurden. Bestehenden Unsicherheiten bei der Auslegung der Verfahrenstechnik auf Grundlage der Technikumsversuche wurde durch eine entsprechend vorsichtige Dimensionierung begegnet. Weiteres Kostensenkungspotenzial ist bei den verwendeten spezifischen Chemikalienpreisen zu sehen. Diese resultieren aus Mittelwerten verschiedener Preisanfragen, die im Rahmen des Projektes PhoBe vorgenommen wurden und welche als sehr verlässlich angesehen werden können. Nach Erfahrungen der ATEMIS GmbH sind allerdings die bei realisierten Projekten erzielbaren Betriebsmittelpreise etwa 20 bis 35% geringer als bei unverbindlich eingeholten Angeboten. Insbesondere bei dem die Gesamtkosten dominierenden Salzsäurepreis ist aber aus heutiger Sicht mit deutlich geringeren Kosten zu rechnen.

Weitere Ausführungen zur wirtschaftlichen Bewertung sind dem Beitrag von EVERDING und PINNEKAMP (2011) zu entnehmen, die – über die direkt im Rahmen des PASCH-Projektes durchgeführten Berechnungen hinaus – in einer einheitlichen Kostenbewertung die im Rahmen der Förderinitiative entwickelten Verfahren verglichen haben.

## 5 Ökobilanzielle Aspekte

Das PASCH-Verfahren ist ein nasschemischer Phosphorrecyclingprozess für Aschen aus der Klärschlammmonoverbrennung und verbindet die vorteilhaften ökobilanziellen Gesichtspunkte der Klärschlammverbrennung (Beseitigung des organischen Schadstoffpotenzials) mit denen der Ausbringung von Klärschlämmen auf landwirtschaftlich genutzte Flächen (Nutzung der düngewirksamen Inhaltstoffe). Unter abfallrechtlichen Gesichtspunkten handelt es sich um eine, im Gegensatz zur bisherigen Entsorgung von Klärschlammaschen z.B. im Bergversatz, als hochwertig zu bezeichnende Verwertung, die in hohem Maße den Grundgedanken der Kreislaufwirtschaft (Verwerten vor Beseitigen) des Abfallrechtes erfüllt. Darüber hinaus kann der Einsatz des Verfahrens dazu beitragen, die Ressourceneffizienz des nicht substituierbaren Rohstoffes "Phosphaterz" zu steigern.

Die während des Prozesses anfallenden Abfälle und Abwässer eignen sich im Grundsatz für die weitere Verwertung; die Gefährlichkeit der Abfälle und die Menge der Schadstoffe werden gegenüber der Klärschlammasche nicht erhöht. Der silikatische Laugungsrückstand kann in der Zementklinkerherstellung eingesetzt werden, aus dem zinkhaltigen Reextraktionsniederschlag kann im Wälzoxid-Verfahren Zink zurückgewonnen werden. Das ammoniakalische Reextraktionsabwasser ist einer Ammoniakrückgewinnung zuzuführen. Die neutralisierte Prozesslauge besitzt Indirekteinleiterqualität und eignet sich darüber hinaus aufgrund ihres Calciumchlorid-Gehaltes prinzipiell für die Phosphatfällung im kommunalen Abwasserreinigungsprozess.

Unter ökobilanziellen Gesichtspunkten weist die Herstellung eines sekundären Phosphordüngers mittels des PASCH-Prozesses gegenüber der Primärproduktion von Phosphat-Einzelnährstoffdüngemitteln (sog. Superphosphate) vor dem Hintergrund des Flächenverbrauchs, des Treibhauspotenzials, der Nutzung abiotischer Ressourcen, der Schadstoffemissionen und nicht zuletzt der Produktionsrückstände insgesamt eine niedrigere Umweltrelevanz auf. Darüber hinaus zeigt sich, dass das Sekundärprodukt gegenüber dem Primärprodukt ein deutlich reduziertes Umweltisikopotenzial im Bezug auf das Schutzgut Boden besitzt, was insbesondere auf die gezielte Schadstoffabtrennung des PASCH-Verfahrens zurückzuführen ist. Eine vergleichbare Schadstoffanreicherung ist im Grundsatz auch für die Primärerzeugnisse erreichbar, wird aber derzeit aus ökonomischen Gründen nicht umgesetzt.

Weitere Ausführungen zur ökobilanziellen Bewertung sind neben dem Abschlussbericht auch dem Beitrag von FEHRENBACH und REINHARDT (2011) zu entnehmen, die – über die direkt im Rahmen des PASCH-Projektes durchgeführten

Betrachtungen hinaus – in einer einheitlichen Bewertung alle im Rahmen der Förderinitiative entwickelten Verfahren mit Referenzsszenarien verglichen haben.

## **6 Ausblick**

Obwohl die Optimierung der Laugungs-, Extraktions- und Fällungsprozesse als abgeschlossen betrachtet werden kann, erscheinen die folgenden Untersuchungen vor der großtechnischen Umsetzung im Rahmen kontinuierlicher Pilotversuche angeraten zu sein:

### *Temperatur des Laugungsprozess*

In Abhängigkeit der Aschebestandteile wird der Laugungsprozess exotherm ablaufen. Im Labormaßstab stellt dies wegen der im Verhältnis zur Chemikalienmenge großen Kühlflächen kein Problem dar. Im großtechnischen Maßstab kann das Laugungsprodukt zu warm für die darauf folgende Stufe mit dem Extraktionsreagenz werden, so dass eventuell gekühlt werden muss.

### *Ausgasungen beim Laugungsprozess*

Es kann ein ungünstiges Aufschäumen bei der Säurezugabe auftreten. Dies könnte einen höheren Zeitbedarf bei der Laugung zur Folge haben, da in diesem Fall die Säure portionsweise zugegeben werden müsste.

### *Verfestigungsverhalten der ausgelaugten Asche*

Es sollte mit verschiedenen Aschen getestet werden, inwieweit die ausgelaugten Aschen während des Laugungsprozesses (z.B. bei einer zu ausgedehnten Sedimentationsphase) oder bei der Lagerung in den Abfuhrcontainern zur Verfestigung neigen, und inwieweit solchen Tendenzen ggf. mit stärkeren Rührwerken oder Gaseinpressungen begegnet werden kann.

### *Fest-Flüssig-Trennung von Laugungslösung und Restasche*

Mit der im Technikum verwendeten Filterapparatur ist eine effizientere Abtrennung nicht möglich gewesen. Für den technischen Prozess wird die Verwendung von Aggregaten vorgesehen, mit der die Fest-Flüssig-Trennung effektiver sein wird.

Um den Laugungsprozess wirtschaftlicher zu gestalten und um Verluste zu minimieren, kann der Laugungsrückstand bei einer großtechnischen Umsetzung mit Wasser gewaschen werden. Durch diese Waschung wird allerdings nicht nur die Ausbeute an Phosphor erhöht sondern auch die im flüssigen Anteil des (sedimentierten) Gemisches aus Asche und Laugungslösung enthaltenen Metalle. Letztere gilt es bei der anschließenden Extraktion zu entfernen.

### *Finanzielle Optimierungsrechnung für den Salzsäureeinsatz*

Da die Salzsäure entscheidender Kostenfaktor bei der chemischen Phosphorrück-

gewinnung zu sein scheint, sollte für die bei einer realisierten Anlage zu verwendende Asche in Reihenrührversuchen exakt geprüft werden, wie der Zusammenhang zwischen Salzsäureeinsatz und Grad der Phosphatrücklösung ist. Damit können Optimierungsrechnungen in Bezug auf den Preis des Endproduktes durchgeführt werden.

#### *Optimierung der Mixer-Settler-Einheiten*

Da die Mixer-Settler-Einheiten sich erst recht spät im Laufe des Projektes als zielführende Lösung für die Extraktion herauskristallisierten, konnte noch keine Optimierung der Mixer oder Settler erfolgen.

#### *Rezirkulation und Rückgewinnung der Reextraktionschemikalien*

Es wurde davon ausgegangen, dass die Reextraktionschemikalien zu 80% rückgewonnen werden können. Dieser Wert basiert auf Betriebserfahrungen mit Strippanlagen, sollte allerdings durch Versuche überprüft werden.

## **7 Zusammenfassung**

Nachdem aus den Versuchen zur Phosphoranreicherung der Asche keine großtechnische Umsetzbarkeit abgeleitet werden konnte, war die Entwicklung eines praktikablen nasschemischen Verfahrens zur Phosphorrückgewinnung im Labor und Verifizierung im Technikum umso bedeutender. In den Untersuchungen wurden mehrere Aschechargen aus verschiedenen Klärschlammmonoverbrennungsanlagen eingesetzt. Dies war von zentraler Bedeutung, damit keine Verfahrensoptimierung auf nur eine spezielle Asche durchgeführt wird, sondern ein Prozess entwickelt wird, der sich weitgehend auf unterschiedliche Klärschlammverbrennungsaschen anwenden lässt.

Zur Rücklösung des Phosphates aus der Klärschlammmasche wird diese in einem Laugungstank mit verdünnter Salzsäure bei niedriger Temperatur (aber ohne Kühlung) gleichmäßig vermischt. Höhere Temperaturen sind zu vermeiden, da sich sonst der Anteil an Eisen in der Laugungslösung erhöht. Es konnte gezeigt werden, dass bei der Laugung das in der Asche enthaltene Phosphat fast vollständig in Lösung geht. Dies ist unabhängig von der Zusammensetzung der verwendeten Asche. Anschließend wird die Laugungslösung von dem verbliebenen Rückstand getrennt, der Ascherückstand mit Wasser gewaschen und möglichst weitgehend vom Waschwasser befreit. Das Waschwasser wird zur Verdünnung der eingesetzten Salzsäure zurückgeführt.

Für die Reinigung der Laugungslösung, d.h. die Abtrennung der Metalle Eisen, Blei, Cadmium, Kupfer und Zink, die in der Laugungslösung als Chlorokomplexe

vorliegen, ist ein Solventextraktionsprozess notwendig. Das von Feststoffen befreite Filtrat wird dazu mit einem Extraktionsreagenz vermischt. Beim Extraktionsschritt wurden sowohl Kolonnenversuche als auch kontinuierliche Versuche im Mixer-Settler und im Batch-Betrieb durchgeführt. Es ergaben sich deutliche Vorteile für den Mixer-Settler im Vergleich zur Kolonne, bei der nur eine ungenügende Abreicherung festgestellt werden konnte. Daher wird für einen technischen Prozess eine zwei-stufige Mixer-Settler-Einheit vorgeschlagen, um die Metallabreicherung zu erzielen. Auf diese Weise können Raffinatlösungen mit sehr niedrigen Metallgehalten erzeugt werden. Weitere Metallabreicherungen sind unter Verwendung eines Mixer-Settlers mit längerem Abscheider möglich, da dann die Rührgeschwindigkeit erhöht werden kann, was zu einem erhöhten Stoffaustausch bzw. einer höheren Abreicherung führt.

Es konnte gezeigt werden, dass die Rückextraktion der Metalle aus der organischen Phase erfolgreich durchgeführt werden kann: Das mit den Metallen beladene Extraktionsreagenz wird mit einem geringen Anteil an Wasser gewaschen, um Phasenverschleppungen und ggf. mitextrahiertes Phosphat abzutrennen. Die Reextraktion erfolgt im Anschluss mit einer ammoniakalischen Lösung. Beim Vermischen reagieren Blei und Eisen und fallen als Hydroxide aus. Die anderen Metalle verbleiben im wässrigen Ablauf. Nach erfolgter Phasentrennung und vor erneutem Einsatz des organischen Extraktionsreagenzes, muss dieses mit verdünnter Salzsäure regeneriert werden. Die gereinigte Laugungslösung (Raffinat) wird zur weiteren Behandlung (Phosphatfällung) geführt.

Bei der Produktfällung sind verschiedene Varianten unter Änderung des pH-Wertes sowie des Fällungsmittels möglich. Die Fällung von Calciumphosphat aus dem Raffinat erfolgt nach Zugabe von Kalkmilch bis zu einem pH-Wert von pH 3,5 bis 4,0. Die Fällung erfolgt innerhalb von 10 bis 20 Minuten ohne Wärmezufuhr.

Bei hohen Aluminiumkonzentrationen in der Ausgangsasche und somit im Raffinat (Aluminium kann durch Solventextraktion nicht nennenswert abgereichert werden) kann dieses bei niedrigen pH-Werten als Aluminiumphosphat teilweise ausgefällt und abgetrennt werden. Dazu wird ein pH-Wert von pH 2,0 eingestellt. Aufgrund der sinkenden Ausbeute an Phosphor ist diese Variante nur bei sehr hohen Aluminiumgehalten zu empfehlen, die ansonsten als Produktverunreinigung nicht mehr tolerierbar wären. Durch Zugabe weiterer Kalkmilch bis zu einem pH-Wert von pH 3,5 bis 4,0 wird dann als zweites Produkt Calciumphosphat gefällt, das deutlich geringer mit Aluminium verunreinigt ist als ohne den Schritt der Zwischenfällung. Die Sekundärphosphate werden von der wässrigen Lösung abgetrennt, ggf. mit Wasser gewaschen, getrocknet und bei Bedarf fein zermahlen.



Bei den PASCH-Produkten handelt es sich um Mischungen primärer, sekundärer und tertiärer Phosphate, da die Ausfällung durch Erhöhen des pH-Wertes vom sauren Bereich (pH 0) auf den gewünschten pH-Wert erreicht wird. Bei niedrigen pH-Werten wird zunächst Dihydrogenphosphat (primäres Calciumphosphat) ausgefällt, bei weiterer pH-Wert-Anhebung Hydrogenphosphat (sekundäres Calciumphosphat). Erst bei hohen pH-Werten (basischer Bereich) fällt das tertiäre Calciumphosphat aus (HOLLEMANN und WIBERG, 1985).

Es konnte in den Versuchen des Instituts für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement in Gießen (WAIDA und GÄTH, 2011) gezeigt werden, dass die in den Produkten enthaltenen Nährstoffe gut von den Pflanzen aufgenommen werden können. Die mit dem Verfahren erzeugbaren Produkte halten die rechtlichen Vorgaben der Düngemittelverordnung hinsichtlich metallischer Verunreinigungen ein.

Das Phosphorrecycling aus Klärschlammmasche stellt einerseits vor dem Hintergrund der Einwirkungen auf die Umwelt eine sinnvolle und andererseits aus Gründen der Ressourceneffizienz eine notwendige Erweiterung des Phosphorkreislaufs dar.

Ein vereinfachtes Verfahrensfliessbild des PASCH-Prozesses ist in Abb. 8 dargestellt.

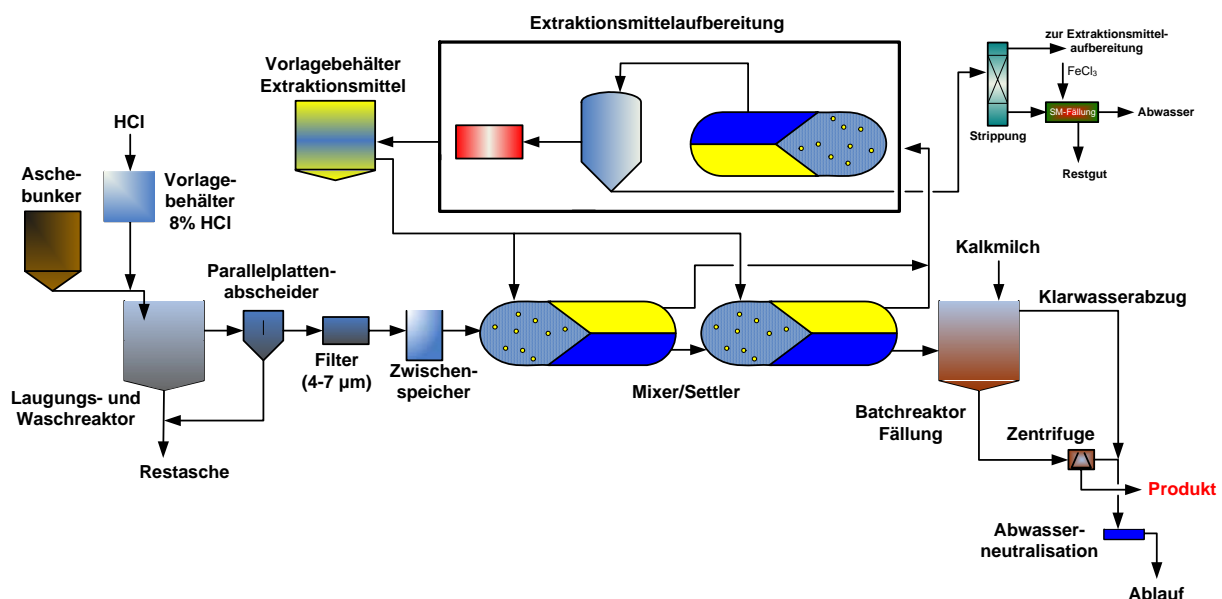


Abb. 8: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild des PASCH-Prozesses

## Literatur

- DÜMV (2008): Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV), Ausfertigungsdatum: 16.12.2008
- DOTT, W., SCHACHT, P., DOSSIN, M. (2011): Bioleaching von Schwermetallen und selektive Biorückgewinnung von Phosphat aus Klärschlammasche In: Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor, Schlusspräsentation der Förderinitiative am 14.09.2011 in Berlin. Schriftenreihe Gewässerschutz-Wasser-Abwasser Band 228. Hrsg.: Prof. J. Pinnekamp, Aachen. ISBN 978-3-938996-34-8
- EVERDING, W. und PINNEKAMP, J. (2011): Kostenabschätzung von ausgewählten Phosphorrückgewinnungsverfahren In: Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor, Schlusspräsentation der Förderinitiative am 14.09.2011 in Berlin. Schriftenreihe Gewässerschutz-Wasser-Abwasser Band 228. Hrsg.: Prof. J. Pinnekamp, Aachen. ISBN 978-3-938996-34-8
- FEHRENBACH, H. und REINHARDT, J. (2011): Ökobilanzielle Bewertung der in der Förderinitiative entwickelten Verfahren In: Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor, Schlusspräsentation der Förderinitiative am 14.09.2011 in Berlin. Schriftenreihe Gewässerschutz-Wasser-Abwasser Band 228. Hrsg.: Prof. J. Pinnekamp, Aachen. ISBN 978-3-938996-34-8
- HOLLEMANN, A.F., Wiberg, N. (1985): Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Verlag de Gruyter, 91.-100. Auflage, S.1145
- LEHRMANN, F. (2010): Stand und Perspektiven der thermischen Klärschlammbehandlung. In: VDI-Fachkonferenz "Klärschlammbehandlung" Technologien – Wertstoffrückgewinnung – Entwicklungen, 27.-28.10.2010, Offenbach
- MEAB (o.J.): MEAB Metallextraktion AB, Göteborg/Schweden
- WAIDA, C. und GÄTH, S. (2011): Bewertung verschiedener Behandlungsverfahren von Abwasser und Klärschlamm zur Herstellung von phosphorhaltigen Sekundärrohstoff-Düngern In: Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor, Schlusspräsentation der Förderinitiative am 14.09.2011 in Berlin. Schriftenreihe Gewässerschutz-Wasser-Abwasser Band 228. Hrsg.: Prof. J. Pinnekamp, Aachen. ISBN 978-3-938996-34-8

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter den Förderkennzeichen 02WA0793, 02WA0794 und 02WA0795 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

### Anschrift des Verfassers:

Dr.-Ing. David Montag  
Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen  
Mies-van-der-Rohe-Straße 1.  
52074 Aachen  
E-Mail: Montag@isa.rwth-aachen.de