

Dezentrale thermische Klärschlammverwertung mit Aschemodifikation für ein regionales P-Recycling

Die Klärschlammverordnung (AbfKlärV) verpflichtet kommunale Kläranlagen gestaffelt nach der Ausbaugröße (> 100.000 EW ab 2029; > 50.000 und < 100.000 EW ab 2032) dazu, unter bestimmten Voraussetzungen Phosphor aus Klärschlamm bzw. aus der Klärschlammasche zurückzugewinnen. Bis 31.12.2023 sind entsprechende Umsetzungskonzepte durch den Klärschlammhersteller bzw. Aufgabenträger bei der zuständigen Behörde einzureichen (§ 3a AbfKlärV). Die darin beschriebenen Recyclingstrategien und Technologieketten müssen nachhaltig und wirtschaftlich sein sowie hohe Entsorgungssicherheit bieten.

Marc Lincke und Erich Eder

Flexible, an den konkreten regionalen Bedingungen orientierte dezentrale Recycling- und Verwertungsprozesse, die die gesamte Kette vom Klärschlammanfall bis zum Absatz daraus erzeugter Produkte umfassen, sind ein vielversprechender Ansatz. Die Partner des Verbundprojekts DreiSATS entwickeln und erproben vor diesem Hintergrund ein neuartiges Konzept, das im ersten Prozessschritt auf die dezentrale Verbrennung von Klärschlämmen mit der patentierten Staubfeuerung der Fa. Carbotechnik setzt. Die entstehende Klärschlammasche und der darin enthaltene Phosphor werden im zweiten Schritt mit Hilfe der Säureaufschlussgranulierung nach dem Pontes-Pabuli-Verfahren zu marktfähigen Düngeprodukten für die Landwirtschaft verarbeitet. Damit ist es möglich, den regionalen Phosphorbedarf aus regionalen Quellen zu bedienen und Kreisläufe mit einem geringen Transportaufwand zu schließen.

Im Folgenden werden das DreiSATS-Konzept sowie die Prozessstufe Staubfeuerung mit integrierter Schwermetallentfrachtung beleuchtet. Zum Pontes-Pabuli-Verfahren siehe [1].

/ Kompakt /

- Eine stationäre Wirbelschichtfeuerung ist erst ab einer vergleichsweise hohen Feuerungsleistung realisierbar, was zentrale Konzepte zum P-Recycling aus Klärschlamm erfordert.
- Mittels einer Kombination von Trocknern und Staubfeuerungsanlagen können kleinere Anlagen und damit dezentrale Konzepte zum P-Recycling gestaltet werden.
- Die Verfahrensschritte bis hin zur marktfähigen Düngeproduktion sind vorhanden.

Zielsetzung und regionales Konzept von DreiSATS

Die Entwicklung und prototypische Demonstration einer innovativen, nachhaltigen sowie technisch und wirtschaftlich tragfähigen Prozesskette zur dezentralen thermischen Klärschlammverwertung mit Phosphorrecycling und Produktverwertung für die Modellregion Mitteldeutsches Dreiländereck ist das Ziel des aus Veolia Klärschlammverwertung Deutschland GmbH (VKD; Projektkoordinator), Carbotechnik GmbH, LTC Lufttechnik Crimmitzschau GmbH, Pontes Pabuli GmbH sowie den Forschungseinrichtungen Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS und MFPA – Materialforschungs- und -Prüfanstalt an der Bauhaus-Universität Weimar bestehenden DreiSATS-Projektkonsortiums.

Ausgangssituation

Die Region Mitteldeutsches Dreiländereck ist sowohl durch verdichtete städtische Strukturen (Halle, Leipzig, Chemnitz) als auch ländliche Gebiete geprägt und gehört zu den landwirtschaftlich hochintensiv bewirtschafteten Regionen Deutschlands. Der überwiegende Anteil des in dieser Region anfallenden Klärschlammes wird durch den Projektpartner VKD aktuell bodenbezogen sowie thermisch verwertet. Bereits in der Konzeptphase des Projektes erfolgte eine vertiefende GIS-basierte Analyse des Klärschlamm-aufkommens in der Modellregion mit Blick auf Mengen und Zusammensetzung der Schlämme sowie hinsichtlich der Nähr- und Schadstoffgehalte (**Bild 1**).

Eigene Berechnungen zeigen, dass der aktuelle landwirtschaftliche Phosphatbedarf in der Modellregion zu etwa 60 % mit dem regional anfallenden Klärschlamm bzw. den entsprechend aufbereiteten Recyclaten gedeckt werden könnte. Umgekehrt heißt das, der gesamte regional anfallende Klärschlamm könnte in überführter Form als Düngemittel vollständig regional verwertet werden.

Eine Auswertung vorhandener Datensätze der regionalen Klärschlämme zeigte, dass sowohl bei stofflichen Eigenschaften als auch bei den Nährstoff- und Schadstoffkonzentrationen im Klärschlamm kläranlagenspezifische sowie jahreszeitliche Schwankungen auftreten, welche bei der Auslegung der Anlagen zur Verbrennung und zum P-Recycling Berücksichtigung finden müssen. Bei den Schwermetallen werden vor allem die nach PE-CONS 76/18 festgelegten Grenzwerte für Blei, Kupfer, Cadmium, Zink und Nickel sehr häufig überschritten (**Bild 2**). Die aus den analysierten Klärschlammproben zu erwartenden Schadstoffgehalte in den Aschen verdeutlichen, dass in der Aufbereitungskette zwingend eine Schwermetallabtrennung bzw. grundsätzlich eine Senke für diese Störstoffe vorzusehen ist.

Regionales Konzept DreiSATS

Die regionale thermische Verwertung der anfallenden Klärschlämme ist Kernelement des Konzeptes. Es sieht dezentrale Klärschlamm-Verbrennungsanlagen mit geringerer thermischer Leistung und vorgeschalteter Trocknung vor, um die Probleme großer, zentraler Anlagen wie hohes Transportaufkommen oder fehlende Wärmequellen für die Trocknung zu umgehen. Anspruch ist die nachhaltige Verwertung der anfallenden Klärschlämme zur Schließung regionaler Nährstoffkreisläufe mit möglichst geringem Transportaufwand. Wie die Analyse zeigt, können durch dezentrale Standortwahl die Transportaufwendungen und -emissionen gegenüber einem zentralen Standort deutlich reduziert werden. Die Verbrennung selbst soll mit innovativen Staubfeuerungsanlagen der Fa. Carbotechnik erfolgen. Die Staubfeuerung ermöglicht einen wirtschaftlichen Betrieb bereits bei wesentlich kleineren Anlagengrößen als bei der konventionellen Wirbelschichttechnologie und schafft damit die Voraussetzung für den regional-dezentralen Konzeptansatz (**Bild 3**). Dieser setzt eine ausreichende Trocknung der anfallenden Klärschlämme auf TS-Gehalte von rund 90 % und eine entsprechende Aufbereitung (Vermahlung) des getrockneten Klärschlammes voraus. Dazu sollen die Trocknungs- und Verbrennungsanlagen energetisch gekoppelt werden.

Aus den anfallenden Aschen werden anschließend standardisierte Düngemittel

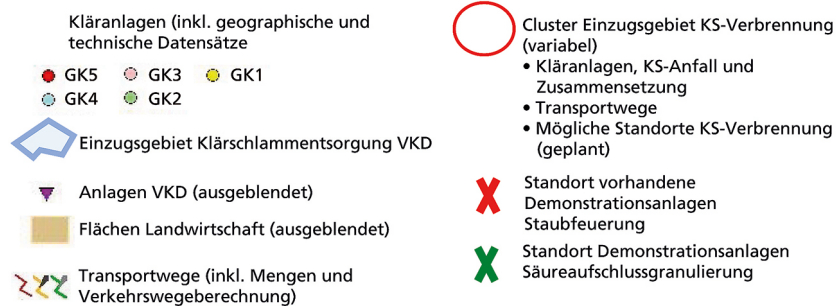
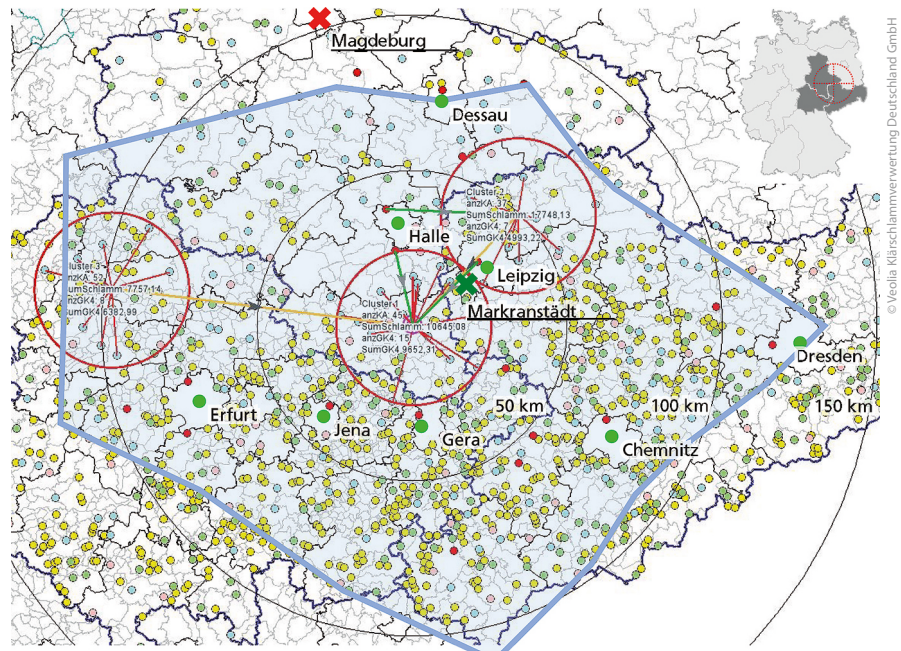


Bild 1: Modellregion Mitteldeutsches Dreiländereck für die Demonstration der regionalen Klärschlammverwertung (Auszug GIS-Tool DreiSATS)

berechnete Schadstoffgehalte Asche, mg/kg Asche

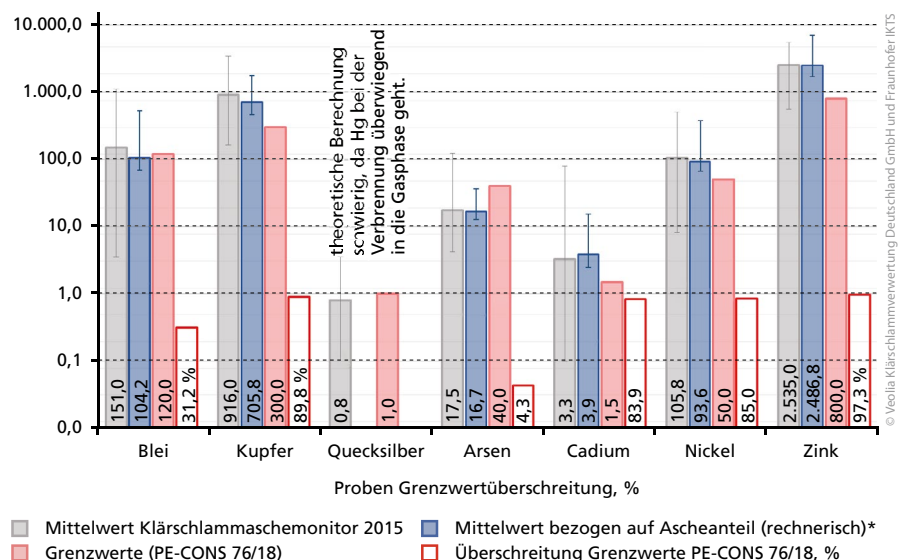


Bild 2: Auswertung KlärschlammDatenbank VKD – Trockensubstanz und Nährstoffe

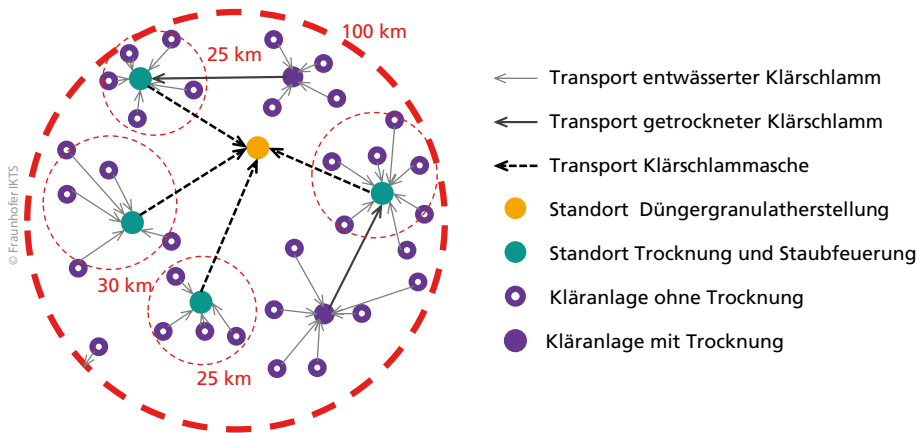


Bild 3: Schematische Darstellung des dezentralen Konzeptes für ein regionales Phosphorrecycling im Rahmen des Projektes

für die regionale Landwirtschaft erzeugt, die damit konventionelle Dünger anteilig ersetzt. Das verwendete P-Rückgewinnungsverfahren muss nicht nur flexibel auf die typische chemische und physikalische Eigenschaftsschwankungsbreite der Aschen anwendbar sein sowie eine Schwermetallabreicherung vorsehen, sondern auch die Herstellung standardisierter Düngemittel mit hohem Nutzungswert für den Landwirt erlauben.

Zielsetzung

Im Projekt erfolgen die Entwicklung und Erprobung der einzelnen Prozessschritte im technisch relevanten Maßstab. Ein wesentliches Ziel der geplanten Entwicklungen liegt auf der prozessintegrierten Schwermetallabtrennung während der Verbrennung bzw. in der nachgeschalteten Herstellung des Düngergranulats (**Bild 4**).

Mittels innovativer Staubfeuerung soll eine wirtschaftliche thermische Verwertung von Klärschlämmen in wesentlich kleineren Mengen als bei der konventionellen Wirbelschichttechnologie ermöglicht werden. Durch gezielte Zugabe von Additiven in Kombination mit einer Heißgasfiltration soll die Schwermetallabreicherung direkt im Verbrennungsprozess erfolgen. Diese Entwicklungen und Ergebnisse werden im Folgenden erläutert.

Ein weiteres Ziel ist die Überführung der in den Aschen enthaltenen Nährstoffe in standardisierte Düngemittel sowie deren Einsatz in der regionalen Landwirtschaft. Das verwendete P-Rückgewinnungsverfahren von Pontes Pabuli erfüllt die oben genannten Forderungen: es ist flexibel gegenüber Eigenschaftsschwankungen der Aschen, erlaubt die gezielte Abreicherung von

Schwermetallen sowie der Herstellung standardisierter Düngemittel [1].

Klärschlammverbrennung mittels Staubfeuerung

Im Projekt soll die Kombination von Trocknern und Staubfeuerungsanlagen mit Verbrennungskapazitäten < 2.000 t TM/a als Alternative zur Wirbelschichtfeuerung entwickelt und erprobt werden. Die stationäre Wirbelschichtfeuerung ist das zurzeit am weitesten verbreitete Verfahren zur thermischen Klärschlammbehandlung. Von den 22 aktuell in Betrieb befindlichen Klärschlammverbrennungsanlagen in Deutschland sind 19 Wirbelschichtanlagen mit einer Verbrennungskapazität von 2.000 – 95.000 tTM/a [2, 3]. Ein wirtschaftlicher Betrieb ist meist erst ab einer Feuerungsleistung von 10 MWth (entspricht ca. 20.000 tTM/a und etwa 5.000 LKW-Ladungen pro Jahr) realisierbar. Bei kleineren Feuerungsleistungen steigen die konstruktiven Aufwendungen bei z. B. Auskleidung der Brennkammer, was zu einer Erhöhung der spezifischen Investitionskosten führt. Somit ist ein dezentraler Ansatz mit der Wirbelschichtverbrennungstechnologie wirtschaftlich kaum umsetzbar.

Funktionsweise der Staubfeuerung

Bei der Staubfeuerung wird ein fester gemahlener Brennstoff durch eine pneumatische Förderung in den Brennraum eingeblasen. Der

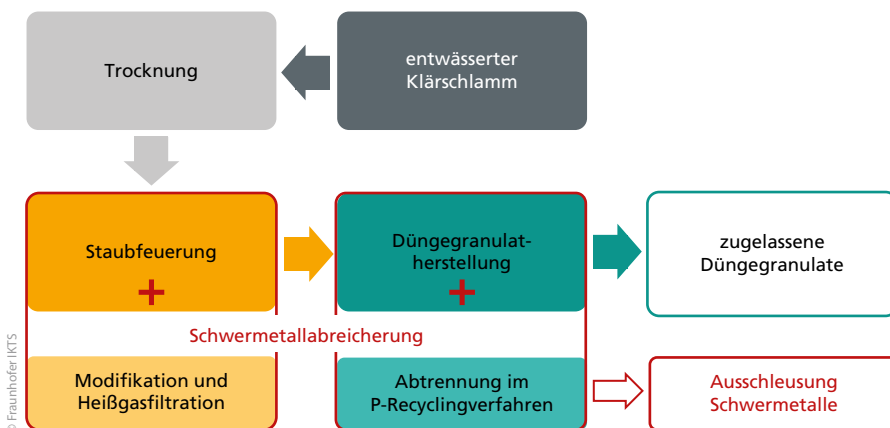


Bild 4: Technologiekette des Projektes mit den Ansatzpunkten zur Schwermetallabreicherung

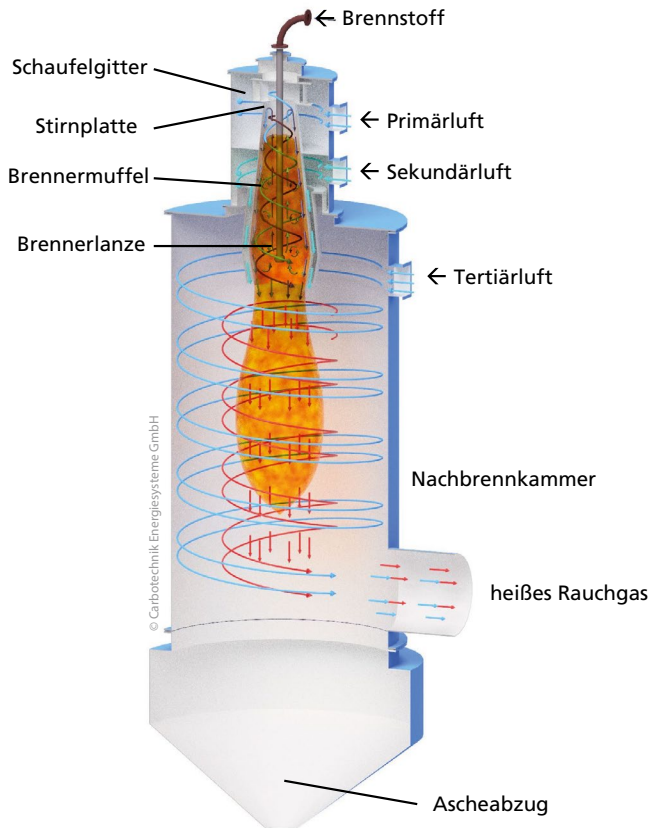


Bild 5: Schematische Darstellung des patentierten Staubbrenners

patentierte Staubbrenner (Impulsbrenner) erzeugt durch die Konstruktion und Luftführung ein spezielles Strömungsbild, welches einzigartige Funktionseigenschaften und eine kompakte Bauweise des Brenners ermöglicht (**Bild 5**). Über ein radiales Schaufelgitter strömt Primärluft schraubenförmig in Richtung Austritt der konisch konstruierten Brennermuffel. Hier kehrt etwa die Hälfte der Primärluft radial nach innen bis zum Eintritt zurück. Die Rückströmung stülpt sich an der Stirnplatte nach außen und strömt mit

der Primärluft wieder zum Austritt der Brennermuffel. Es bildet sich eine intensive röhrenförmige Turbulenz, in die der Brennstoff über eine Brennerlanze in Richtung Stirnplatte eingeblasen wird. Somit erfolgt eine optimale Durchmischung von Brennstoff und Luft, die mit dem integrierten Zündbrenner einmalig gezündet wird. Die zentrale Rückströmung bringt ständig heißes Flammgas zum Brennstoffeintritt und sorgt für ständige Nachzündung. Die Flamme wird durch eine sehr stabile Kaltluftschicht von der konischen Wand getrennt, wodurch die Brennermuffel von innen gekühlt wird. Von außen erfolgt die Kühlung zum einen über die Umströmung der Primärluft und für den vorderen Teil der Muffel über die Sekundärluft. Die Einbringung der Tertiärluft erfolgt radial in das bestehende Strömungsbild und bildet die letzte Luftstufung für den Verbrennungsprozess.

Auf Grund der Strömungsbildung und Kühlungen mit Luft erfordert die komplette Einheit keine Ausmauerung. Die Wartung von feuerfesten Mauerwerken ist vergleichsweise zeit- und kostenintensiv und entfällt hier. Auf- oder Abkühlphasen, um beispielsweise das Mauerwerk nicht zu beschädigen, bedarf es nicht. Die für die Wirbelschichtverbrennung benötigten Materialien für das Wirbelbett entfallen. Reaktionen von Brennstoffasche mit Bettmaterialien (meist Sand), bei der Phasensysteme mit Eutektika mit sehr niedrigem Schmelzpunkt entstehen, gibt es beim Impulsbrenner systembedingt nicht. Betriebskosten für die Be- und Entsorgung der Materialien entfallen. Ein Notkamin ist nicht erforderlich. Die Anlage kann zu jedem Lastpunkt ausgeschaltet werden, ein anschließender Neustart über den integrierten Zündbrenner ist nach etwa 1 – 2 Minuten abgeschlossen. Eine Stützflamme ist über den gesamten stufenlosen Regelbereich nicht erforderlich. Die Brennkammer ist so ausgelegt, dass die geforderten Temperaturen und Verweilzeit gemäß Anforderungen der 17. BImSchV sicher eingehalten werden.

Zusammengefasst besitzt die Staubfeuerung gegenüber den Verbrennungssystemen wie Rost- oder Wirbelschichtfeuerung eine bessere Zünd- und Regelbarkeit. Mit intelligenten Regelungskonzepten kann durch Anpassung der Brennstoff- und Luftzufuhr auf Qualitätsschwankungen im Heizwert reagiert werden, wodurch ein optimaler Verbrennungsprozess abgesichert wird.

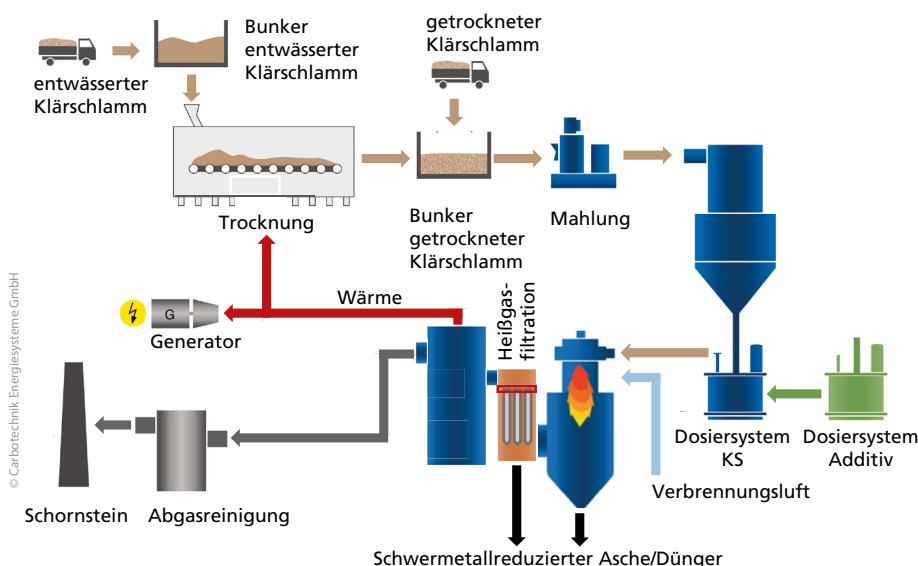


Bild 6: Dezentrales Konzept zur Trocknung und Staubfeuerung mit Heißgasfiltration

Dezentrales Konzept zur Trocknung und Staubfeuerung

Der mechanisch entwässerte Klärschlamm wird einer Trocknung zugeführt und auf etwa 10 % Restfeuchte getrocknet. Der Heizwert wird dabei deutlich erhöht und das Material ist hygienisiert sowie lagerstabil. Extern getrockneter Klärschlamm (z. B. durch Nutzung von Überschusswärme oder Solarenergie an anderen Standorten) kann in den Prozess mit aufgenommen werden. Das patentierte Staubfeuerungsverfahren ist auf Grund des dynamischen Leistungsbereichs sehr gut für den dezentralen Einsatz geeignet. Es kann an die jeweiligen Standortbedingungen hinsichtlich des Klärschlammanfalls angepasst werden. Die Anlagengröße ist praktisch beliebig skalier- und an individuelle Anforderungen anpassbar. Damit bietet das System insbesondere für dezentrale bzw. lokale Anlagen wirtschaftliche und auch ökologisch attraktive Lösungen. Durch die an den spezifischen Klärschlammanfall flexibel anpassbare Feuerungsleistung, ein-

schließlich der Möglichkeit temporärer Abschaltung, kann im Gegensatz zu zentralen Lösungen mit großen Wirbelschichtssystemen auf größere Klärschlammbevorratung verzichtet werden. Infolge kleinerer Einzugsgebiete entfallen lange Transportwege. Die direkte energetische Kopplung von Trocknung mit Staubfeuerung ermöglicht die optimale Nutzung der Verbrennungswärme (**Bild 6**). Weiterhin kann die Wärmeenergie im näheren Einzugsgebiet in Fernwärmenetzen oder zur Trocknung weiterer Güter genutzt werden. Auch die Nutzung zur Stromerzeugung ist ab einer gewissen Ausbaugröße umsetzbar. Mithilfe der im Vorhaben zu entwickelnden prozessintegrierten Schwermetallabreicherung können qualitativ hochwertige Aschen für das nachgeschaltete Phosphorrecycling erzeugt werden.

Brennstoffeigenschaften des Klärschlammes

Um einen Überblick über die wichtigen Eigenschaften der im Dreiländer-Eck anfallenden Klärschlämme zu erhalten, wurden auf verschiedenen Kläranlagen Proben genommen. Neben dem Klärschlamm, der meist in entwässelter Form vorlag, wurden auch Proben aus Trocknungsanlagen untersucht. Insgesamt wurden 15 verschiedene Kläranlagen ausgewählt und analysiert. Neben den Klärschlämmen aus der Region wurden auf Grund spezieller Eigenschaften zwei Klärschlämme aus Süd- und Westdeutschland sowie ein solargetrockneter Klärschlamm in die Untersuchungen aufgenommen. Die Untersuchungen umfassten verschiedene Analysen zur Bestimmung für den Verarbeitungsprozess wichtiger Eigenschaften wie Schwermetall- und Phosphorgehalt, Menge und Zusammensetzung der Hauptelemente und Verbindungen, die Partikel sowie die Verbrennungseigenschaften (Trockenrückstand, Gesamtwassergehalt, Aschegehalt, Anteil flüchtiger Bestandteile, Brennwert, Heizwert, Sinter-, Erweichungs-, Sphärische-, Halbkugel- und Fließtemperatur). Die so entstandene Matrix der Klärschlammeeigenschaften diente im weiteren Projektverlauf der Parametrierung der Verbrennungsversuche in der Staubfeuerungstechnikumsanlage.

Die Box-Plot-Diagramme in den **Bildern 7 und 8** zeigen die verbrennungstechnischen Eigenschaften der Klärschlämme und die Übersicht über die Hauptbestandteile, wie Eisen, Silizium, Phosphor, Calcium Aluminium, sowie über die Schwermetalle als Nebenbestandteile (**Bild 9**).

Für die Verbrennungstechnik sind Unterschiede im Glühverlust und Heizwert bedeutsam, da hierdurch die Funktionsfähigkeit der Feuerung beeinträchtigt werden kann. Um ein geeignetes Betriebsfenster zu ermitteln, sind Schlämme mit großen Differenzen bei diesen Parametern für die späteren großtechnischen Versuche besonders interessant.

Zur Untersuchung der Elementzusammensetzung wurden die getrockneten und gemahlene Klärschlämme mittels Röntgenfluoreszenz (RFA) analysiert. Die Elemente können in verschiedenen chemischen Verbindungen und Phasen vorliegen, werden für die Analysen der Hauptelemente aber als Gehalte der reinen Oxide in der höchsten Oxidationsstufe angegeben. Gegenüber CaO, Al₂O₃ und SiO₂, die nur vereinzelte Messwert-Ausreißer zeigen, ist die Verteilungsbreite von Fe₂O₃ mit 7 bis 39 Ma% sehr groß und weist auf unterschiedliche Fällungsmittel hin (FeCl₃ und AlCl₃). Auch der für die Verwertung als Dünger ausschlaggebende Phosphoroxidgehalt liegt mit 6 bis 26 Ma.-% (P-Gehalt im

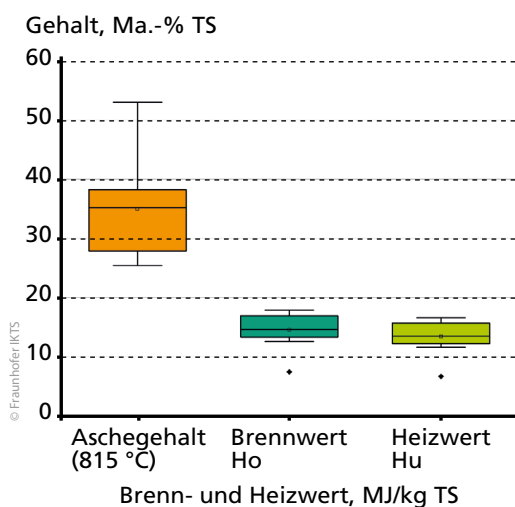


Bild 7: Wichtige verbrennungstechnische Eigenschaften der Klärschlämme aus der Klärschlammatrix

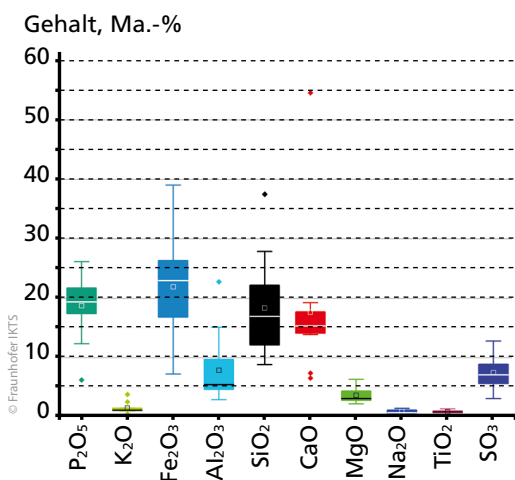


Bild 8: Hauptbestandteile der Klärschlämme aus der Klärschlammatrix; aus Glühverlust und Elementanalyse der Klärschlämme theoretisch zu erwartender Gehalt in der Klärschlamm-Asche; Werte für Hauptelemente auf Oxidbasis

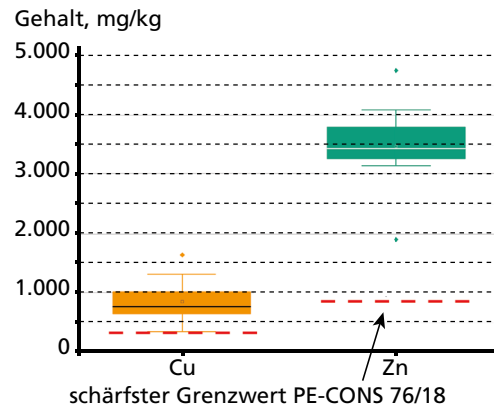
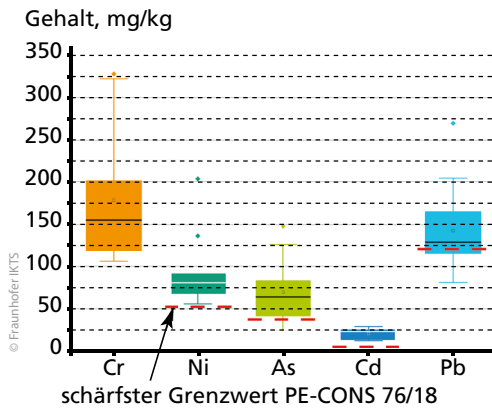


Bild 9: Schwermetallgehalt der Klärschlämme aus der Klärschlamm-matrix mit rot gestricheltem Grenzwert für das entsprechende Schwermetall (Grenzwert nach PE-CONS 76/18)

Schlamm: 13.000 – 33.000 mg/kgTS) in einer großen Spannweite vor.

Hinsichtlich der Schwermetalle – hauptsächlich für Zink und Kupfer sowie Nickel, Arsen und Cadmium – liegen die meisten der hier untersuchten Klärschlämme über den jeweiligen Grenzwerten nach PE-CONS 76/18 und der deutschen Düngemittelverordnung, was einer Verwendung als Dünger entgegensteht. Daher ist eine Reduktion der Schwermetallgehalte mittels der vorgestellten Prozesskette zwingend notwendige Voraussetzung für eine weitere Verwertung.

Ergebnisse der Verbrennungsuntersuchungen

Im Projektzeitraum erfolgten Verbrennungsversuche mit kommunalen Klärschlämmen in der vorhandenen Staubfeuerungsversuchsanlage im Technikum in Magdeburg. Der Brenner ist für eine Feuerungswärmeleistung von rund 1 MW ausgelegt. Die maximale Brennstoffmenge beträgt heizwertabhängig etwa 250 kg/h bei 90 % TS (vergl. 1.000 kg/h bei 25 % TS).

Neben dem Nachweis der prinzipiellen Machbarkeit sollten in den Untersuchungen die Prozessbedingungen (z. B. Brennstoff-Luftverhältnis, Zündverhalten, pneumatische Dosierung etc.), die Abgasnachbehandlung sowie die Aschequalitäten bewertet und optimiert werden. Der Brennerstart erfolgt mit Hilfe eines Flüssig-Pilotzündbrenners.

Mit Einstellung von Rezigas bzw. Tertiärluft wurde die Ziel-Temperatur von 850 °C zur Erfüllung der Vorgaben nach 17. BImSchV in der Nachbrennkammer eingestellt und konnte über die gesamte Verbrennungsphase gehalten werden. Der Aufheizvorgang aus dem

kalten Zustand bis zum Erreichen der 850 °C dauerte etwa 90 Minuten. Der ermittelte Brennstoffverbrauch deckt sich mit den theoretischen und experimentellen Voruntersuchungen. Das Brennstoff-Luftverhältnis lässt sich exakt bestimmen und kann über den Lastbereich geregelt werden.

Die Luftmenge wurde in den Versuchsläufen variiert, um den Einfluss auf den Verbrennungsprozess und die Abgaszusammensetzung zu bewerten und Anpassungsmaßnahmen für die Steuerung und Abgasnachbehandlung abzuleiten. Der CO-Messwert liegt mit Bezugssauerstoff im Bereich von 1 – 15 mg/Nm³ und damit sehr deutlich unter dem erlaubten Grenzwert von 50 mg/Nm³, ein deutlicher Hinweis für eine optimale und vollständige Verbrennung. Der NOX-Wert hingegen lag oberhalb des erlaubten Grenzwertes. Durch Veränderungen der Fahrweise konnte der NOX-Wert beeinflusst werden. Auf den SOX-Gehalt im Rauchgas kann grundsätzlich über die Verbrennung kein Einfluss genommen werden. Der Schwefelgehalt im Input wirkt sich direkt auf den SOX-Gehalt im Rauchgas aus. Die Verbrennungsfahrten zeigten, dass der getestete Klärschlamm im patentierten Impulsbrenner thermisch verwertet werden kann. Die Zündung wie auch das Flambild entsprachen den Erwartungen und Erfahrungen. Der Klärschlammstaub brannte sofort und ohne Stützflamme. Es gab keine Einschränkungen in den Laständerungsgeschwindigkeiten. Die Verbrennungsanforderungen gemäß 17. BImSchV wurden eingehalten.

In der Bilanz zwischen Schadstoffeintrag und der Aschequalität unterhalb der Nachbrennkammer konnte eine teils signifikante Schadstoffentfrachtung festgestellt werden. Unter anderem ist das

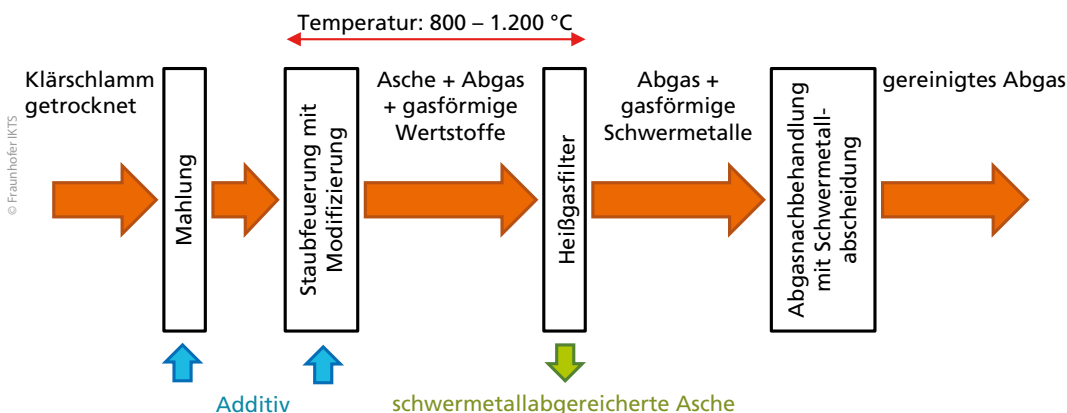


Bild 10: Schema zur Aschemodifikation und Heißgasfiltration

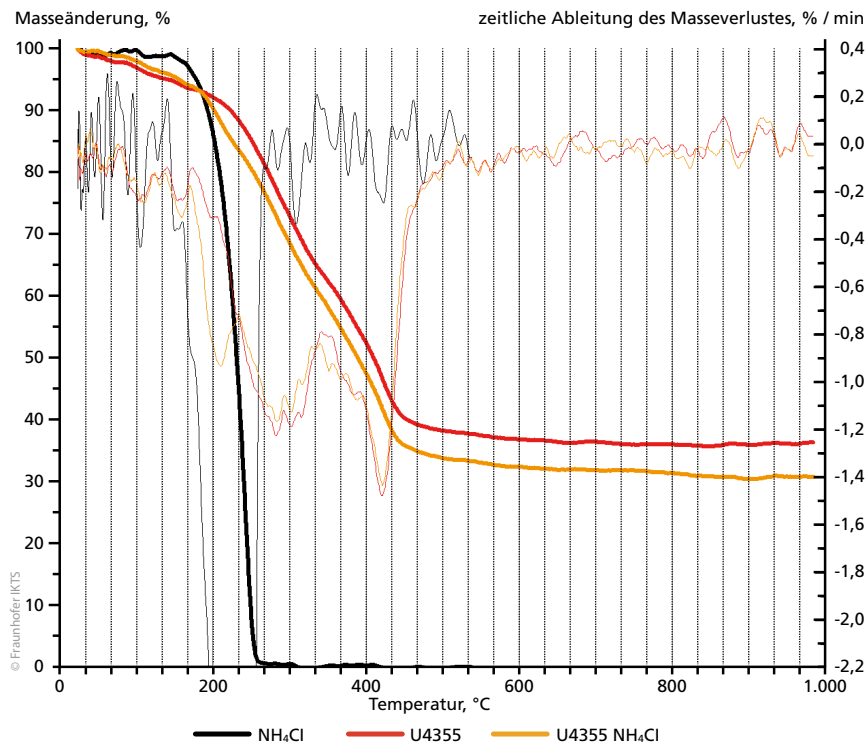


Bild 11: Verlauf der DTG- (zeitliche Ableitung des Masseverlustes) und TG-Kurven (Masseänderung) für Klärschlamm (U4355), Additiv (NH_4Cl) und ein Gemisch aus Klärschlamm und Additiv

vorherrschende hohe Temperaturniveau für diesen Effekt verantwortlich. Gleichzeitig zeigte die Asche sehr gute Eigenschaften in Bezug auf die Phosphorlöslichkeiten. Diese positiven Effekte sollen durch Additivzugaben weiter verbessert werden.

Prozessintegrierte Schwermetallentfrachtung während der Verbrennung

Die Schwermetallfracht von Klärschlammaschen kann über verschiedene nasschemische Prozesse reduziert werden, bspw. in nachgeschalteten Prozessen über einen Säureaufschluss und durch anschließende Abscheideverfahren. Ebenso sind thermochemische Technologien nutzbar wie z. B. das AshDec-Verfahren, welches die Asche mit Additiven ebenso in einer nachgeschalteten Behandlung direkt in einem Drehrohrföfen zusammenführt.

Theoretische Grundlagen und Vorbetrachtungen

Im Rahmen des Fraunhofer-internen Projektes Molecular Sorting wurde vor einigen Jahren am Fraunhofer IKTS die Machbarkeit einer prozessintegrierten Schwermetallentfrachtung direkt in der Verbrennung untersucht und dieses Konzept stetig weiterentwickelt [4]. Dabei erfolgt die Additivzugabe direkt in den Reaktionsraum der Verbrennung und die Abscheidung schwermetallangereicherter Asche nachfolgend mittels keramischer Filter (Bild 10).

Das Prinzip basiert auf unterschiedlichen Flüchtigkeiten von Aschekomponenten bei hohen Temperaturen. Es werden durch Additivzugabe leichtflüchtige Schwermetallverbindungen erzeugt, die bei den hohen Temperaturen der Feststoffverbrennung gasförmig werden und eine erste Filterstufe durchdringen, welche nur die partikuläre, von Schwermetallen befreite Asche abtrennt. In einer zweiten Filterstufe oder der nachgelagerten

Abgasreinigung werden die Schwermetallverbindungen auskondensiert.

Als besonders effektiv haben sich in verschiedenen Arbeiten [5], [6], [7] chlorhaltige Additive herausgestellt (z. B. MgCl_2 und CaCl_2). Durch die direkte Kombination von Additivzugabe und keramischer Heißgasfiltration im Reaktionsraum der Verbrennung (in-Situ-Heißgasfiltration), die die Abtrennung der Asche bei sehr hohen Prozesstemperaturen ($\geq 800^\circ\text{C}$) ermöglicht, kann das hohe Temperaturniveau ausgenutzt werden. Bei nachgeschalteter thermochemischer Behandlung der Aschen muss dagegen zusätzliche Energie aufgewandt werden, um die Reaktionsbedingungen zu erreichen.

Auf Grund der großen Reaktionsoberflächen der entstehenden Aschepartikel (bedingt durch den Mahlprozess für die Aufbereitung des Klärschlammes im Vorfeld der Verbrennung) sowie des im Vergleich zur Wirbelschichtverbrennung geringeren Wassergehaltes im System (höherer Trockenrückstandsgehalt des Input-Materials, dadurch reduzierte Bildung von korrosiven Fluiden) bietet die Staubfeuerung ideale Voraussetzungen für den Einsatz der in-Situ-Heißgasfiltration als Schwermetallreduktionstechnologie. Die genutzten Additive müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllen, die in [8] beschrieben sind. Es zeigte sich, dass Ammoniumchlorid und Natriumsulfat als geeignete Additive Anwendung finden können.

Ergebnisse der Verbrennungsversuche mit Additivzugabe im Labor

Für erste Bestimmungen geeigneter Additive wurden Verbrennungsversuche in einem Laborrohrreaktor bei 900°C durchgeführt. Durch die Zugabe von Ammoniumchlorid zum Klärschlamm konnten Schwermetalle deutlich reduziert werden. Außerdem wurden weitere Additive und Additivkombinationen getestet, um deren Wirkung vergleichend zu betrachten. Die Ergebnisse dieser Versuche wurden auf der European Sustainable

Phosphorus Conference 2022 ESPC4 [9] vorgestellt. Stöchiometrisch sind etwa 5 g Chlor pro kg Klärschlamm (abhängig vom Schwermetall und Konzentration) notwendig. Bei den Versuchen wurden verschiedene Verhältnisse von Chlor zu Klärschlamm (50 bis zu 200 g Cl/kg KS) eingesetzt. Quecksilber, Cadmium und Arsen wurden nicht näher betrachtet, da diese Schwermetalle bei den Verbrennungstemperaturen flüchtig werden und es so schon zu einer Entfrachtung kommt. Der Gehalt an Pb, Zn und Cu konnte durch die Zugabe deutlich reduziert werden. Die Vermutung, dass es zur Schwermetallansammlung in kalten Anlagenteilen kommt, konnte durch die Variation der Temperatur bestätigt werden.

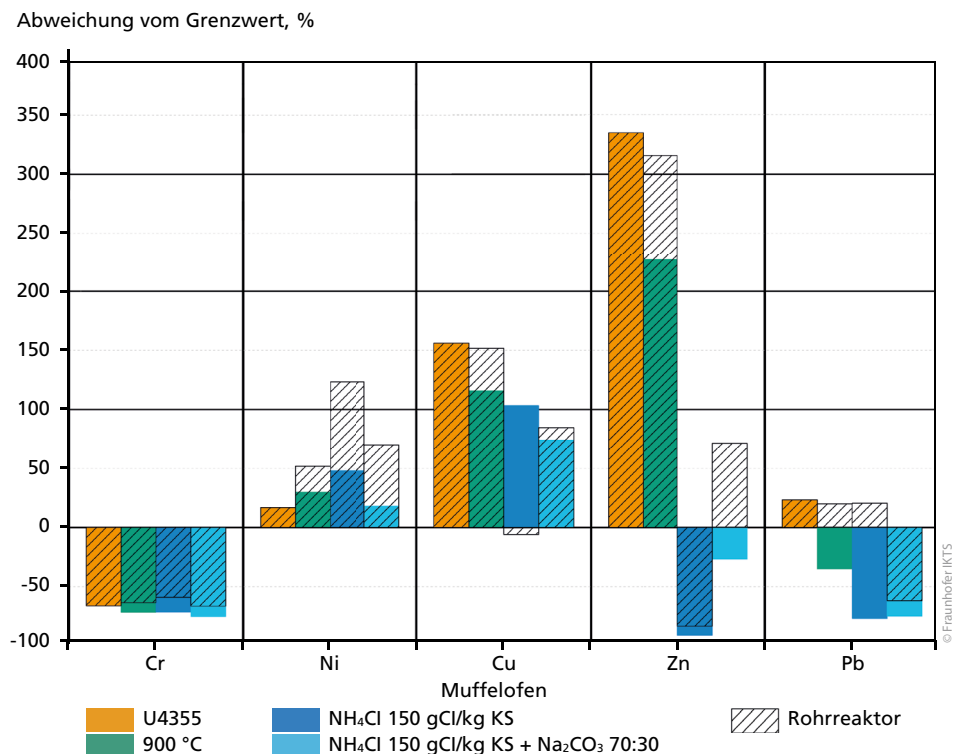
Die thermoanalytisch ermittelten Massenänderungen beim Aufheizen von Klärschlamm (U4355), Ammoniumchlorid und Klärschlamm mit Additiv sind in **Bild 11** dargestellt. Sowohl für den Klärschlamm als auch für das Klärschlamm-Additiv-Gemisch kann der hauptsächliche Bereich der Masseänderung, und damit der Verbrennung, zwischen 200 und 500 °C eingegrenzt werden. Bei höheren Temperaturen kommt es zu keiner signifikanten Masseänderung mehr. Die Zugabe von Ammoniumchlorid erhöht die Masseänderung bei tieferen Temperaturen. Auch ist ein insgesamt größerer Masseverlust zu erkennen, was durch das zugesetzte Ammoniumchlorid erklärt werden kann. Für die Masseänderung vom Klärschlamm wie auch vom Gemisch sind zwei in dem erwähnten Temperaturbereich auftretende Peaks relevant. Hier kommt es einerseits zur Freisetzung von verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen, andererseits lässt sich bei Temperaturen zwischen 200 und 500 °C die Bildung von CO₂ detektieren, das aus der Verbrennung des Klärschlammes stammt. Im ersten Bereich der Masseänderung bei Temperaturen zwischen 200 und 400 °C kann für das Klärschlamm-Additiv-Gemisch außerdem die Freisetzung von HCl und NH₃ aus der thermischen Zersetzung

des Ammoniumchlorids beobachtet werden. Das bedeutet, dass NH₄Cl schon bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen in die Gasphase übergeht und dann bei höheren Temperaturen nur noch eingeschränkt für die Reaktion mit Schwermetallen zur Verfügung steht.

Um die Verdampfung des Ammoniumchlorids in der langsamen Aufheizphase des Laborreaktors zu kompensieren, war eine deutliche Überdosierung des Additivs für die Schwermetallentfrachtung erforderlich. In der großtechnischen Staubfeuerung werden Additiv und Klärschlamm zusammen in die Flamme gegeben, die in der Kernzone bis zu 1.300 °C heiß werden kann. Bedingt durch die direkt vorliegenden sehr hohen Temperaturen wird eine deutliche Verminderung des Additiveinsatzes erwartet, da es vor der Verbrennung keine Verflüchtigung des Additivs in einer Aufheizphase gibt und die Zersetzungsprodukte direkt für die Reaktion mit den Schwermetallen zur Verfügung stehen. Zusätzlich kommt es durch Brenngutführung mit Additivzugabe sowie die Einführung von Sekundärluft zu einer starken Durchmischung der Inputstoffe, was der Reaktion zuträglich ist. Daher wird für die Verbrennungsversuche mit der Staubfeuerungsanlage im Vergleich zum Laborrohrreaktor ein weitaus geringerer Additivbedarf für eine signifikante Schwermetallreduktion erwartet.

Eine erste Bestätigung dieser Annahme zeigen direkte Verbrennungsversuche von Klärschlamm und Klärschlamm-Additiv-Gemischen in einem auf 900 °C vorgeheizten Muffelofen. Als Ergebnis sind in **Bild 12** die auf den Grenzwert normierten Schwermetallgehalte von Klärschlammaschen aus der Verbrennung bei direkter Aufheizung im Muffelofen und bei langsamer Aufheizung im Rohrreaktor gegenübergestellt. Die direkte Verbrennung des Klärschlammes im Muffelofen bei 900 °C zeigt schon eine signifikante Reduktion der Schwermetallgehalte gegenüber den theoretischen Gehalten in der Klärschlammasche. Die Reduktion fällt stärker aus, wenn Additiv

Bild 12: Einfluss der Temperaturbereitstellung (Muffelofen vorgeheizt und Rohrreaktor mit langsamer Temperaturrampe) auf die Schwermetallentfrachtung bei 900 °C; negative Werte = Grenzwertunterschreitung; positive Werte = Grenzwertüberschreitung



zum Klärschlamm gegeben wird. Durch die schnelle Erwärmung im vorgeheizten Ofen wird dieser Effekt noch einmal deutlich verstärkt, da gegenüber der langsamen Aufheizung die Zersetzung von NH_4Cl erst bei den hohen Verbrennungstemperaturen erfolgt und somit eine größere Menge des Additivs für die Schwermetallreduktion genutzt werden kann. So können neben Chrom auch die Gehalte von Zink und Blei unter den Grenzwert der PE-CONS 76/18 gesenkt werden.

Dieser Effekt sollte sich bei der Klärschlammverbrennung in der Staubfeuerung noch einmal verstärken, da im Brennkopf des Staubbrenners ein deutlich höheres Temperaturniveau herrscht, wodurch eine stärkere Entfrachtung der Schwermetalle bei reduziertem Additiveinsatz zu erwarten ist. Laborversuche hatten gezeigt, dass bei einer weiteren Temperatursteigerung über 900 °C mehr Schwermetalle in die Gasphase überführt und die Grenzwerte weiter unterschritten werden können.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des DreiSATS-Projektes wurde die prinzipielle Machbarkeit der Klärschlammverbrennung mittels Staubfeuerung nachgewiesen sowie der Entwicklungsbedarf im Bereich der Brennstoffaufbereitung, des Designs der Brennkammer, der Einbindung der innovativen Aschemodifikation in Kombination mit der Heißgasfiltration, der Abgasnachbehandlung sowie der Prozesssteuerung bestimmt. Die Versuchsanlage Staubfeuerung mit einer Leistung von 1 MWth wurde entsprechend umgebaut und wieder in Betrieb genommen.

In Laborversuchen mittels Rohrreaktor und Muffelofen wurden Verbrennungsuntersuchungen durchgeführt. Mit der Verbrennung im vorgeheizten Muffelofen konnte eine stärkere Schwermetallreduzierung erreicht werden als bei langsamer Aufheizung im Rohrreaktor. Durch die Zugabe von Ammoniumchlorid konnten die Konzentrationen einiger Schwermetalle in der Klärschlammasche deutlich unter den Grenzwert der PE-CONS 76/18 gesenkt werden. Die Versuche geben eine Orientierung für die Untersuchungen mit der Staubfeuerungsanlage, welche nun in verstärktem Umfang realisiert werden und auch Optimierungen der Anlagenparameter beinhalten. Weiterer Entwicklungsgegenstand ist die Integration eines Heißgasfiltermoduls mit keramischen Filtern zur Ascheabtrennung im Heißgasbereich. Die erzeugten schwermetallabgereicherten Aschen werden für Untersuchungen zum Säureaufschluss und Granulierung in der Technikumsanlage zum Pontes Pabuli-Verfahren beim Projektpartner Veolia Klärschlammverwertung Deutschland GmbH eingesetzt.

Darüber hinaus konnte am IKTS ein Pflanzenversuchsstand zur Bewertung der Nährstoffverfügbarkeit und Phytotoxizität von Düngemitteln oder deren Vorprodukte (z. B. Aschen oder Zwischenprodukte) aufgebaut werden. Dieser ermöglicht die Durchführung jahreszeitlich unabhängiger und standardisierter Tests unter kontrollierten klimatischen Parametern und Belichtungsverhältnissen.

Das Verbundprojekt DreiSATS wird innerhalb der Bekanntmachung zum Thema Regionales Phosphor-Recycling (RePhoR) im Rahmenprogramm Forschung für nachhaltige Entwicklungen (FONA) unter dem Förderkennzeichen 02WPR1544 vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert.

Literatur

- [1] Hoger, M.; Leidolph, L.; Kidszun, C.: Phosphorrecycling mit dem Pontes Pabuli-Verfahren. In: Holm, O.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Kopp-Assemacher, S. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm 5. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2022, S. 324 – 333
- [2] Hanssen, H.: Stand und Entwicklung der Klärschlammverbrennung (Hamburger Kolloquium zur Abwasserwirtschaft). Hamburg, 21.09.2016.
- [3] Heidecke, P.; Roskosch, A.: Klärschlammverwertung in Deutschland – Entwicklung und Tendenzen. In: wwt wasserwirtschaft wassertechnik 2019 (2019), 10.
- [4] Petasch, U.; Schlotza, S.; Faßauer, B.; Adler, J.: Anwendung von Heißgasfiltrationsprozessen für die Phosphor-rückgewinnung bei der Klärschlammverbrennung. In: Deutsche Vereinigung Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall; DWA-Landesverbandstagung (Hrsg.): Phosphor – Problem oder Chance?: Innovationen der Wasserwirtschaft ; DWA-Landesverbandstagung, 7. Mai 2015, Chemnitz: DWA, 2015.
- [5] Adam, C., et al.: Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. In: Waste management (New York, N.Y.) 29 (2009), Heft 3, S. 1122 – 1128.
- [6] Nowak, B.; Aschenbrenner, P.; Winter, F.: Heavy metal removal from sewage sludge ash and municipal solid waste fly ash — A comparison. In: Fuel Processing Technology 105 (2013), S. 195 – 201.
- [7] Vogel, C.; Adam, C.: Heavy metal removal from sewage sludge ash by thermochemical treatment with gaseous hydrochloric acid. In: Environmental Science & Technology 45 (2011), Heft 17, S. 7445 – 7450.
- [8] Eder, E., et al.: Klärschlammmonoverbrennung durch Staubfeuerung – Prozessintegrierte Schwermetallentfrachtung und Aschequalität. In: Holm, O.; Quicker, P.; Kopp-Assemacher, S. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm 4. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2021, S. 100 – 111.
- [9] Köhl, L. F., et al.: Decentralised phosphorus recycling from sewage sludge using dust firing and in-situ heavy metal separation (European Sustainable Phosphorus Conference 2022 ESPC4). Wien, 20.06.2022.
- [10] Lincke, M.; Eder, E.: Dezentrale thermische Klärschlammverwertung mit Aschemodifikation für ein regionales P-Recycling. In: Verwertung von Klärschlamm 5; Holm, O.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Kopp-Assemacher, S. (Hrsg.), TK Verlag, Neuruppin 2022, pp. 144 – 163, ISBN 978-3-944310-65-7

Autoren

Marc Lincke

Fraunhofer IKTS Dresden
Biomassekonversion und Nährstoffrecycling
Winterbergstraße 28
01277 Dresden
marc.lincke@ikts.fraunhofer.de

Erich Eder

Carbotechnik Energiesysteme GmbH
Lauterbachstraße 12
82538 Geretsried
eder@carbotechnik.de

Hinweis

Der Beitrag basiert auf Inhalten der Berliner Klärschlammkonferenz, die am 14. und 15. November 2022 stattfand, und erschien parallel im zugehörigen Tagungsband [10].