

„Entwicklung eines effizienten P-Recycling-verfahrens mit Schwermetallabtrennung“

Abschlussbericht über ein FuE-Projekt
unter dem Aktenzeichen AZ: 34867/01

gefördert durch



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de

Bewilligungsempfänger:

<p>pontes pabuli GmbH Harkortstraße 8, 04107 Leipzig Herr Frank-Thoralf Hager Mobil: +49 173 6586018 E-Mail: L.Leidolph@pontes-pabuli.de</p>	The logo for 'pontes pabuli' features the word 'pontes' in a small, black, sans-serif font above the word 'pabuli' in a larger, green, sans-serif font. To the right of 'pabuli' is a green leaf icon. Below the text is a green circular arrow icon. Underneath the arrow, the text 'Rückgewinnung von Nährstoffen' is written in a small, black, sans-serif font.
<p>Kooperationspartner:</p> <p>Materialforschungs- und -prüfanstalt an der Bauhaus-Universität Weimar (MFPA Weimar) Coudraystraße 4/9, 99423 Weimar Prof. Dr.-Ing. habil. Carsten Könke Tel.: +49 3643 564-309 E-Mail: carsten.koenke@mfpa.de</p>	The logo for MFPA consists of the letters 'MFPA' in a bold, blue, sans-serif font.
<p>LAV Landwirtschaftliches Verarbeitungszentrum Markranstädt GmbH (assoziiertes Partner) Nordstraße 15 04420 Markranstädt Matthias Hoger Phone: +49 (0) 340205 73819 E-mail: m.hoger@lav-markranstaedt.de</p>	The logo for LAV Markranstädt features the letters 'LAV' in a bold, black, sans-serif font above the word 'Markranstädt' in a smaller, black, sans-serif font. The entire logo is enclosed in a green rectangular border.

06/02		Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	34867/01	Referat	31	Fördersumme	124.908,00 €
Antragstitel		Entwicklung eines effizienten P-Recyclingverfahrens mit Schwermetallabtrennung			
Stichworte		Phosphor, Phosphorrecycling, Klärschlammasche, Schwermetalle			
Laufzeit		Projektbeginn		Projektende	
13 Monate		01.03.2019		31.03.2020	
				Projektphase(n) 1	
Bewilligungsempfänger		pontes pabuli GmbH Harktorstraße 8 04107 Leipzig		Tel +49 172 3401014 Fax	
				Projektleitung Frank-Thoralf Hager	
				Bearbeiter Frank-Thoralf Hager	
Kooperationspartner		MFPA Materialforschungs- und -prüfanstalt an der Bauhaus Universität Weimar Coudraystraße 9 99423 Weimar			
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens					
<p>Das Verbundprojekt setzte auf der grundlegende Verfahrensentwicklung zu einem neuartigen P-Recyclingverfahren zur Nutzbarmachung von Phosphat aus Klärschlammaschen durch die Verbundpartner auf. Dieses Verfahren bietet - gegenüber bestehender Verfahren - erhebliche technische, wirtschaftliche und umweltökologische Vorteile. Durch das Verfahren wird Klärschlammaschen in pflanzen- und standortspezifische Standarddünger umgewandelt. Diese sind in der Düngqualität den am Markt verfügbaren Mineraldüngern vergleichbar und bieten damit eine Alternative zu konventionellen Mineraldüngern. Die Erzeugung von standardisierten Düngertypen ist möglich, da im Verfahren auch andere Nährstoffkomponenten (Stickstoff, Schwefel, Kalium etc.) nach Bedarf zu zugegeben werden können. Mit den Mehrnährstoffdüngern kann eine bedarfsgerechte und ausgewogene Düngung, abgestimmt auf die unterschiedlichen Nährstoffbedürfnisse der Pflanzen, erfolgen. Das schonte die Umwelt und sorgte für üppiges Wachstum. Gleichzeitig wurden Auswaschungsverluste und Salzsäden minimiert.</p> <p>Eine weitere Besonderheit des neu entwickelten Verfahrens ist die prinzipielle Möglichkeit, Schwermetalle abzuscheiden. Im Rahmen dieses Verbundprojektes sollte dazu eine geeignete Methode zur Abtrennung von Schwermetallen aus dem Prozesswasser erarbeitet, die als verfahrenstechnisches Modul in das bestehende Verfahren integriert werden konnte. Dadurch sollte es möglich werden, nicht nur die Düngqualität konventioneller Düngemittel zu erreichen, sondern auch die Schadstoffbelastung deutlich unter der von konventionellen Düngemitteln einzustellen.</p>					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
<p>Das Verbundprojekt setzte auf der grundlegende Verfahrensentwicklung zu diesem neuartigen P-Recyclingverfahren durch die Verbundpartner auf und hat dazu eine geeignete Methode zur Abtrennung von Schwermetallen aus dem Prozesswasser erarbeitet.</p>					

Dazu erfolgten im ersten Schritt Untersuchungen zum Löseverhalten der Schwermetalle bei unterschiedlichen Rezeptur- und Prozessparametern. Auf dieser Basis wurden anschließend geeignete Methoden zur selektiven Schwermetallabtrennung unter den spezifischen Stoff- und Prozessbedingungen eruiert. Dabei wurde eine geeignete Trennungszugang entwickelt, die einen hohen Schwermetallgehalt abtrennte und prozesstechnisch realisierbar war.

Abschließend wurde eine energetische, stoffliche und wirtschaftliche Bilanz und daraus abgeleitet ein Grundkonzept für die technische Umsetzung aufgestellt. Im Ergebnis dieses Arbeitspaketes wurden konkrete Empfehlungen für die Prozessführung und Anlagenkonfiguration erwartet, die die energetische und wirtschaftliche Effizienz des neuen Verfahrens nachweisen sollten.

Ergebnisse und Diskussion:

Im Rahmen des Projektes sollte ein Verfahren zur Abtrennung von umweltrelevanten Schwermetallen im Phosphor-Rückgewinnungsverfahren pontes pabuli entwickelt und laborativ untersucht werden. Durch das pontes pabuli - Verfahren werden Klärschlammaschen in pflanzen- und standortspezifische Standarddünger umgewandelt. Diese sollen in der Düngqualität den am Markt verfügbaren Mineräldüngern entsprechen und damit eine Alternative zu konventionellen Mineräldüngern bieten. Besonderer Vorteil dieses Verfahrens ist dabei die prinzipielle Möglichkeit zur Abtrennung von Schwermetallen. Dadurch soll es möglich werden, nicht nur die Düngqualität konventioneller Düngemittel zu erreichen, sondern die Schadstoffbelastung deutlich unter der von konventionellen Düngemitteln einzustellen.

In dem absolvierten Untersuchungsprogramm wurde zunächst das grundsätzliche Löseverhalten der Komponenten bei Einsatz unterschiedlicher Säuren in unterschiedlichen Konzentrationen untersucht. Daraus resultiert eine umfangreiche Ergebnis- und Parametermatrix. Diese Matrix bildet insbesondere die Basis zur Ableitung bzw. Anpassung der erforderlichen Parameter bei veränderter Aschezusammensetzung, wie sie beispielsweise aus der typischen Schwankungsbreite der Klärschlammaschen eines Anfallstandortes oder bei Aschen unterschiedlicher Anfallstandorte resultiert. Gerade dieses nun vorliegende spezielle Wissen zum Einfluss und zur Anpassung der Löseparameter ist eine wesentliche Säule für die spätere technische Umsetzung und für einen technisch stabilen Betrieb trotz der zu erwartenden Schwankungsbreite in der Aschekonstitution.

Im Rahmen der Laboruntersuchungen resultiert, dass nach wenigen Zyklen ein weitgehend stabiler Kreislaufprozess erreicht wird. Dies gilt als Voraussetzung für eine stabile Prozessführung und eine gleichbleibende Produktqualität. Durch die Reaktion zwischen Asche und Säure wird eine Neutralammoniumcitratlöslichkeit von größer 80 % gemäß der Projektzielsetzung erreicht.

Weiterhin wurde ermittelt, welches Schwermetallabreicherungsverfahren in Kombination mit dem pontes pabuli – Verfahren für eine Abreicherung relevanter Schwermetalle geeignet ist. Dabei wurde geklärt, welcher Schwermetallanteil aus der Asche gelöst, in das Prozesswasser überführt und dort in welchem Umfang abgetrennt werden kann. Daraus resultiert, dass sich zur Abtrennung der Schwermetalle im pontes pabuli Verfahren die Sulfidfällung besonders eignet. Es wurde der Nachweis gemäß Meilenstein 2 erbracht, dass aus dem Prozesswasser bei Kreislaufführung mehr als 50 % der relevanten Schwermetalle abgeschieden werden können.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	5
2.	Hauptteil	6
2.1	Arbeitsschwerpunkte und erzielte Ergebnisse	6
2.1.1	Untersuchung zur Löslichkeit in unterschiedlichen Säuresystemen	6
2.1.1.1	Untersuchung zur Löslichkeit ohne Kreislaufführung	6
2.1.1.2	Untersuchung zur Löslichkeit mit Kreislaufführung	9
2.1.2	Orientierende Vorversuche und Evaluierung verschiedener Verfahren zur Schwermetall- reduzierung.....	12
2.1.3	Untersuchungen zur selektiven pH-Fällung.....	12
2.1.3.1	Literaturschau zur Abhängigkeit gelöster Komponenten vom pH-Wert	12
2.1.3.2	Experimentelle Untersuchungen zur Abhängigkeit gelöster Komponenten vom pH-Wert	15
2.1.3.3	Möglichkeiten zur selektiven Abtrennung von Schwermetallen mittels pH-Wert-Veränderung.	16
2.1.4	Schwermetallabtrennung durch Sulfidfällung.....	17
2.1.4.1	Literaturschau zur Sulfidfällung	17
2.1.4.2	Experimentelle Untersuchungen zur Sulfidfällung	17
2.1.5	Schwermetallabtrennung durch Zementation (Metallpulver als Opfermetall)	19
2.1.5.1	Literaturschau zur Zementation	19
2.1.5.2	Experimentelle Untersuchungen zur Zementation.....	21
2.1.6	Schwermetallabtrennung im Kreislaufversuch	23
2.1.7	Energetische, stoffliche und wirtschaftliche Bilanzierung.....	27
2.1.8	Entwicklung Grundkonzept.....	28
2.2	Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung	28
2.3	Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse	29
2.4	Fazit.....	29
	Literaturverzeichnis	31

1. Einleitung

Im PONTES PABULI – VERFAHREN werden phosphathaltige Aschen wie beispielsweise Klärschlammasche in hochwertige und standardisierte Düngergranulate umgewandelt. Dazu muss in einem ersten Schritt das Phosphat in diesen Aschen zunächst pflanzenverfügbar gemacht werden.

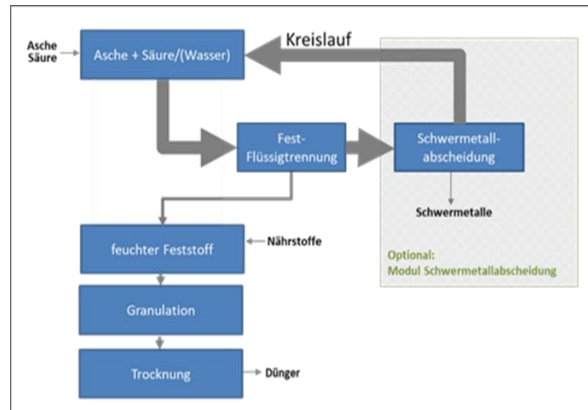


Abbildung 1: Schema des PONTES PABULI - VERFAHRENS

Hierzu wird die Möglichkeit genutzt, Phosphate mit Säuren aufzuschließen, ähnlich wie es bereits in der Düngemittelindustrie mit Rohphosphat gemacht wird. Dazu wird aus der Asche, Wasser und einer Mineralsäure in dem ersten Prozessschritt eine Suspension erzeugt.

Nach einer Reaktionszeit zwischen der Asche und Säure erfolgt in einem 2. Prozessschritt eine Fest/Flüssig-Trennung. Daraus resultieren zum einen eine flüssige Phase, die dem Prozessschritt der Suspensionsherstellung wieder zurückgeführt wird und zum anderen ein feuchter Feststoff, der zu Düngergranulaten verarbeitet wird.

In dem resultierenden Kreislauf der flüssigen Phase steigt in einer kurzen Anfahrphase des Prozesses die Konzentration darin gelöster Stoffe an und erreicht nach wenigen Zyklen ein konstantes Niveau. Grund dafür ist, dass kein geschlossener Kreislauf besteht, sondern durch den feuchten Feststoff ein Teil dieser flüssigen Phase mit den darin gelösten Komponenten ausgetragen wird. Nach Erreichen dieses stabilen Gleichgewichts entspricht die chemische Zusammensetzung des feuchten Feststoffes dem der Mischung aus zugeführter Asche und Mineralsäure.

Der Prozess kann dabei so gesteuert werden, dass anteilig relevanten Schwermetalle in der flüssigen Phase gelöst vorliegen. Dies ermöglicht eine Abreicherung dieser Schwermetalle aus der flüssigen Phase bei Bedarf. Dadurch werden anteilig Schwermetalle aus dem System herausgelöst und es resultiert eine Abreicherung dieser Schwermetalle aus dem erzeugten Dünger. Innerhalb des nun absolvierten Forschungsprojektes wurde untersucht, welche Methode sich zur Abreicherung der Schwermetalle besonders eignet und welche Prozessparameter dazu erforderlich sind.

Der aus der Fest/Flüssig-Trennung resultierende feuchte Feststoff wird zu Düngergranulaten weiterverarbeitet. Dazu werden exakt dosiert weitere Nährstoffkomponenten zugegeben, wodurch die Zusammensetzung der Dünger zielgenau eingestellt werden kann. Dabei richtet sich die Art und Menge der zusätzlichen Nährstoffe nach ermittelten Rezeptur und dem gewünschten Düngertyp. Zudem können so die chemische Schwankungsbreite der Klärschlammaschen zu einer gleichbleibenden Produktqualität ausgeglichen werden. Dieses optimal für den Nährstoffbedarf der Pflanzen eingestellte Gemisch wird im letzten Schritt granuliert und anschließend getrocknet. Als Produkt resultiert ein gebrauchsfertiger Dünger, der in der Qualität den heute in der Landwirtschaft eingesetzten Mineräldüngern entspricht.

2. Hauptteil

2.1 Arbeitsschwerpunkte und erzielte Ergebnisse

2.1.1 Untersuchung zur Löslichkeit in unterschiedlichen Säuresystemen

2.1.1.1 Untersuchung zur Löslichkeit ohne Kreislaufführung

Im P-Recyclingverfahren pontes pabuli erfolgt der Aufschluss der schlecht löslichen Phosphate der Klärschlammasche durch eine Umwandlungsreaktion mit Säure. Dabei reagieren die Phosphate der Klärschlammasche mit der Säure, wobei die Phosphate umgewandelt werden. Ziel dabei ist die Erhöhung der Phosphatlöslichkeit.

Zur Bestimmung des löslichen Phosphatanteils sind unterschiedliche Extraktionsverfahren bekannt. Die wichtigsten eingesetzten Lösungsmittel sind Wasser, Ammonicitrat, Zitronensäure, Ameisensäure und Mineralsäuren. Zur Charakterisierung der Löslichkeit des Phosphates wird sich hier auf die drei folgenden Extraktionsverfahren beschränkt: Die Extraktion des in Wasser löslichen Phosphors (P) gemäß DIN EN15958:2011, in neutralem Ammoniumcitrat löslichen Phosphors (P) gemäß DIN EN15957:2011 und die Extraktion des 2%iger Zitronensäure löslichen Phosphors (P) gemäß DIN EN15920:2011. Der Phosphatgehalt (P) wird anschließend mittels induktiv-gekoppelter Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) gemäß DIN EN ISO 11885:2009 bestimmt.

Nur bei hohen Anteilen von wasser- und ammonicitratlöslichem Phosphat ist gewährleistet, dass ein großer Teil des Düngerphosphats tatsächlich kurz- und mittelfristig der Pflanze zur Verfügung steht. Der neutral-ammonicitratlösliche Phosphoranteil kann dabei als Anhaltspunkt für die mittelfristige Pflanzenverfügbarkeit des Düngephosphors herangezogen werden, d. h. über den Zeitraum von etwa einer Fruchtfolge. Der unmittelbar verfügbare P-Anteil eines Düngemittels wird durch seine Löslichkeit in Wasser beschrieben; je höher dieser Anteil, desto schneller bzw. leichter die Verfügbarkeit des Dünge-P für die Pflanze. Mit stärkeren Lösungsmitteln wie Zitronen- oder Ameisensäure, werden auch P-Anteile gelöst, die allenfalls langfristig oder nur unter bestimmten Standortbedingungen wie tiefen pH-Werten pflanzenverfügbar sind. Pflanz- und Vegetationsversuche haben gezeigt, dass vor allem eine gute Korrelation zwischen neutral-ammonicitratlöslichem Phosphatanteil und dem Wachstum der Pflanzen besteht. Der wasserlösliche Anteil der Pflanze ist hier weniger aussagekräftig. Hohe Wasserlöslichkeit stellt Phosphat sehr schnell in großen Mengen zur Verfügung, was die Pflanze unter Umständen im Wachstum gar nicht in gleicher zeitlicher Abfolge vollständig aufnehmen kann, dann also ungenutzt bleibt und gegebenenfalls ausgewaschen wird. Nach heute übereinstimmender wissenschaftlicher Meinung sollte aus Ressourcenschutz die Verwendung von P-Düngemitteln bevorzugt werden, die einen hohen neutral-ammonicitratlöslichen Phosphatanteil aufweisen.

Beim geplanten pontes-pabuli-Verfahren wird im ersten Verfahrensschritt die Klärschlammasche mit einer Säure zur Reaktion gebracht. Mit diesen ersten Voruntersuchungen sollte geklärt werden, welche Säurestärke für unterschiedliche Säuren (Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure) erforderlich ist, um eine Löslichkeitserhöhung zu erzielen. Dazu wurden der Klärschlammasche unterschiedliche Mineralsäuren in unterschiedlicher Konzentration zugeführt, eine Inkubationszeit von 30 Minuten zur Reaktion zwischen Asche und Säure eingehalten und anschließend das gesamte Gemisch sehr schnell getrocknet. Anhand der erzeugten Proben wurden die Wasserlöslichkeit und die Neutralammoniumcitratlöslichkeit bestimmt.

Die folgende Abbildung zeigt die ermittelte typische Abhängigkeit der resultierenden Löslichkeit von der eingesetzten Säurestärke:

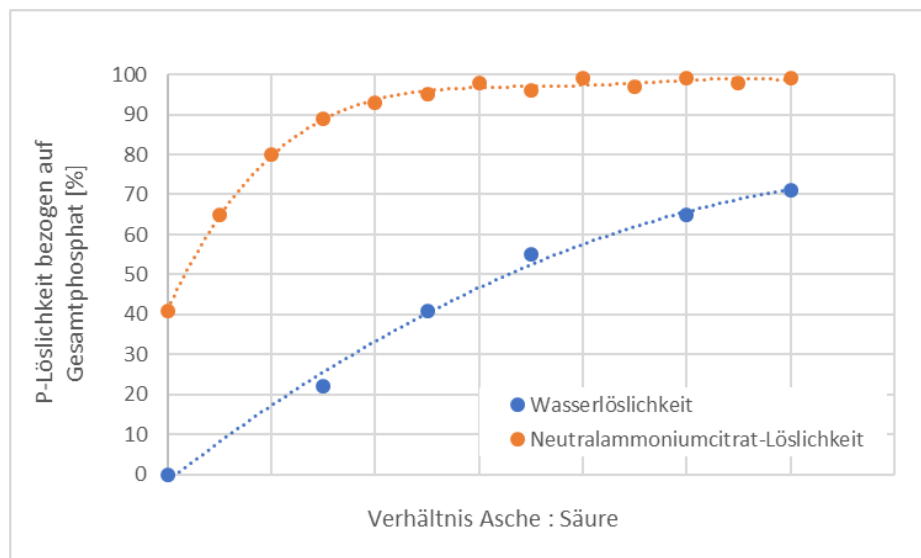


Abbildung 2: Abhängigkeit der resultierenden Löslichkeit von der eingesetzten Säurestärke

Aus den Untersuchungen zum Löse- und Umwandlungsverhalten resultieren die folgenden Aussagen:

- Die Neutralammoniumcitrat-Löslichkeit steigt mit zunehmender Menge an Säure an. Je nach Säureart müssen unterschiedliche Verhältnisse Asche: Säure eingestellt werden, damit von einer vollständigen Neutralammoniumcitrat-Löslichkeit ausgegangen werden kann.

Eine Neutralammoniumcitratlöslichkeit von mindestens 80 %, wie im Meilenstein 1 gefordert, kann durch die Säurebehandlung erreicht werden. Technisch sinnvoll und machbar erscheinen Werte größer 80 %, gegebenenfalls sogar über 90 % bei Bedarf.

- Die Wasserlöslichkeit erhöht sich ebenfalls mit zunehmender Säuremenge, wobei sich jedoch erhebliche Unterschiede zwischen den eingesetzten Säuren ergeben und eine längere Reaktionszeit erforderlich ist. Wie oben dargestellt, erscheint es jedoch sinnvoll, wenn die Wasserlöslichkeit eher gering gehalten wird, dabei aber die Neutralammoniumcitratlöslichkeit sehr hoch liegt.
- Die P-Löslichkeit steigt mit längerer Reaktionszeit an. Hier gilt es letztlich eine Abwägung zur Effizienz zu machen.

Auf Basis der gewonnenen Parametermatrix aus den Ergebnissen in diesem Untersuchungsabschnitt können für das pontes pabuli – Verfahren die notwendigen Asche : Säure - Verhältnisse und die notwendige Reaktionszeit angepasst an die gewünschte Löslichkeit abgeleitet werden.

Bei der Reaktion zwischen Asche und Säure werden auch anteilig Schwermetalle je nach Säureart, Säurestärke und Löseparameter gelöst. Diese gelösten Schwermetalle sind im pontes pabuli - Verfahren Voraussetzung für eine mögliche Schwermetallabtrennung. Mit den folgenden Untersuchungen sollten Parameter und Abhängigkeiten ermittelt werden, um daraus geeignete Verfahrens- und Prozessparameter für den ersten Prozessschritt der Säurebehandlung im geplanten pontes pabuli – Verfahren mit Fokus auf die Schwermetalllösung abzuleiten.

Für die nachfolgenden Versuche wurde der folgende prinzipielle Versuchsablauf durchgeführt: In einem Becherglas wurden Wasser und Mineralsäure vorgelegt und gemischt, anschließend wurde dazu Klärschlammasche zugegeben. Die erzeugte Suspension wurde kontinuierlich gerührt, so dass sich kein Absatz ausbildete. Der pH-Wert, die Leitfähigkeit und die Temperatur wurden über die Versuchsdauer bestimmt.

Nach unterschiedlichen Reaktionszeiten wurde ein Teil der Suspension aus dem Rührgefäß entnommen. Mittels Zentrifuge erfolgte die Fest/Flüssigtrennung. Der Überstand wurde zusätzlich filtriert, um vorhandene geringe Schwebepartikel zu entfernen. Die so erhaltene Lösung (Eluat) wurde analytisch untersucht. Die mit der Zentrifuge abgetrennten (feuchte) Feststoffe wurde auf einen Filter gegeben, mit Wasser gewaschen, um anhaftende Lösung abzuspülen, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend das Gewicht bestimmt (=unlöslicher Rückstand).

Die Versuche und Untersuchungen wurden mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure in unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Im Ergebnis resultiert für jede Säure

- eine definierte Abhängigkeit der Lösezeit zu dem Anteil der gelösten Komponenten und
- eine definierte Abhängigkeit der Säurekonzentration zu den gelösten Komponenten.

Beispielhaft ist das am Beispiel Salzsäure bei den nachfolgenden Abbildungen grafisch dargestellt.

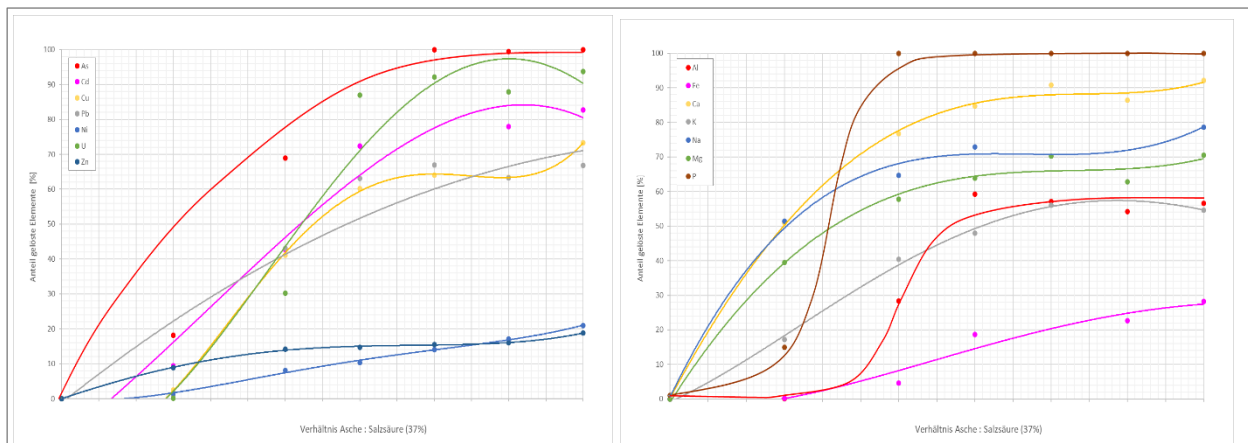


Abbildung 3: Gelöste Bestandteile in Abhängigkeit vom Asche: Salzsäure - Verhältnis

Folgende Aussagen lassen sich aus den Abbildung 3 ableiten:

- Bereits nach 10 Minuten Reaktionszeit ist die Löslichkeitsgrenze für die unterschiedlichen Komponenten unter den jeweiligen Versuchsbedingungen erreicht. Die Verlängerung der Reaktionszeit führt zu keinem signifikanten Anstieg der gelösten Komponenten. Im Gegenteil reduziert sich der gelöste Anteil für einzelne Komponenten. Dies steht vermutlich im kausalen Zusammenhang mit dem stetigen pH-Wert – Anstieg durch die noch fortlaufende Reaktion mit der Klärschlammasche.
- Mit steigender Säuremenge erhöht sich der Anteil an gelösten Haupt- und Nebenkomponten sowie an den gelösten Schwermetallen.

Aus den Ergebnissen resultiert für jede untersuchte Säure der detaillierte Zusammenhang und ermöglicht so eine zielgenaue Steuerung des Löseprozesses unter Abwägung wirtschaftlicher und verfahrenstechnischer Parameter wie folgt:

- Säure ist ein Kostenfaktor und sollte entsprechend möglichst niedrig dosiert werden.
- Höhere Säuremengen erschweren die Prozessführung. Zum einen ist die erzeugte Suspension bei der Weiterverarbeitung bei einem höheren (unverbrauchten) Säureanteil korrosiver gegenüber Anlagenteilen. Zum anderen löst eine größere Säuremenge einen höheren Anteil aus der Asche in das Prozesswasser, was anschließend die Kreislaufführung des Prozesswassers erschwert.

- Das Phosphat sollte zu mindestens 90 % gelöst werden. Dies erscheint notwendig, da davon ausgegangen wird, dass das unlösliche Phosphat zunächst tatsächlich gelöst werden muss, um anschließend in eine besser lösliche Phosphatphase umgewandelt zu werden (durch Ausfällung und/oder im Trocknungsschritt).
- Soll eine Schwermetallanreicherung erfolgen, muss ein möglichst hoher Anteil an den Schwermetallen Nickel, Blei, Arsen und Cadmium durch den Säureanteil gelöst werden. Nur in gelöster Form im Prozesswasser können die Schwermetalle anschließend aus dem Prozesswasser zumindest teilweise entfernt werden.

2.1.1.2 Untersuchung zur Löslichkeit mit Kreislaufführung

In diesem Versuchsabschnitt wurden die Grundmechanismen für die geplante Kreislaufführung untersucht. Geklärt werden sollten insbesondere zunächst

- der Einfluss der Rückführung des Prozesswassers auf den Löse- und Reaktionsprozess zur Umwandlung des Phosphates und auf das Löseverhalten der Schwermetalle,
- die sich einstellenden Prozesskreisläufe in Abhängigkeit von unterschiedlichen Verfahrensvarianten und
- die Qualität der resultierenden Phosphatumwandlung im Endprodukt.

Zur Ermittlung dieser Grundmechanismen wurde der Versuchsaufbau gemäß Abbildung 4 umgesetzt. Der Versuchsablauf entsprach folgendem Vorgehen:

- Für die Asche/Säure-Reaktion wird im ersten Prozessschritt eine fest definierte Menge an Prozesswasser/Wasser vorgelegt. Beim ersten Batch wird Wasser statt Prozesswasser verwendet. Dazu wird gemäß Rezeptur Säure gegeben. Diesem Gemisch wird Klärschlammasche in fest definierter Menge zugegeben und das Gemisch wird intensiv homogenisiert.
- Es wird eine Reaktionszeit von 15 Minuten eingehalten, wobei kontinuierlich gerührt wird. Nach 15 Minuten Reaktionszeit werden der pH-Wert, die Temperatur und die Leitfähigkeit ermittelt.
- Nach der Reaktionszeit wird die Suspension im Prozessschritt 2 der Fest/Flüssig-Trennung zugeführt. Im Labormaßstab erfolgt diese Fest/Flüssig-Trennung mittels Zentrifuge. Dabei wird ein Teil der flüssigen Phase (Prozesswasser) abgetrennt und gewonnen.
- Das abgetrennte Prozesswasser wird beprobt zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung und anschließend Prozessschritt 1 für den nächsten Batch zugeführt. Der bei der Fest/Flüssig-Trennung ebenfalls separierte feuchte Feststoff wird getrocknet und analysiert. An diesem Feststoff wird der lösliche Phosphatanteil bestimmt.
- Das Abtrennen des Prozesswassers im Labormaßstab mit Zentrifuge ist nur eine Behelfsmaßnahme, da Filterpressen oder Vakuumbandtrockner in dieser Größenordnung nicht verfügbar sind. Die abgetrennte Menge an Wasser ist deshalb nur orientierend zu bewerten. Zudem schwankt diese Menge, da die Versuche hier zunächst Batchweise durchgeführt wurden.

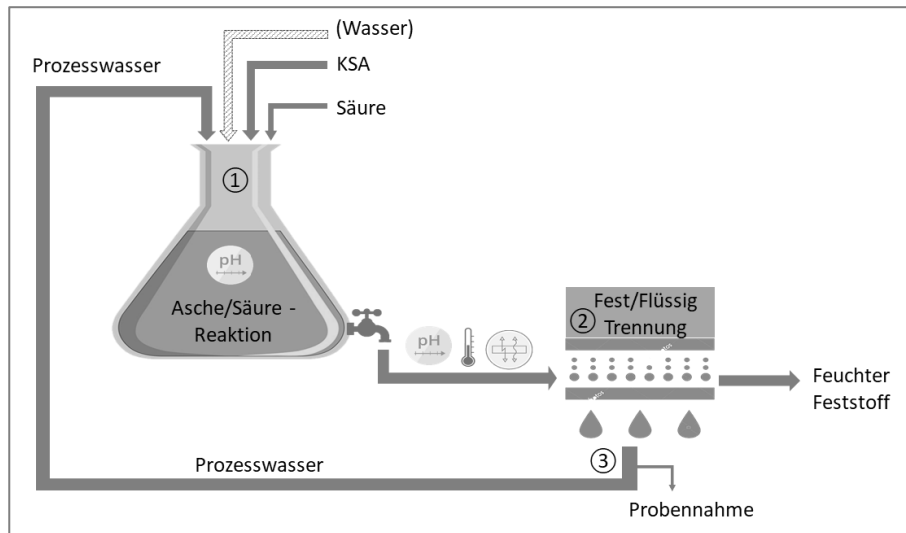


Abbildung 4: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Prozesskreisläufe

Dies wurde erneut mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Salzsäure durchgeführt. Beispielhaft zeigt die folgende Abbildung 5 die Veränderung der gelösten Bestandteile im Prozesswasser in Abhängigkeit von der Zyklenanzahl:

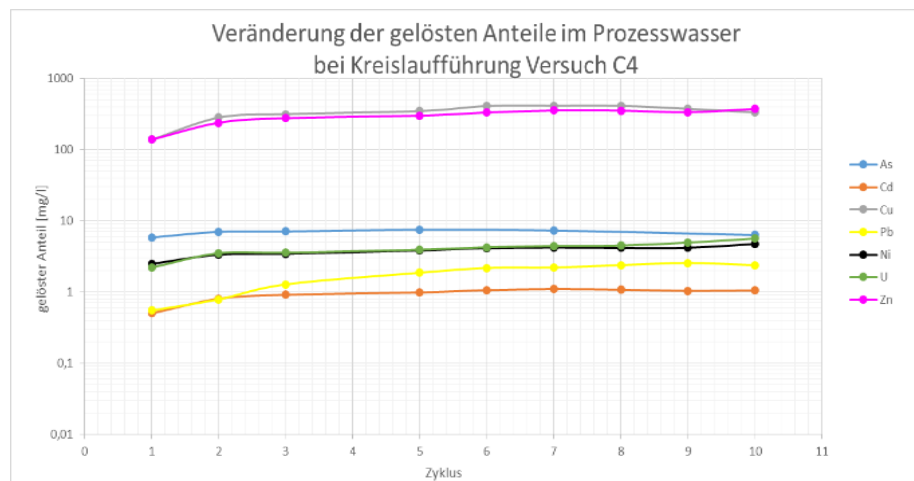


Abbildung 5: Veränderung der Schwermetallkonzentration bei Kreislaufführung des Prozesswassers

Der Abbildung 5 ist zu entnehmen, dass die gelösten Bestandteile, hier beispielhaft dargestellt für ausgewählte Schwermetalle, bei den ersten Zyklen zunächst ansteigen, erreichen jedoch bereits nach wenigen Zyklen einen Gleichgewichtszustand. In diesem Gleichgewichtszustand werden so viele gelöste Bestandteile durch die am Feststoff anhaftende Flüssigkeit ausgetragen, wie durch die Asche/Säure-Reaktion nachgelöst werden.

Aus den Versuchen ergeben sich für alle untersuchten Säuren in der Trendaussage vergleichbare Ergebnisse. Ein Unterschied ergibt sich im Absolutwert der Konzentration, da unterschiedliche Säuren unterschiedlich stark die verschiedenen Phasen lösen.

Neben der Veränderung der Konzentration der gelösten Bestandteile wurde bei diesen Versuchen auch analysiert, inwieweit sich diese Art der Kreislaufführung auf die gewünschte Erhöhung der Löslichkeit auswirkt. In den stationären Versuchen in Abschnitt oben konnte bereits nachgewiesen werden, dass durch Einwirken der Mineralsäuren die Löslichkeit erhöht wird und welche Mengen an Säure dazu im Verhältnis zu den Aschen erforderlich ist. Die Erkenntnis aus diesen Vorversuchen war die Basis für die

Kreislaufversuche hier. Geklärt werden musste nun, ob die Kreislaufführung das Löse- und Umwandlungsverhalten des Phosphates beeinflusst.

Ermittelt wurde dazu der Gesamtphosphatgehalt des abgetrennten und getrockneten Feststoffs aus der Fest/Flüssig-Trennung. Zudem wurden der ammonium-citratlösliche und wasserlösliche Anteil bestimmt und auf diese Bezugsbasis bezogen. Die folgende Abbildung zeigt exemplarisch den ermittelten Versuchsverlauf bei durchgeführten Kreislaufversuchen:

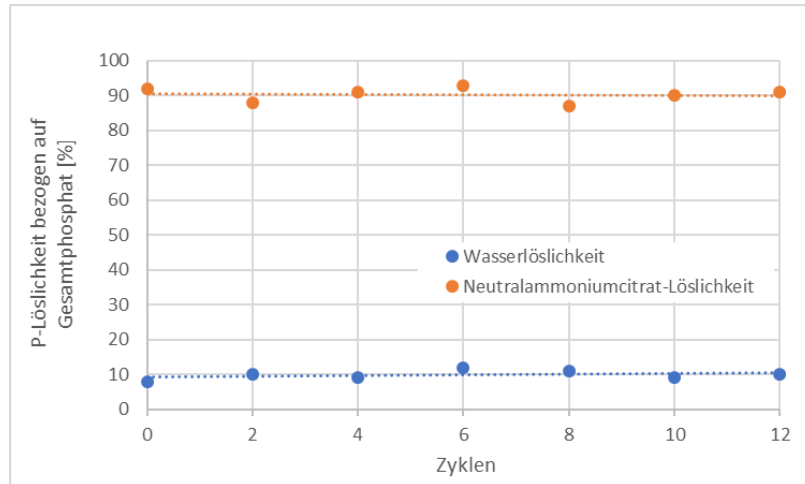


Abbildung 6: Phosphatlöslichkeit nach Kreislaufführung

Folgende Aussagen resultieren aus diesen Untersuchungen:

- Die Phosphatlöslichkeit des abgetrennten Feststoffs wurde deutlich gegenüber der Ausgangsasche erhöht. Die Erhöhung der Ammoniumcitratlöslichkeit entspricht dabei weitgehend den stationären Versuchen aus den oben dargestellten Versuchen ohne Kreislaufführung.

Damit bestätigt sich, dass die resultierende Ergebnis- und Parametermatrix aus den Löseversuchen ohne Kreislaufführung als eine brauchbare Basis für die Ableitung von Verfahrensparametern und die Anpassung der Prozessführung auf Ascheschwankungen oder verschiedene Aschetypen als schneller Vortest ist.

- Auch zeigen die Versuche, dass bei geeigneter Prozessführung die Ammoniumcitratlöslichkeit über die Zyklen weitgehend stabil bleibt, was stimmig mit den Ergebnissen aus der Untersuchung zur Konzentrationsänderung gemäß Abbildung 5 ist. Nach kurzer Einlaufphase mit der Einstellung der Kreisläufe resultiert ein relativ stabiler Löseprozess.
- Die Wasserlöslichkeit bleibt nahezu unverändert. Auch dies entspricht den Voruntersuchungen und den hier gewählten Parametern. Eine signifikante Erhöhung der Wasserlöslichkeit könnte dementsprechend erreicht werden, wenn die Reaktionszeit deutlich verlängert wird. 15 Minuten Reaktionszeit sind hier zu gering. (Aus jetzigem Kenntnisstand ist jedoch die Erhöhung der Wasserlöslichkeit für die Düngewirkung nicht zwingend erforderlich).

Mit diesen Versuchen konnte der laborative Nachweis erbracht werden, dass bei Kreislaufführung des Prozesswassers ein umweltrelevanter Anteil von Schwermetallen aus der Asche mit diesem Verfahren herausgelöst und in das Prozesswasser überführt werden kann und dabei die Phosphatumwandlung ebenfalls mindestens so erfolgt, dass die behandelte Asche (feuchter Feststoff) mindestens 80 % Neutral-ammoniumcitratlöslich ist. Dadurch konnte Meilenstein 1 erfüllt werden.

2.1.2 Orientierende Vorversuche und Evaluierung verschiedener Verfahren zur Schwermetall-reduzierung

Aus dem Stand der Technik sind eine Vielzahl von unterschiedlichen Methoden zur Abtrennung von Schwermetallen aus Prozess(ab)wässern bekannt. Die folgenden Methoden wurden in einem ersten Evaluierungsprozess einschließlich erster orientierender Vorversuche hinsichtlich der Anwendbarkeit auf das pontes pabuli – Verfahren geprüft und bewertet:

- selektive Fällung als Hydroxide und/oder Sulfide
- elektrochemische Verfahren
- Zementation (Metallpulver als Opfermetall)
- Solventextraktion
- Ionentauscher

Geprüft und bewertet wurde neben der Abtrennwirkung in Modelllösungen des pontes pabuli – Verfahrens die technische Umsetzbarkeit einschließlich Handling im Zusammenhang mit dem P-Recycling und es erfolgte eine erste wirtschaftliche Vorbewertung. Aus diesem ersten Evaluierungsprozess resultieren die folgenden Abtrennverfahren, die für das pontes pabuli – Verfahren unter den Aspekten oben als besonders vielversprechend eingestuft wurden:

- selektive pH-Fällung
- selektive Sulfid-Fällung
- Zementation (Metallpulver als Opfermetall)

In weiterführenden statischen Vorversuchen wurde geprüft, inwieweit sich diese Verfahren für das pontes pabuli – Verfahren tatsächlich auch für unterschiedliche Aufschlussysteme (unterschiedliche Säuren, unterschiedliche Rezepturen etc.) eignen. Konnte in diesen Vorversuchen eine prinzipielle Eignung festgestellt werden, wurde versucht, eine geeignete Trennungszugang bei Kreislaufführung des Prozesswassers zu entwickeln, die einen möglichst hohen Schwermetallgehalt abtrennt, prozesstechnisch realisierbar ist und den Wirtschaftlichkeitsaspekt berücksichtigt. Die Ergebnisse dieser weiterführenden Vorversuche und zur Entwicklung der Trennprozeduren werden im Folgenden zusammenfassend und beispielhaft dargestellt.

2.1.3 Untersuchungen zur selektiven pH-Fällung

2.1.3.1 Literaturschau zur Abhängigkeit gelöster Komponenten vom pH-Wert

Die Löslichkeit von Komponenten hängt in der Regel sehr stark von dem pH-Wert ab. So ist die max. Löslichkeit von Schwermetallen bei niedrigen pH-Werten in der Regel hoch. Steigt der pH-Wert an, sinkt die Löslichkeit ab einen elementspezifischen pH-Wert rapide ab. Dies ist in der Regel mit der Ausbildung unlöslicher Schwermetall-Hydroxide verbunden. Bei manchen Schwermetallen steigt bei hohen pH-Werten die Löslichkeit wieder stark an, da hier dann die Stabilitätsbereiche der Schwermetall-Hydroxide verlassen werden. Siehe dazu nebenstehende Abbildung 7.

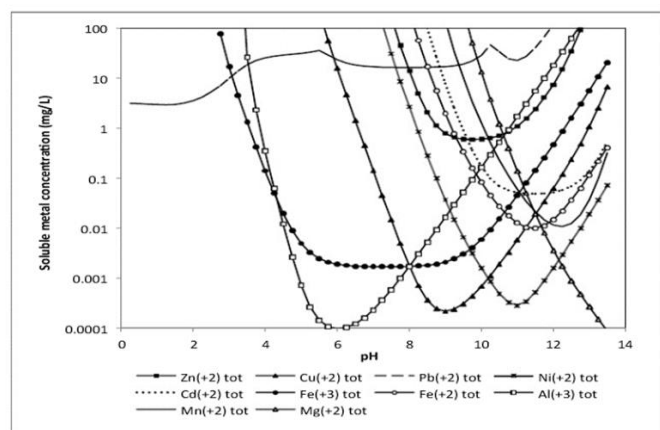


Abbildung 7: Fällungsverhalten unterschiedlicher Schwermetalle in Abhängigkeit vom pH-Wert [1]

Im pontes pabuli – Verfahren erfolgt der Aufschluss der Aschen durch eine Säurebehandlung im stark sauren Bereich. In diesem Bereich werden einige Schwermetalle gelöst. Wird nun der pH-Wert erhöht, können die Schwermetalle als Hydroxide ausgefällt werden.

Problematisch ist jedoch, dass durch den Säureaufschluss auch das Phosphat nahezu vollständig gelöst wird. Auch Phosphat zeigt ein ähnliches Verhalten wie Schwermetalle, dass bei steigendem pH-Wert sich unlösliche Phosphatphasen bilden. Die Art der sich bildenden Phosphatphasen und damit der Fällungsbereich hängt hier dabei sehr stark davon ab, welche ebenfalls gelösten Kationen vorhanden sind. So fallen Al- und Fe-Phosphate bereits typischerweise ab pH-Wert 2 aus und Ca-Phosphate erst ab 3 und höher.

Es galt zu klären, ob eine selektive Fällung von relevanten Schwermetallen getrennt vom Phosphat an der Modellasche erfolgen kann. In der Literatur werden dazu Möglichkeiten wie folgt beschrieben.

Die Studie [1] untersuchte hierzu bereits den pH-Wert-Einfluss auf die gelösten Bestandteile einer sauren Aufschlusslösung aus Klärschlammasche mit unterschiedlichen Säuren. Die folgende Abbildung zeigt zusammenfassend die resultierenden Ergebnisse:

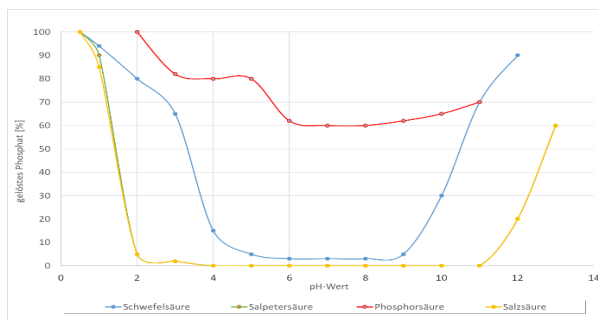


Abbildung 8: Löslichkeitsverhalten von Phosphat in sauren Aufschlusslösungen unterschiedlicher Säuren

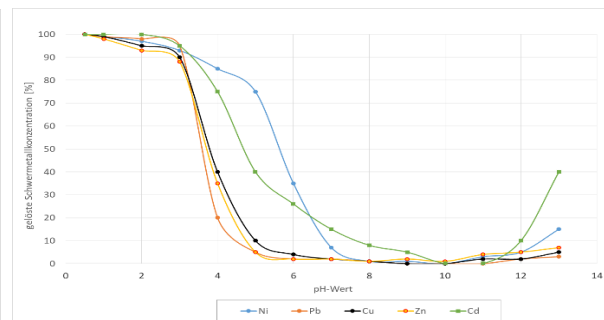


Abbildung 9: pH-Wert-Abhängigkeit der Schwermetallkonzentration im Eluat

Aus Abbildung 8 und Abbildung 9 ist abzuleiten:

- Bei salpeter- und salzsauren Aufschlusslösungen ist eine selektive Fällung von Phosphat bis pH-Wert 2 und im Anschluss daran die Fällung der Schwermetalle bis pH-Wert 7 möglich.
- Bei Verwendung von Schwefelsäure erscheint eine selektive Trennung zwischen Phosphat und Schwermetallen kaum noch technisch möglich, da hier das Phosphat erst bei pH-Werten bis 5 quantitativ ausfällt. Mit Phosphorsäure ist nach den Untersuchungen eine pH-Wert-Fällung ausgeschlossen.

Ursache für das ermittelte unterschiedliche Fällungsverhalten von salz- und salpetersauren Aufschlusslösungen im Vergleich zu schwefelsauren Lösungen könnten die mitgelösten Begleitelemente sein, die letztlich für eine Fällungsreaktion zur Verfügung stehen. Wie aus der folgenden Abbildung ersichtlich fallen von niedrigen zu höheren pH-Werten zunächst Eisen-Phosphate, anschließend Aluminium-Phosphate und letztlich Calcium-Phosphate aus.

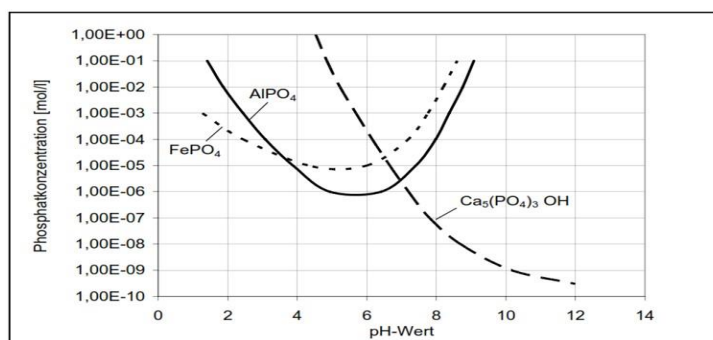


Abbildung 10: Löslichkeit von unterschiedlichen Phosphatphasen in Abhängigkeit vom pH-Wert [2]

Möglicherweise wurde in den Versuchen von [1] bei salz- und salpetersauren Aufschlusslösungen auch ausreichende Mengen an Eisen bzw. Aluminium in Lösung gebracht, die entsprechend bei niedrigeren pH-Werten ausfallen. Als Resultat steht die nahezu vollständige Fällung des Phosphors bei pH-Wert bis ca. 2 bei Salzsäure und ca. 5 bei Schwefelsäure.

In einer anderen Studie ([3] - Entwicklung des Pasch-Verfahrens) wird das Fällungsverhalten von Phosphat durch die Zugabe von Calciumcarbonat gemäß der nachfolgenden Abbildung beschrieben.

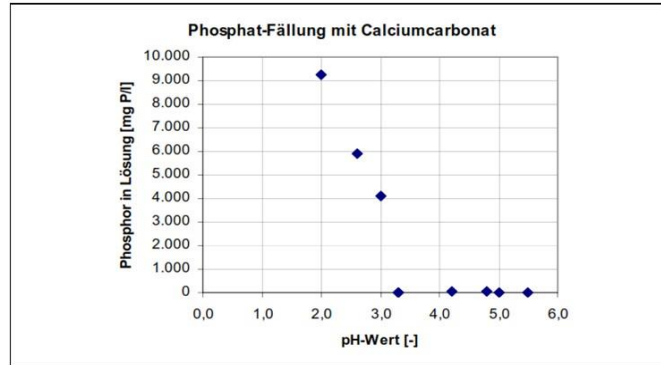


Abbildung 11: pH-Wertabhängigkeit der Phosphatfällung mit Calciumcarbonat [3]

Aus den [1], [2] und [3] ist zusammenfassend abzuleiten, dass der Fällungsbereich des pH-Wertes wahrscheinlich von den ebenfalls in Lösung vorliegenden Elementen Al, Fe und Ca maßgeblich beeinflusst wird.

- ➔ Dies bietet gegebenenfalls für das pontes pabuli – Verfahren die Möglichkeit, durch eine zusätzliche Zugabe dieser gelösten Elemente zur Aufschlusslösung eine Fällung des Phosphates bei pH-Werten bis ca. 2 zu erreichen.
- ➔ Dies würde eine technisch realisierbare Basis für eine anschließende Schwermetallabtrennung darstellen. Allerdings muss dabei geprüft werden, inwieweit die gebildeten Al-, Fe- bzw. Ca-Phosphate tatsächlich pflanzenverfügbar sind.

In dem Dokument [4] wird im Grunde das SEPHOS-Verfahren beschrieben, wobei die dargestellten Ergebnisse im Grunde die Aussagen oben bestätigen. In [4] wird zunächst das Auslaugungsverhalten unterschiedlicher Aschen mit unterschiedlich konzentrierten HCl-Lösungen (Verhältnis Feststoff zu Lösung 1:10) untersucht. Im zweiten Teil der Untersuchungen wurde die Möglichkeit einer sequenziellen Fällung ermittelt. Dazu wurde zunächst die Asche mit 1 mol/l Schwefelsäure (pH-Wert 1,5) behandelt. Anschließend wurde NaOH zudosiert und die Veränderung der Elementkonzentration im Eluat ermittelt.

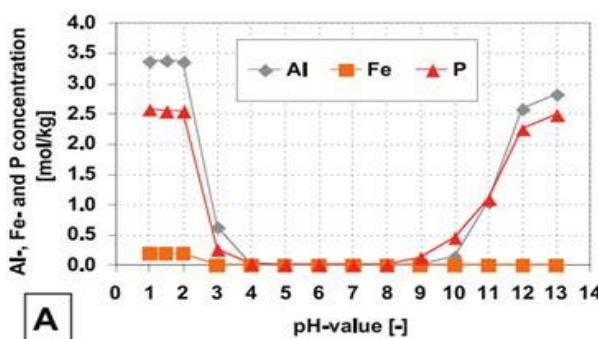


Abbildung 12: pH-Wertabhängigkeit von Al, Fe und P [4]

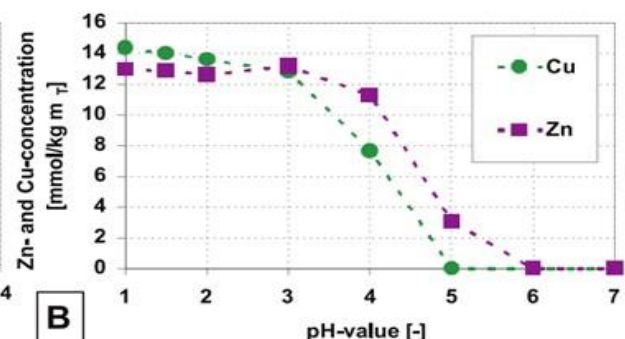


Abbildung 13: pH-Wertabhängigkeit von Cu und Zn [4]

Als Zusammenfassung steht auch aus [4], dass Phosphat durch Einstellen eines pH-Wertes von ca. 3 von den Schwermetallen Kupfer und Zink sequenziell nahezu vollständig abgetrennt werden kann.

2.1.3.2 Experimentelle Untersuchungen zur Abhängigkeit gelöster Komponenten vom pH-Wert

Zur experimentellen Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes auf die Konzentration der gelösten Bestandteile in der Aufschlusslösung wurden die folgenden Versuche durchgeführt:

- Zunächst wurde eine Aufschlusslösung aus Wasser, Asche und Säure erzeugt. Als Säure kamen erneut Salpeter-, Schwefel-, Salz- und Phosphorsäure zum Einsatz.
- Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten zwischen Asche und Säure wurde der pH-Wert bestimmt.
- Anschließend erfolgte die stufenweise Erhöhung des pH-Werts mit einer Base. Als Base wurden entweder KOH-Lösung oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Feststoff zugegeben. Nach der Einstellung der pH-Wertstufen wurde zunächst 15 Minuten Verweilzeit eingehalten, um eine Stabilisierung des Systems zu erreichen. Anschließend erfolgten die pH-Wertmessung für diese Stufe und die Probenahme.

Die nachfolgenden Abbildung 14 und Abbildung 15 zeigen beispielhaft die resultierenden Versuchsergebnisse aus diesen Untersuchungen am Beispiel Salzsäure.

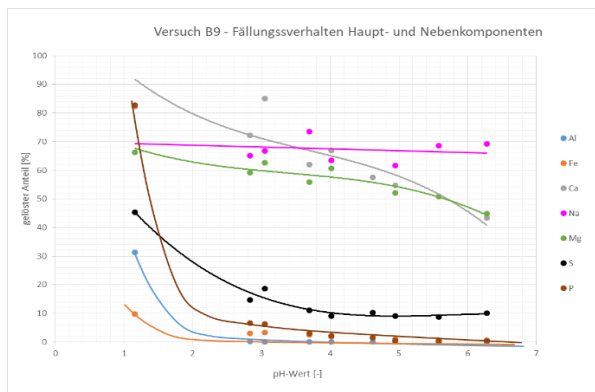


Abbildung 14: pH-Wertabhängigkeit der Haupt- und NebenkompONENTEN aus salzsaurer Aufschlusslösung (Versuch B9)

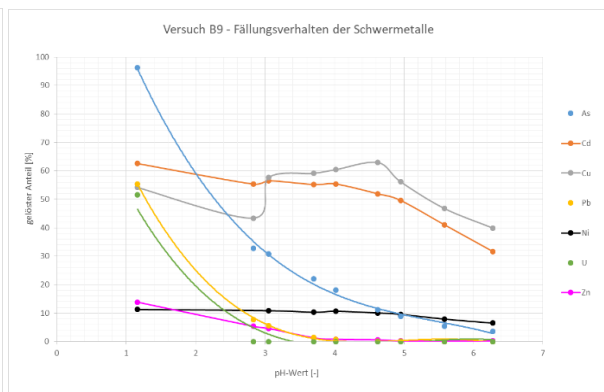


Abbildung 15: pH-Wertabhängigkeit der Schwermetalle aus salzsaurer Aufschlusslösung (Versuch B9)

Folgende Aussagen lassen sich aus den Abbildung 14 und Abbildung 15 ableiten:

- Das Phosphat ist aus der Asche bei pH-Wert kleiner 1,8 weitgehend vollständig gelöst. Erhöht sich der pH-Wert über 1,8 fällt Phosphat schlagartig nahezu vollständig aus. Das Phosphat fällt simultan mit Aluminium und Eisen aus. Entsprechend bildet sich Al-Fe- (Hydroxyd)-Phosphate.
- Bei Verwendung von Schwefelsäure ist Calcium auch bereits bei sehr niedrigen pH-Werten nahezu vollständig als Gips ausgefällt und steht nicht zur Ca-Phosphatbildung zur Verfügung.
- Die gelösten Alkali- und Erdalkalikomponenten bleiben im pH-Wert-Bereich 1-5 nahezu unabhängig vom pH-Wert in Lösung.
- Die Schwermetalle liegen anteilig gelöst in Abhängigkeit der verwendeten Säure vor. Durch pH-Wert-Erhöhung fallen die Schwermetalle bereits beginnend ab pH-Wert 1 aus.

Dies erscheint zunächst ungewöhnlich, da Schwermetalle als Hydroxide normalerweise erst bei pH-Werten oberhalb 3 bzw. 4 im signifikanten Umfang ausfallen. Dies steht jedoch wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Fällung des Phosphates, wobei durch die Phosphatfällung die Schwermetalle anteilig mitgefällt werden. Möglicherweise könnte dies durch eine langsamere pH-Wert-Steigerung bzw. durch eine höhere Verdünnung der Suspension minimiert werden.

2.1.3.3 Möglichkeiten zur selektiven Abtrennung von Schwermetallen mittels pH-Wert-Veränderung

Wie in den Untersuchungen oben gezeigt wurde, erfolgt die Ausfällung unterschiedlicher Elemente in unterschiedlichen pH-Wertbereichen. Grundsätzlich ergibt sich daraus die Überlegung, inwieweit eine selektive Abtrennung der Schwermetalle möglich ist. Dabei muss es gelingen, die Schwermetalle möglichst selektiv in einem definierten pH-Wert-Bereich separat von den Nährstoffkomponenten zu fällen. Aus den Versuchen oben ergeben sich hierzu die folgenden Möglichkeiten zur selektiven Elementabtrennung für die unterschiedlichen eingesetzten Säuren, beispielhaft dargestellt in Abbildung 16 für die Schwermetalle Arsen und Cadmium im System mit Salzsäure.

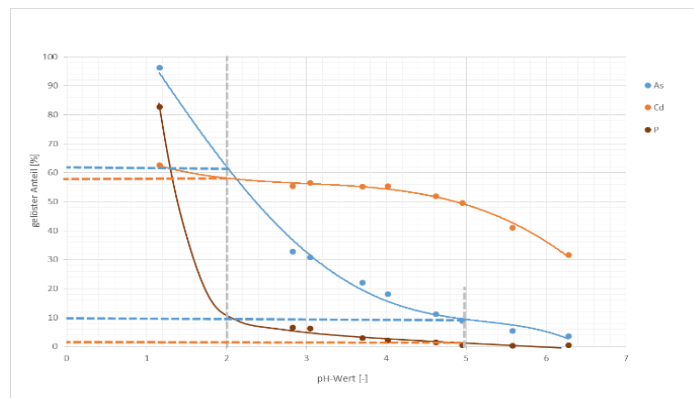


Abbildung 16: Selektive Abtrennung von Schwermetallen im System Salzsäure/KOH

Eine teilweise Abtrennung der Schwermetalle von den Nährstoffkomponenten, insbesondere separat vom Phosphat, ist demnach grundsätzlich über selektive pH-Wert Abstufung möglich.

- Phosphat fällt weitgehend bis pH-Wert 1,9/2,0 aus, wobei die Schwermetalle Cadmium und Arsen zum größten Teil weiterhin gelöst vorliegen.
- Bei anschließender pH-Wert-Erhöhung auf 5 fallen Arsen und Cadmium quantitativ aus und können als Niederschlag vom Prozesswasser getrennt werden. Durch Hydroxidfällung bis pH-Wert 5 könnten folgende Abreicherungsraten abgeleitet aus den Untersuchungen erreicht werden:

	System Salpetersäure/KOH	System Schwefelsäure/KOH	System Salzsäure/KOH
Arsen	- 30 %	- 50 %	-50 %
Cadmium	- 46 %	- 72 %	- 55 %

Tabelle 1: Ermittelte Abreicherungsraten durch selektive pH-Wertfällung

- Arsen fällt bis pH-Wert 5 nicht vollständig aus. Insbesondere in schwefelsauren Lösungen ist noch ein Anteil von ca. 25 % gelöst vorliegend. Eine weitere Abtrennung kann erreicht werden, wenn der pH-Wert weiter erhöht wird.

Für das pontes pabuli – Verfahren ergibt sich daraus die folgende Möglichkeit:

- Im ersten Prozessschritt werden durch die Asche/Säure-Reaktion Phosphat weitgehend und Schwermetalle anteilig gelöst.
- Nach der Reaktionszeit wird der pH-Wert zwischen 1,9 und 2,0 eingestellt, wodurch Phosphat weitgehend ausfällt und die Schwermetalle weiterhin gelöst bleiben.

Zur pH-Wert-Einstellung eignen sich grundsätzlich alle Basen und Laugen. Sinnvoll erscheint momentan insbesondere der Einsatz von KOH, da Kaliumhydroxid in ausreichenden Mengen

technisch verfügbar ist und Kalium (anders NaOH) eine wertvolle Nährstoffkomponente ist. Möglicherweise ist auch die Verwendung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vorteilhaft. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist verhältnismäßig billig und kann als Feststoff zudosiert werden.

- Jetzt erfolgt die Fest/Flüssig-Trennung. Dabei werden der ungelöste Ascheanteil sowie das ausgefällte Phosphat als feuchter Feststoff abgetrennt. Die abgetrennte flüssige Phase (Prozesswasser) enthält die gelösten Schwermetalle.
- Der pH-Wert im Prozesswasser wird auf 5 oder höher eingestellt. Dadurch fallen die Schwermetalle als Hydroxide aus dem Prozesswasser aus und können abgefiltert/abgetrennt werden. Das gereinigte Prozesswasser geht zurück zur Asche/Säurereaktion.

2.1.4 Schwermetallabtrennung durch Sulfidfällung

2.1.4.1 Literaturschau zur Sulfidfällung

Sulfidfällung ist ein häufig eingesetztes Verfahren zur Abtrennung von Schwermetallen. Dabei werden sulfidische Additive zugegeben, die mit den gelösten Schwermetallen schwerlösliche Sulfide bilden. Der daraus resultierende Niederschlag kann entsprechend abgetrennt werden.

Vorteil der Sulfidfällung ist häufig, dass die Löslichkeitsgrenzen der Schwermetallsulfide niedriger sind als die der Hydroxide. Als Nachteil kann resultieren, dass sich H_2S – Gase bilden und diese gereinigt werden müssen.

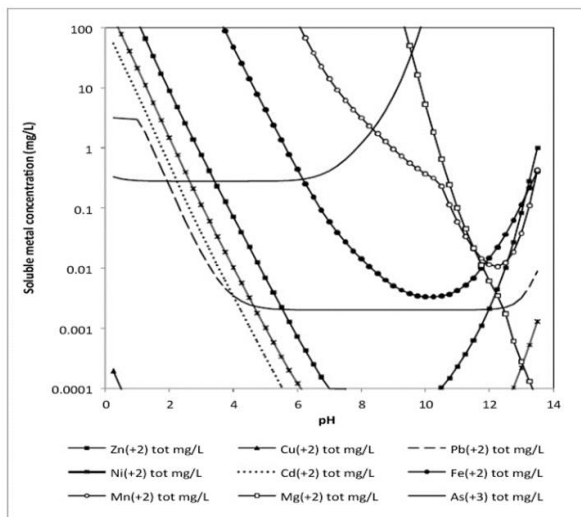


Abbildung 17: Sulfidfällung unterschiedlicher Schwermetalle in Abhängigkeit vom pH-Wert [5]

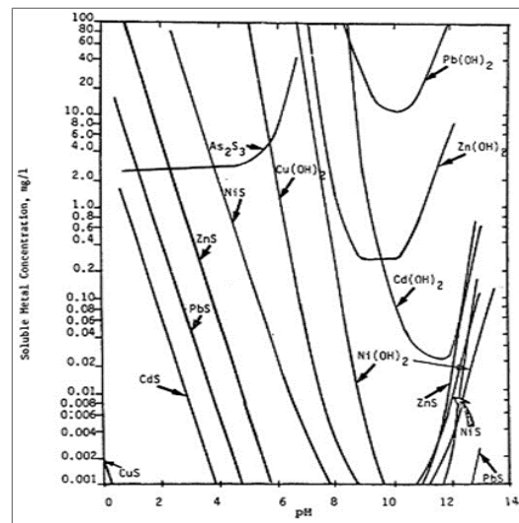


Abbildung 18: Vergleich Sulfid- und Hydroxidfällung [6]

Ein möglicher großer Vorteil der Sulfidfällung im pontes pabuli – Verfahren könnte sein, dass eine Fällung der Schwermetalle bereits bei verhältnismäßig niedrigen pH-Werten möglich ist.

2.1.4.2 Experimentelle Untersuchungen zur Sulfidfällung

Folgender Versuchsablauf wurde jeweils umgesetzt:

- Für die Versuche wurde jeweils zunächst eine Suspension aus der Asche, Wasser und der entsprechenden Mineralsäure (wiederum mit den Säuren Salpeter-, Schwefel, Salz- und Phosphorsäure) erzeugt und 30 Minuten Reaktionszeit eingehalten. Dies erfolgte auf Basis der Erfahrungen aus den Löseversuchen in Abschnitt 2.1.3.3.

- Anschließend erfolgte die Fest-Flüssigtrennung der erzeugten Suspension. Die Konzentration der relevanten Schwermetalle wurde in dem so gewonnenen Eluat (Lösung) ermittelt (→ Ausgangskonzentration).
- Dem Eluat (Lösung) wurde Na_2S als Fällungssulfid zugegeben. Je nach Versuchspunkt wurden die Menge an Sulfid und die Reaktionszeit variiert. Anschließend wurde eine Reaktionszeit zwischen Lösung und Metallpulver von 60 Minuten eingehalten, danach die feste von der flüssigen Phase getrennt.
- In der abgetrennten Lösung wurden erneut die Konzentrationen der relevanten Schwermetalle bestimmt und mit der Ausgangskonzentration in Bezug gesetzt.

In der folgenden Abbildung 19 sind die Ergebnisse der Fällungsversuche beispielhaft für eine Versuchsserie dargestellt, bei denen zu einer Aufschlusslösung (Asche + Wasser + Säure) unterschiedliche Mengen an Na_2S zugegeben wurden. Der pH-Wert wurde hierbei zunächst mit 1,5 gewählt, weil in diesem Bereich erfahrungsgemäß das Phosphat noch nicht ausfällt, eine Sulfidfällung jedoch bereits erfolgen kann. Ziel der Versuche war es, eine vom Phosphat selektive Fällung der Schwermetalle zu erreichen. Dargestellt ist jeweils die Veränderung der Schwermetallkonzentration in Bezug auf die Ausgangslösung (Abgetrenntes Filtrat aus der Fest/Flüssig-Trennung) für die jeweils eingesetzten Mengen an Na_2S .

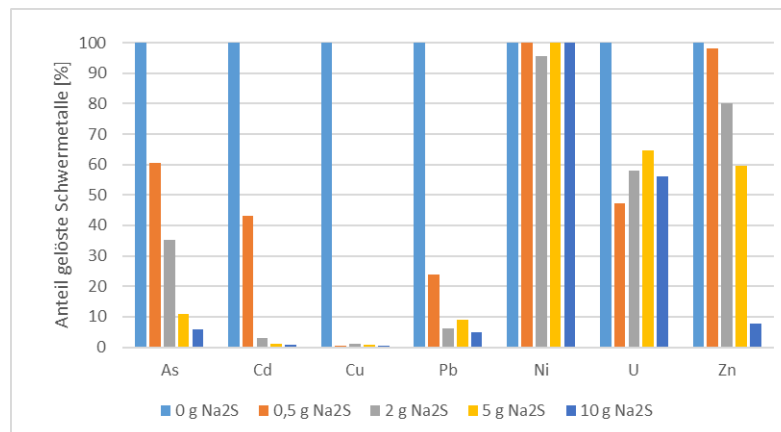


Abbildung 19: Beispiel Sulfidfällung aus Aufschlusslösung

Der Abbildung 19 ist beispielhaft zu entnehmen, dass die Schwermetalle entsprechend der zugeführten Menge an Na_2S gefällt werden.

Arsen, Cadmium, Kupfer und Blei können durch Sulfidfällung in allen Säuresystemen gut getrennt vom Phosphat gefällt werden. Bei Uran und Zink ist eine Abtrennung in Abhängigkeit vom Säuresystem möglich. Die Schwermetallabtrennung durch Sulfidfällung setzt jedoch voraus, dass die Schwermetalle gelöst vorliegen. Der Anteil gelöster Schwermetalle ist dabei abhängig von der Art und Stärke der Säure.

Zusammenfassend aus diesem Arbeitsabschnitt kann festgestellt werden, dass auch mittels Sulfidfällung eine teilweise Abtrennung der Schwermetalle von den Nährstoffkomponenten, insbesondere separat vom Phosphat, grundsätzlich möglich ist.

Für das pontes pabuli – Verfahren ergibt sich daraus die folgende Möglichkeit:

- Im ersten Prozessschritt werden durch die Asche/Säure-Reaktion Phosphat weitgehend und Schwermetalle anteilig gelöst.
- Nach der Reaktionszeit wird der pH-Wert auf kleiner 2 eingestellt bzw. konstant gehalten, wodurch Phosphat und die Schwermetalle weiterhin gelöst bleiben.

- Jetzt erfolgt die Fest/Flüssig-Trennung. Dabei wird der ungelöste Ascheanteil als feuchter Feststoff abgetrennt. Die abgetrennte flüssige Phase (Prozesswasser) enthält die gelösten Schwermetalle.
- Dem abgetrennten Prozesswasser wird Na_2S zugegeben. Dadurch fallen die Schwermetalle als Sulfide aus dem Prozesswasser aus und können abgefiltert/abgetrennt werden. Das gereinigte Prozesswasser geht zurück zur Asche/Säurereaktion.

2.1.5 Schwermetallabtrennung durch Zementation (Metallpulver als Opfermetall)

2.1.5.1 Literaturschau zur Zementation

Zementation ist eine elektrochemische Fällung eines Metalls durch ein elektropositiveres anderes Metall, gehört zu den am längsten bekannten hydrometallurgischen Verfahren und wird seit Jahrhunderten in der Hydrometallurgie zur Reinigung von Leaching-Lösungen und zur Reinigung von Prozessabwässern verwendet. Auch bei der Gewinnung von Cadmium, Indium, Germanium, Thallium oder Rhenium wird die Zementation angewandt. Aktuell diskutiert wird der Einsatz der Zinkzementation zur Entfernung von Arsen und Quecksilber aus Trink- und anfallenden Prozesswässern.

Bei dem elektrochemischen Prozess der Zementation werden an bestimmten Stellen der Metalloberfläche unter Zurücklassung von Elektronen Metallionen (Kationen) gebildet, wobei an anderen Stellen in Elektrolyten die enthaltene Spezies durch Aufnahme von Elektronen reduziert werden. Entsprechend sind an der Metalloberfläche anodische und kathodische Bereiche gleichzeitig wirksam. Durch die elektronenleitende Metallphase werden diese Bereiche kurzgeschlossen, weshalb die Zementation auch als die Summe vieler, einzelner Elektrodenreaktionen betrachtet werden kann, die an einer Vielzahl kleiner, lokaler anodischer und kathodischer Einheiten auf der Metalloberfläche ablaufen [7].

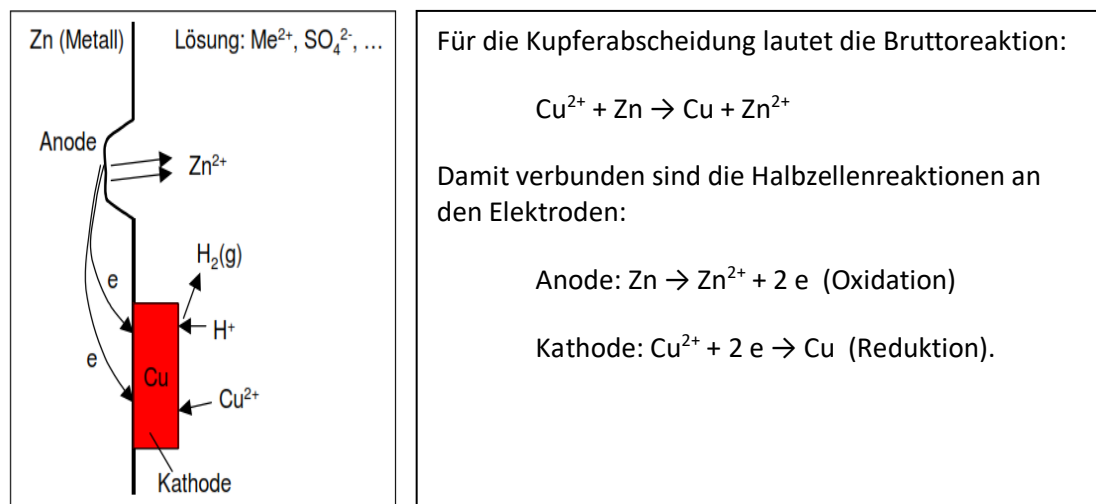


Abbildung 20: Reaktionen an der Phasengrenze $\text{Zn}(\text{s})/\text{Lösung}(\text{l})$ und $\text{Zementat}(\text{s})/\text{Lösung}(\text{l})$ bei der Zementation von Schwermetallen aus ZnSO_4 -Lösungen mit Zinkstaub am Beispiel von Cu^{2+} als abzuscheidendes Metall [7]

Aus der Literatur sind zahlreiche Untersuchungen bekannt, die aus unterschiedlichsten schwermetallhaltigen Abwasserlösungen die Schwermetalle durch Zementation abtrennen. Beispiele dafür sind:

- [7] untersucht die Abtrennung von unterschiedlichen Schwermetallen aus ZnSO_4 -Lösungen, die durch Laugung zinkhaltiger Materialien mit Schwefelsäure entstehen und entsprechend mit

Schwermetallen verunreinigt sind. Durch die Zementation sollen dabei die Schwermetalle, die edler sind als Zink, wie z. B. Blei, Cadmium, Cobalt, Kupfer und Nickel, mit Zinkstaub abgeschieden werden. Dies gelingt bei diesen Experimenten sehr gut. Die folgende Abbildung zeigt dies beispielhaft für eine Versuchslösung:

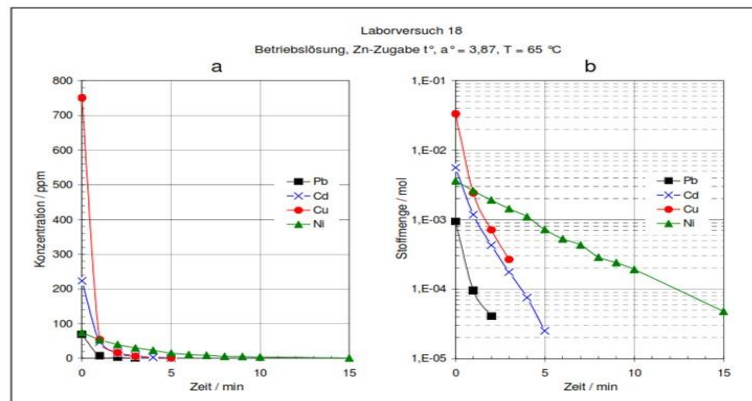


Abbildung 21: Zeitlicher Verlauf der Zementation von Pb, Cd, Cu und Ni bei einem Laborversuch mit Betriebslösung bei Zugabe von Zinkstaub am Anfang [8]

- [8] untersuchte die Zementation von Kupfer durch Zink-Metall (Zugabe als Granulat und als Staub) in schwefelsauren Aufschlusslösungen bei pH-Wert von 3. Die folgenden Abbildungen zeigen die Effektivität der Abtrennung.

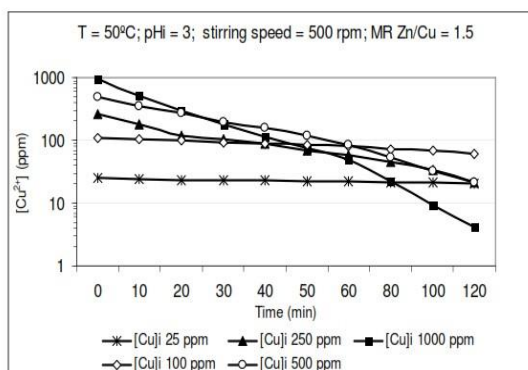


Abbildung 22: Ergebnisse für Zink-Granulat [8]

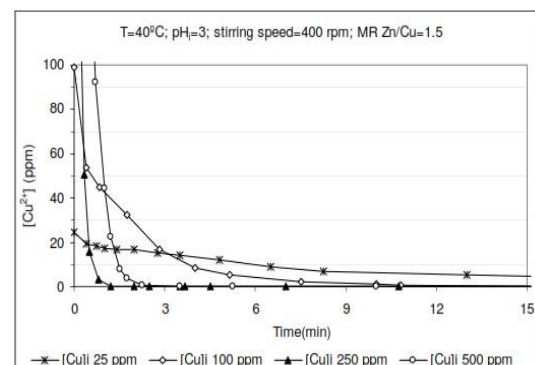


Abbildung 23: Ergebnisse für Zink-Staub [8]

Auch in den getesteten realen Prozesslösungen, welche neben Kupfer auch Fe- und Zn-Ionen enthielt, war die Abtrennung sehr effektiv. Zudem konnte auch Eisen entfernt werden.

- [9] beschreibt Untersuchungen zur Zementation von Kupfer mit Eisen aus Chlorierungslösungen bei pH-Wert 1,5. Unter den besten Bedingungen wurden mehr als 98 % des Kupfers aus diesen Lösungen abgetrennt.
- [10] setzten zur Zementation Eisenpulver als Abprodukt aus dem Lichtbogenprozess bei der Eisenherstellung ein. Untersucht wurde die Reinigungswirkung von Blei und Cadmium aus H_2SO_4 - und HCl -Lösungen, die daneben Eisen und Zink enthält. Unter optimierten Bedingungen konnten Cadmium in HCl - und H_2SO_4 -Lösungen zu 100%, Blei zu ca. 100% in H_2SO_4 -Lösungen und ca. 90 % in HCl -Lösungen abgetrennt werden. Auch Eisen wird fast vollständig mit abgetrennt und Zink zu großen Teilen.
- [11] untersuchten die Abtrennung der chlorierten Ethene PCE und TCE sowie von $\text{Cr}(\text{VI})$, $\text{Zn}(\text{II})$ und $\text{Ni}(\text{II})$ mit Eisen. Die Schwermetalle wurden dabei mit 97-100% abgetrennt.

- [12] präsentiert Untersuchungen zur Abtrennung von Cu, Au, Ag und Pd aus sehr sauren Abwässern (pH-Wert ca. 0,15). Die Ergebnisse zeigen, dass Cu, Au und Pd mit Eisen- bzw. Aluminium-Pulver abgetrennt werden kann, wobei Eisenpulver effektiver ist.
- [13] untersuchte die Zementation von Kupfer aus sulfathaltigen Lösungen. Mit Zn-Pulver wird eine fast vollständige und wesentlich bessere Abtrennung als mit Eisen erzielt.
- [14] untersuchten die Kupfer- und Zink- Zementation aus HCl-sauren Lösungen (pH-Wert ca. 3,5) mittels Aluminium bzw. einem Komposit Aluminium/Eisen. Durch das Kompositmaterial konnte die Abtrennung von Zink geringfügig gesteigert werden, bei Kupfer sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar.

Die Zementation wird in [15] zur Schwermetallabtrennung aus phosphathaltigen Aufschlusslösungen verwendet. Dabei wird zunächst aus Asche Phosphat durch Mineralsäure gelöst und der unlösliche Feststoff abgetrennt. Dem Filtrat oder bereits der Suspension werden Opfermetalle in Form von Zink-, Aluminium- oder Eisen-Pulver zugegeben. Dadurch werden die Schwermetallkationen reduziert, wobei das so entstandene metallische Schwermetall mittels Filtration abgetrennt wird. Das Ausführungsbeispiel soll belegen, dass erhebliche Anteile an Schwermetallen wie Blei, Arsen, Cadmium, Kobalt dadurch abgetrennt wurden.

Zusammenfassend abgeleitet aus den zahlreichen Veröffentlichungen scheint die Zementation sehr geeignet, unterschiedliche Schwermetalle aus Lösungen abzutrennen.

- Besonderer Vorteil könnte dabei sein, dass die Zementation zur Abtrennung der Schwermetalle auch bereits in sauren Lösungen möglich ist. Damit müsste der pH-Wert im abgetrennten Prozesswasser im Verfahren nicht erst angehoben werden, sondern kann anschließend als (gereinigte) saure Lösung zurückgeführt werden.
- Vorteil scheint auch zu sein, dass durch die Zementation gelöste Phosphate kaum abgetrennt werden. Bestätigt sich dies, muss im Verfahren das Phosphat nicht zwangsläufig aus dem Prozesswasser abgetrennt werden. Dies erweitert die Möglichkeiten in der Prozessführung erheblich.

2.1.5.2 Experimentelle Untersuchungen zur Zementation

In ersten orientierenden Vorversuchen sollte geklärt werden, ob die Zementation auch bei dem pontes pabuli – Verfahren zur Abtrennung von Schwermetallen eingesetzt werden kann. Dazu wurden folgende Metallpulver ausgewählt:

	Partikelgröße	Händler
Zinkpulver	< 40 µm – 99,995 %	Pch distribution
Eisenpulver	Ca. 90 µm	
Aluminiumpulver	< 55 µm	

Folgender Versuchsablauf wurde jeweils umgesetzt:

- Für die Versuche wurde jeweils zunächst eine Suspension aus der Asche, Wasser und der entsprechenden Mineralsäure (Salpeter-, Schwefel-, Salz-, Phosphorsäure) erzeugt und 30 Minuten Reaktionszeit eingehalten.
- Anschließend erfolgte die Fest-Flüssigtrennung der erzeugten Suspension. Die Konzentration der relevanten Schwermetalle wurde in dem so gewonnenen Eluat (Lösung) ermittelt (→ Ausgangskonzentration).
- Das Eluat (Lösung) wurde geteilt und das Metallpulver in der aufgeführten Menge zudosiert. Anschließend wurde eine Reaktionszeit zwischen Lösung und Metallpulver von 60 Minuten eingehalten, danach die feste von der flüssigen Phase getrennt.
- In der abgetrennten Lösung wurden erneut die Konzentrationen der relevanten Schwermetalle bestimmt und mit der Ausgangskonzentration in Bezug gesetzt.

Die folgende Abbildung 24 bis Abbildung 25 zeigen die ermittelten Ergebnisse dieser Versuche beispielhaft für Salpetersäure und Schwefelsäure. Dargestellt ist jeweils die Veränderung der Schwermetallkonzentration in Bezug auf die Ausgangslösung (Ausgangskonzentration) für die jeweils eingesetzten Metalle Aluminium, Zink und Eisen.

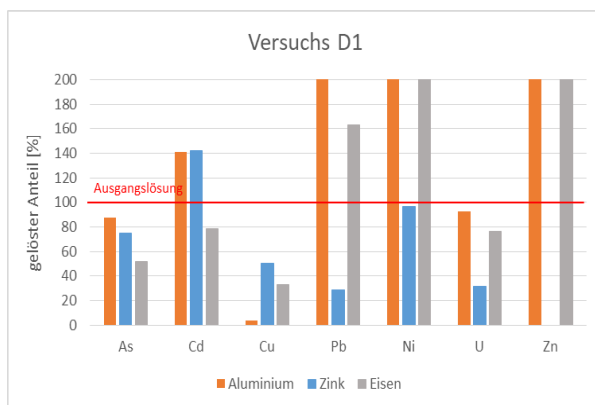


Abbildung 24: Veränderung der Schwermetallkonzentration Versuch D1 mit Salpetersäure

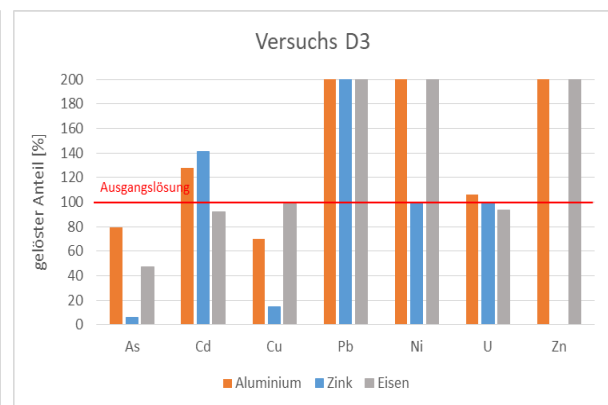


Abbildung 25: Veränderung der Schwermetallkonzentration Versuch D3 mit Schwefelsäure

Der Abbildung 24 bis Abbildung 25 ist zu entnehmen, dass sich bei einigen Schwermetallen die ermittelte Schwermetallkonzentration in der Lösung zum Teil erheblich erhöht. Dies betrifft:

- bei Eisen betrifft dies die Schwermetalle Blei, Nickel, Zink
- bei Zink: Blei
- bei Aluminium: Blei, Nickel, Zink

Wahrscheinliche Ursache dafür ist, dass die eingesetzten Metalle selbst diese Schwermetalle als Verunreinigungen beinhalten, wobei diese Schwermetalle durch den Kontakt mit der sauren Aufschlusslösung in Lösung gehen. Siehe dazu folgende Analyse der eingesetzten Metallpulver in Tabelle 2.

Aus der Schwermetallanalyse der eingesetzten Metallpulver geht hervor, dass die relevanten Schwermetalle tatsächlich in den Metallpulvern im erheblichen Umfang vorhanden sind. Dabei gehen nicht alle Schwermetalle aus den Metallpulvern in Lösung, sondern die Schwermetalle werden metallspezifisch mobilisiert. So zeigt z.B. das Al-Pulver einen erheblichen Anteil an Kupfer, der jedoch nicht mobilisiert wird, wohingegen das enthaltene Cadmium, Blei und Nickel mobilisiert wird.

	Zn-Pulver	Al-Pulver	Fe-Pulver
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
Arsen	11,15	44,4	0,02
Cadmium	1,26	16,25	0,81
Kupfer	13,9	15467	600
Blei	3,1	883	42,9
Nickel	4,12	561	410
Uran	0,01	0,77	0,14
Zink		18225	3814

Tabella 2: Schwermetallkonzentration der eingesetzten Metallpulver

Aussagen zur möglichen Reinigungswirkung der Metalle bei den aufgeführten Elementen sind damit nicht möglich. Eine mögliche Reinigungswirkung müsste an Metallpulvern geprüft werden, die diese Verunreinigungen nicht aufweisen. Trotz der Verunreinigungs-Problematik geht aus Abbildung 24 bis Abbildung 25 hervor, dass sich bei einigen Schwermetallen eine zum Teil erhebliche Reduzierung der Schwermetallkonzentration durch die Zugabe und Reaktion mit den Metallpulvern ergibt.

Prozesstechnisch ist der mögliche Einsatz einer Zementation zur Schwermetallabreicherung im pontes pabuli – Verfahren ähnlich der Sulfidfällung umsetzbar. Im ersten Prozessschritt werden wieder durch die Asche/Säure-Reaktion Phosphat weitgehend und Schwermetalle anteilig gelöst. Anschließend erfolgt die Fest/Flüssig-Trennung. Dabei wird der ungelöste Ascheanteil als feuchter Feststoff abgetrennt. Die abgetrennte flüssige Phase (Prozesswasser) enthält die gelösten Schwermetalle. Dem abgetrennten Prozesswasser wird das Metallpulver zugegeben. Die Schwermetalle binden sich an dieses Metallpulver und können so aus dem Prozesswasser abgefiltert/abgetrennt werden. Das gereinigte Prozesswasser geht zurück zur Asche/Säurereaktion.

Die Abtrennung der Schwermetalle erfolgt also analog der Fällung durch pH-Werterhöhung und der Sulfidfällung aus dem durch die Fest/Flüssigtrennung abgetrennten Prozesswasser. Damit ist die Lösung der Schwermetalle durch die Asche/Säure-Reaktion erneut eine wesentliche Voraussetzung für die Abtrennwirkung.

2.1.6 Schwermetallabtrennung im Kreislaufversuch

Im vorstehenden Abschnitt wurde in statischen Versuchen geprüft, welches Schwermetallabreicherungsverfahren in Kombination mit dem pontes pabuli – Verfahren geeignet sein könnte. Dabei wurde geklärt, welcher Schwermetallanteil aus der Asche gelöst, in das Prozesswasser überführt und dort in welchem Umfang abgetrennt werden kann. Zusammenfassend ergibt sich folgende Einschätzung:

- Zur Abtrennung der Schwermetalle müssen diese gelöst im Prozesswasser vorliegen, damit sie abgetrennt werden können. Aus den durchgeführten Löse-Untersuchungen resultieren die Grundzusammenhänge zwischen eingesetzter Säure, Säurekonzentration, Lösebedingungen und resultierend gelöstem Schwermetallanteil.
- Für die Schwermetallabtrennung im pontes pabuli Verfahren eignen sich grundsätzlich besonders:
 - die selektive pH-Wertfällung
 - die Sulfidfällung und

- Die elementspezifische Abscheidung der Schwermetalle ist bei diesen Methoden unterschiedlich ausgeprägt. Die Auswahl des Verfahrens zur Schwermetallabtrennung muss deshalb standortspezifisch mit den jeweils konkret vorliegenden Anforderungen der spezifischen Asche erfolgen.

Favorisiert wird aus diesen stationären Untersuchungen heraus die Sulfidfällung, die in den in diesem Abschnitt dargestellten Versuchen mit Kreislaufführung Anwendung findet.

Versuchsdurchführung

Mit diesem Versuchsabschnitt sollte an einem Beispiel der Grundmechanismus für die geplante Kreislaufführung mit Schwermetallabtrennung gezeigt werden. Für die Schwermetallreduzierung wurde dazu die Sulfidfällung ausgewählt, da diese in den dargestellten Versuchen oben die besten Ergebnisse zeigte. Folgender Versuchsaufbau wurde umgesetzt:

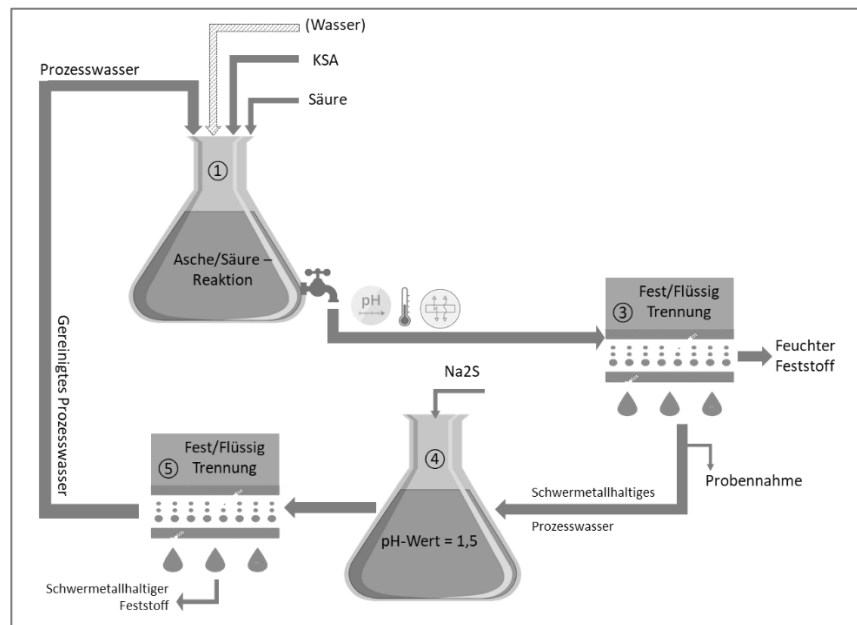


Abbildung 26: Möglicher Verfahrensansatz mit Schwermetallabscheidung über Sulfidfällung

Versuchsbeschreibung:

- Für die Asche/Säure-Reaktion wird im ersten Prozessschritt eine fest definierte Menge an Prozesswasser/Wasser vorgelegt. Beim ersten Batch wird Wasser statt Prozesswasser verwendet. Dazu wird die erforderliche Säure gegeben. Diesem Gemisch wird die Verbrennungasche in fest definierter Menge zugegeben und das Gemisch wird intensiv homogenisiert. Es wird eine Reaktionszeit von 15 Minuten eingehalten, wobei kontinuierlich gerührt wird. Nach 15 Minuten Reaktionszeit werden der pH-Wert, die Temperatur und die Leitfähigkeit ermittelt.
- Nach der Reaktionszeit wird im Prozessschritt 2 der pH-Wert der Suspension innerhalb von 15 min durch KOH-Lauge eingestellt. Im Projekt wurden dabei verschiedene pH-Werte untersucht. Im Prozessschritt 3 erfolgt die Fest/Flüssig-Trennung.
- Danach wird die Suspension im Prozessschritt 2 der Fest/Flüssig-Trennung zugeführt. Im Labormaßstab erfolgt diese Fest/Flüssig-Trennung mittels Zentrifuge. Dabei wird ein Teil der flüssigen Phase (Prozesswasser) abgetrennt und gewonnen.

- Das abgetrennte Prozesswasser wird beprobt zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung und anschließend Prozessschritt 1 für den nächsten Batch zugeführt. Der bei der Fest/Flüssig-Trennung ebenfalls separierte feuchte Feststoff wird getrocknet und analysiert. An diesem Feststoff wird der lösliche Phosphatanteil bestimmt.
- Das Abtrennen des Prozesswassers im Labormaßstab mit Zentrifuge ist nur eine Behelfsmaßnahme, da Filterpressen oder Vakuumbandrockner in dieser Größenordnung nicht verfügbar sind. Die abgetrennte Menge an Wasser ist deshalb nur orientierend zu bewerten. Zudem schwankt diese Menge, da die Versuche hier zunächst Batchweise durchgeführt wurden.
- Der abgetrennten Lösung werden entsprechende Mengen an Na_2S zugegeben und eine Reaktionszeit von 30 Minuten eingehalten. Danach wird der sich gebildete Sulfid-Niederschlag abfiltriert, im Labor erneut mittels Zentrifuge.
- Die erhaltene Lösung (Prozesswasser) wird analysiert und dem nächsten Batch zurückgeführt.

Auf Basis der Voruntersuchungen aus 2.1.4 wurden erneut mit Salpeter, Salz-, Phosphor- und Schwefelsäure die Kreislaufversuche mit unterschiedlichen Säurestärken und variierten Prozessparametern durchgeführt.

Je Zyklus wurde die Elementzusammensetzung im Prozesswasser analysiert und die Trendentwicklung über die Zyklen bewertet. Die folgende Abbildung 27 und Abbildung 28 zeigt beispielhaft für As und Cd, wie sich der Anteil dieser Schwermetallelemente in der Prozesslösung über die Zyklen verändert (blau) und welcher Anteil je Zyklus jeweils neu aus der Asche gelöst wird (braun).

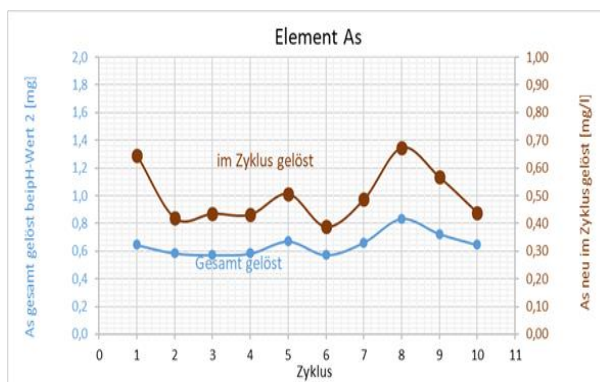


Abbildung 27: Beispiel für As-Verlauf

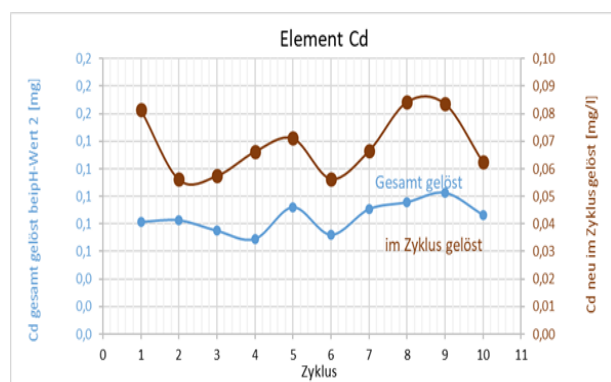


Abbildung 28: Beispiel für Cd-Verlauf

Aus diesen beiden Beispielen ist als typischer Verlauf ableitbar:

- Die Löslichkeit der Schwermetalle bleibt trotz Rückführung des Prozesswassers weitgehend unverändert. Das heißt, dass die im Prozesswasser vorliegenden Bestandteile den Löseprozess nicht verändern.
- Die Gesamtkonzentration im Prozesswasser bleibt weitgehend unverändert über die Zyklen. Entsprechend wird ein vergleichbarer Anteil an Schwermetallen je Zyklus ausgetragen.

Nachfolgend ist die Schwermetallabtrennung durch Sulfidfällung in diesem Kreislaufprozeß quantitativ für dieses Beispiel dargestellt.

Abgetrennter Anteil durch Sulfidfällung		
	bezogen auf Asche	bezogen auf Prozesswasser
	[mg]	[%]
Schwermetalle		
As	23,58	60,6
Cd	29,25	68,1
Cu	29,61	93,4
Pb	1,84	64,2
Ni	3,48	41,7
U	19,56	65,3

Tabelle 3: Abgetrennte Anteile Schwermetalle durch Sulfidfällung

Je nach Art der eingesetzten Säure, den verwendeten Prozessparametern (Verweilzeit, pH-Wert) und der Menge eingesetztem Fällungsmittel konnten unter technisch realisierbaren Bedingungen die folgenden typischen Abtrennraten erzielt werden:

Abgetrennter Anteil durch Sulfidfällung	
	Anteil bezogen auf Elementanteil in Asche
	[%]
Schwermetalle	
As	30-50
Cd	30-60
Cu	20-40
Pb	20-40
Ni	5-10
U	5-10
Zn	5-10

Tabelle 4: Abgetrennte Anteile Schwermetalle im Kreislauf

Folgende Aussagen lassen sich zur Abtrennung von gelösten Komponenten durch Sulfidfällung aus den Kreislaufversuchen ableiten:

- Die Abtrennraten der Schwermetalle ist elementspezifisch:
 - Arsen, Cadmium, Blei und Kupfer werden mit hohem Anteil abgetrennt.
 - Nickel, Zink und Uran werden durch Sulfidfällung mit der verwendeten Säuremenge kaum gelöst und folglich kaum abgetrennt. Dieser Anteil kann durch Steigerung der Säuremenge erhöht werden, was jedoch gleichzeitig mit höheren Kosten verbunden ist.
- Gering ist der Anteil der insgesamt in der Reinigungsstufe ausgetragenen Komponenten mit durchschnittlich 2-4 % bezogen auf den Input-Ascheanteil. Das heißt bei Einsatz von 1 kg Asche werden davon 20-40 g in der Reinigungsstufe ausgetragen. Diese 20-40 g aus der Asche liegen

weitgehend als Sulfid-Schlamm vor, wobei durch diese zusätzliche Bindung von Hydroxid und/oder Kristallwasser zunächst eine entsprechend größere Menge als Abfall verbleibt. (Nicht berücksichtigt in dieser Bilanz sind die Fällungsmittel und die Mittel zur pH-Werteinstellung)

Die durchgeführten Kreislaufversuche konnte der Nachweis erbracht werden, dass aus dem Prozesswasser bei Kreislaufführung mindestens 50 % der relevanten Schwermetalle abgeschieden werden können. Damit wurde auch Meilenstein 2 erreicht.

2.1.7 Energetische, stoffliche und wirtschaftliche Bilanzierung

Die untersuchten Möglichkeiten zur Schwermetallabtrennung gemäß Abschnitt 2.1.2 bis 2.1.6 wurden vergleichend evaluiert. Diese Evaluierung beleuchtete dabei zunächst die Eignung der Methode zur Schwermetallabreicherung unter den gesetzten Rahmenbedingungen.

Favorisiert wird aus dieser vergleichenden Bewertung heraus die Sulfidfällung. Die Sulfidfällung führt in allen untersuchten Säuresystemen (Salpeter-, Schwefel-, Salz- und Phosphorsäure) zu einer deutlichen Schwermetallabreicherung und ist aufgrund des hohen Abscheidegrades, der Anzahl der abtrennbaren Schwermetalle und der verhältnismäßig einfachen Prozessführung zunächst favorisiert.

Auch wurden in der Bewertung die erforderlichen Einsatzmengen an Chemikalien und Zusatzstoffe evaluiert. Als Ergebnis aus dem Vergleich der untersuchten Abtrennmethoden zeigt ebenfalls die Sulfidfällung deutliche Vorteile.

- Bei der Sulfidfällung werden geringe Mengen an Sulfid als Fällungsreagenz benötigt.
- Es sind keine Reagenzien zum Einstellen des pH-Werts erforderlich.
 - Das in der Fest/Flüssig-Trennung abgespaltene Prozesswasser weist je nach Prozessführung sowie Art und Menge der Säure einen pH-Wert von typischerweise 0,5 bis 2 auf. Zwar verbessert sich die Sulfidfällung bei höheren pH-Werten in diesem Bereich, festgestellt wurde jedoch, dass die Sulfidfällung in der Kreislaufführung in diesem gesamten pH-Wertbereich ausreichend gut funktioniert.
 - Das zurückgeführte Prozesswasser für den nächsten Löse-Batch im Prozessschritt 1 weist durch die Abtrennung bei geringem pH-Wert eben diesen geringen pH-Wert auf. Damit wird in der Bilanz weniger Säure als Einsatzstoff benötigt.
- Durch die Durchführung der Fällung im niedrigen pH-Wertbereich werden kaum Begleitkomponenten mit ausgefällt. Der Anteil ausgeprägten Komponenten war durchschnittlich mit 2-4 % bezogen auf den Input-Ascheanteil sehr gering. Dies ist zum einen vorteilhaft, da geringere Abfallmengen anfallen. Zum anderen wird insbesondere auch nur ein sehr geringer Anteil an Nährstoffkomponenten dem System entzogen.

Für die untersuchten Abtrennverfahren wurde der energetische Aufwand vergleichend für die wirtschaftliche Bilanzierung und die Erstellung eines Grobkonzeptes abgeleitet. Die energetische Bilanzierung erbrachte zwischen den untersuchten Methoden zur Schwermetallabtrennung keine signifikanten Unterschiede. Im Grunde sind die untersuchten Abtrennmethoden jeweils davon gekennzeichnet, dass in einem zusätzlichen Prozessschritt ein Additiv zur Fällung oder Adsorption zugegeben wird, in der notwendigen Reaktionszeit muss das System homogenisiert werden und anschließend gilt es den schwermetallhaltigen Feststoff von der Flüssigkeit abzutrennen. Da die Stoffströme, insbesondere hier das zu Reinigende Prozesswasser, bei allen Methoden und die nutzbaren Technologien vergleichbar sind, ergibt sich ein sehr ähnlicher Energieaufwand.

Abschließend wurde in diesem Arbeitspaket eine orientierenden Kostenabschätzung für das favorisierte Abtrennverfahren mittels Sulfidfällung durchgeführt. Eine solche Kostenabschätzung konnte hier nur orientierend erfolgen, da diese Kalkulation extrem abhängig von den Rahmenbedingungen ist. Zum einen sind Klärschlammaschen sehr unterschiedlich in ihrem Schwermetallgehalt, woraus entsprechend sehr unterschiedliche Anforderungen an die Abtrennwirkung zu stellen sind. Zum anderen ist die wirtschaftliche Betrachtung von der Größe der geplanten Verwertungsanlage und standortspezifischen Rahmenbedingungen (z.B. verfügbare Arten von Energieträgern etc.) abhängig. Hierzu wurde eine Kalkulationsmatrix erstellt, die es ermöglicht, für standortspezifische Rahmenbedingungen eine erste orientierende Kalkulation aufzustellen.

2.1.8 Entwicklung Grundkonzept

Aus der Bewertung der Untersuchungsergebnisse wurden die notwendigen Anforderungen an eine anlagentechnische Verfahrensabbildung abgeleitet. Dabei galt es für den Prozess zum einen möglichst standardisierte und Scale-up-fähige Technologien für die einzelnen Schritte zu evaluieren. Zum anderen mussten Verfahrensabläufe und Stoffströme abgeleitet und im Zusammenhang mit dem Ablauf des Reaktionsmechanismus modelliert werden. Daraus konnten erste Verfahrens- und Anlagendimensionierungen für relevante Anlagengrößen abgeleitet werden.

Daraus wurde ein Konzept für eine solche Schwermetall-Abtrenneinheit erarbeitet und in die gesamte Verfahrenskonzeption des pontes pabuli-Verfahren integriert. Dieses Konzept ermöglicht es nun, eine detailliertere, standortspezifische Anlagenkonzeption und Anlagenplanung vorzunehmen.

2.2 Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung

Die Ergebnisse sind im Hinblick auf den hier erbrachten Nachweis einer effektiven Schwermetallabtrennung im pontes pabuli Verfahren sehr positiv zu bewerten.

Mit der – technisch favorisierten – selektiven Sulfidfällung sowie pH-Wertfällung konnten zwei Ansätze bestätigt werden, die sich hierfür grundsätzlich gut eignen, jedoch für die verschiedenen Schwermetalle unterschiedlich effektiv sind und somit eine standort- bzw. ashespezifische Verfahrensfestlegung bedingen. Wird dies beachtet, so lassen sich aus dem Prozesswasser bei Kreislaufführung mindestens 50 % der relevanten Schwermetalle sicher abscheiden. Dies konnte in den durchgeführten Versuchen nachgewiesen werden.

Ein aus stofflicher Sicht weiterer Vorteil ist, dass bei einer Fällung im niedrigen pH-Wertbereich kaum Begleitkomponenten aus der Aschesuspension ausgetragen werden. Ihr Anteil war mit durchschnittlich 2 – 4 % der Rohstoffmasse sehr gering, was dem Verfahren eine geringe Abfallbelastung sowie einen geringen Verlust an Nährstoffkomponenten attestiert. Insofern ist in der stofflichen Gesamtbilanzierung des Endprodukts eine hohe Nährstoffeffizienz

Das pontes pabuli Verfahren bringt in seiner technologischen Grundkonzeption von vornherein zwei grundsätzliche Vorteile gegenüber anderen Verfahrensansätzen für das P-Recycling aus Klärschlammaschen mit, da es durch die immanente Fest-Flüssig-Trennung einerseits die o. g. Schwermetallabscheidung grundsätzlich vereinfacht und andererseits einen deutlich geringeren Energieeinsatz (-80 %) für die Granulation und Trocknung der entwässerten Rohstoffsuspension erforderlich macht. Die zusätzliche Prozessstufe der Schwermetallabtrennung bedingt zwar zusätzliche Energieaufwände, diese fallen jedoch für beide Fällprozesse im Verhältnis zum Gesamtenergieaufwand des pontes pabuli Verfahrens mit <2 % sehr gering aus und sind angesichts der so erzielten Produktqualitäten nicht negativ zu bewerten. In der Konsequenz können schwermetall-abgereicherte P-

Dünger erstmals energieeffizient aus Klärschlammaschen gewonnen werden, was einen wichtigen Schritt in Richtung eines wirklich marktfähigen Verfahrens darstellt.

Neben den ökologischen Vorteilen des pontes pabuli Verfahrens mit Schwermetallabreicherung konnte im Vorhaben vor allem auch nachgewiesen werden, dass sich der Ansatz umsetzbar und auf produktive Anlagenmaßstäbe skalierbar ist. Damit konnte die Basis für die technische Realisierung des Prozess- und Anlagenkonzepts vervollständigt werden. Diese wird einer ersten Demonstrationsanlage zugrunde liegen, die im Rahmen eines weiterführenden FuE-Projekts bis Ende 2021 aufgebaut werden soll.

Die bislang für die favorisierte Sulfidfällung durchgeführte orientierende Kostenschätzung zeigte dabei, dass unter Berücksichtigung verschiedener Betriebs- und Rohstoffkonstellationen ein wirtschaftlicher Anlagenbetrieb und wettbewerbsfähige Produktpreise umsetzbar sind. Allerdings sind diese Kalkulationen sehr abhängig von der Qualität der Klärschlammaschen hinsichtlich ihres Schwermetallgehalts, von der Größe der geplanten Verwertungsanlage und standortspezifischen Rahmenbedingungen (z. B. lokal verfügbare Energieträger etc.) abhängig.

2.3 Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Die Ergebnisse des Vorhabens werden nun außenwirksam aufbereitet und sollen in den kommenden Monaten mit Unterstützung der Partner MFPA und VKD (ehem. LAV) in den entsprechenden Anwender- und Zielgruppen intensiv kommuniziert werden. Eine wichtige Leuchtturmwirkung verspricht man sich bei pontes pabuli vor allem durch die Errichtung einer ersten Demonstrationsanlage im Rahmen eines weiterführenden Vorhabens, an der das pontes pabuli Verfahren inklusive der Schwermetallabtrennung erstmals in einem technischen Maßstab gezeigt werden und überzeugen kann. Entsprechend wird diese Demonstrationsanlage ab Frühjahr 2022 den zentralen Ankerpunkt der Öffentlichkeitsarbeit bilden.

Unabhängig davon geht es in den kommenden Monaten vor allem darum, viele Gespräche mit potenziellen Anlagenbetreibern sowie Klärschlamm- und Klärschlammascheerzeugern zu führen. Ziel dabei ist es, die in Fachkreisen immer noch verbreiteten Vorbehalte gegenüber P-Rückgewinnungsverfahren auszuräumen, aber auch die hier erzeugbaren Produktqualitäten und die zu kalkulierenden Preise als überzeugende Argumente (z. B. für den Biolandbau) ins Feld zu führen. Dafür sind auch Veröffentlichungen in Fachzeitschriften, Vorträge auf Fachveranstaltungen und Messepräsentationen geplant.

2.4 Fazit

In dem absolvierten Untersuchungsprogramm wurde zunächst das grundsätzliche Löseverhalten der Komponenten bei Einsatz unterschiedlicher Säuren in unterschiedlichen Konzentrationen untersucht. Daraus resultiert eine umfangreiche Ergebnis- und Parametermatrix. Diese Matrix bildet insbesondere die Basis zur Ableitung bzw. Anpassung der erforderlichen Parameter bei veränderter Aschezusammensetzungen, wie sie beispielsweise aus der typischen Schwankungsbreite der Klärschlammaschen eines Anfallstandortes oder bei Aschen unterschiedlicher Anfallstandorte resultiert. Gerade dieses nun vorliegende spezielle Wissen zum Einfluss und zur Anpassung der Löseparameter ist eine wesentliche Säule für die spätere technische Umsetzung und für einen technisch stabilen Betrieb trotz der zu erwartenden Schwankungsbreite in der Aschekonstitution.

Diese Löseversuche ermöglichten auch die Auswahl geeigneter Lösebedingungen für die hier verwendete Musterasche, um damit die durchgeführten Kreislaufversuche zu realisieren.

Im Rahmen der Laboruntersuchungen wurden unterschiedliche Verfahrensvarianten mit Kreislaufführung des Prozesswassers entwickelt und evaluiert und daraus abgeleitet die 3 favorisierten Varianten intensiver untersucht. Zusammengefasst resultieren daraus die folgenden Aussagen:

- Nach wenigen Zyklen wird ein weitgehend stabiler Kreislaufprozess erreicht. Die gelösten Komponenten im Prozesswasser sind ab da als annähernd stabil zu bezeichnen. Das heißt auch daraus abgeleitet, dass der Löseprozess (also was in jedem Zyklus neu aus der Asche durch die Säure gelöst wird) weitgehend im Gleichgewicht mit den über den feuchten Feststoff ausgetragenen Komponenten steht. Dies gilt als Voraussetzung für eine stabile Prozessführung und eine gleichbleibende Produktqualität.
- Durch die Reaktion zwischen Asche und Säure wird eine Neutralammoniumcitratlöslichkeit von größer 80 bzw. größer 90 % erreicht. Ermittelt wurde zudem, dass bei geeigneter Prozessführung die Neutralammoniumcitratlöslichkeit über die Zyklen weitgehend unverändert bleibt. Dies ist eine weitere Voraussetzung für eine stabile Prozessführung und eine gleichbleibende Produktqualität, die zumindest aus den vorliegenden Laborversuchen abgeleitet zunächst gegeben scheint. Dieses Ergebnis erfüllt somit den gesetzten Meilenstein 1.

Weiterhin wurde ermittelt, welches Schwermetallabreicherungsverfahren in Kombination mit dem pontes pabuli – Verfahren für eine Abreicherung relevanter Schwermetalle geeignet ist. Dabei wurde geklärt, welcher Schwermetallanteil aus der Asche gelöst, in das Prozesswasser überführt und dort in welchem Umfang abgetrennt werden kann. Zusammenfassend ergibt sich folgende Einschätzung:

- Zur Abtrennung der Schwermetalle müssen diese gelöst im Prozesswasser vorliegen, damit sie abgetrennt werden können. Aus den durchgeführten Löse-Untersuchungen resultieren die Grundzusammenhänge zwischen eingesetzter Säure, Säurekonzentration, Lösebedingungen und resultierend gelöstem Schwermetallanteil.

Je nach standortspezifischen Vorgaben muss die Rezeptur zum Säureaufschluss angepasst werden. Dadurch können die Anteile an gelösten Schwermetallen eingestellt werden, die anschließend im erforderlichen Maße abzutrennen sind.

- Für die Schwermetallabtrennung im pontes pabuli Verfahren eignen sich grundsätzlich die selektive pH-Wertfällung und die Sulfidfällung. Die elementspezifische Abscheidung der Schwermetalle ist bei diesen Methoden unterschiedlich ausgeprägt. Die Auswahl des Verfahrens zur Schwermetallabtrennung muss deshalb standortspezifisch mit den jeweils konkret vorliegenden Anforderungen der spezifischen Asche erfolgen.
- Favorisiert wird aus den Untersuchungen heraus die Sulfidfällung. Die Sulfidfällung führt in allen untersuchten Säuresystemen (Salpeter-, Schwefel-, Salz- und Phosphorsäure) zu einer deutlichen Schwermetallabreicherung und ist aufgrund des hohen Abscheidegrades, der Anzahl der abtrennbaren Schwermetalle und der verhältnismäßig einfachen Prozessführung zunächst favorisiert.
- Es wurde der Nachweis gemäß Meilenstein 2 erbracht, dass aus dem Prozesswasser bei Kreislaufführung mehr als 50 % der relevanten Schwermetalle abgeschieden werden können.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Kraft, „Phosphatgewinnung aus Verbrennungsrückständen,“ Fachhochschule Jena, 2003.
- [2] D. M. Montag, „Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung - Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunale Kläranlagen -Dissertation,“ Aachen, 2008.
- [3] P. Doetsch, J. Pinnekamp, W. Rath und M. Grömping, „Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen, insbesondere Phosphor aus der Asche von Klärschlamm (Pasch-Verfahren),“ Uni Aachen, 2010.
- [4] C. Schaum, P. Cornel und N. Jardin, „Phosphorus Recovery from Sewage Sludge Ash – A Wet Chemical Approach“.
- [5] A. Lewis, „Review of Metal Sulfide Precipitation,“ *Hydrometallurgy*, pp. 222-234, September 2010.
- [6] R. W. Peters und L. Shem, „SEPARATION OF HEAVY METALS: REMOVAL FROM INDUSTRIAL WASTEWATERS AND CONTAMINATED SOIL“.
- [7] O. Groß, „Dissertation - Abscheidung von Nickel und anderen Schwermetallen bei der Reinigung von Zinksulfatlösungen durch Zementation mit Zinkstaub,“ Aachen, 2007 .
- [8] J. M. R. d. C. M. J. N. C. Ana S. I. Panão, „Copper Removal from Sulphuric Leaching Solutions by Cementation“.
- [9] H. TEMUR, A. YARTAŞI und M. M. KOCAKERIM, „A STUDY on the OPTIMUM CONDITIONS of the CEMENTATION of COPPER in CHLORINATION SOLUTION of CHALCOPYRITE CONCENTRATE by IRON scraps,“ *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi*, pp. 63-73, 2006.
- [10] M. Palenčár, F. Kukurugya und A. Miškufová, „PROCESSING OF SOLUTION AFTER LEACHING OF STEELMAKING DUST BY CEMENTATION,“ *Acta Metallurgica Slovaca, Vol. 21, 2015, No. 2*, pp. 142-153, 2015.
- [11] J. DRIES, L. BASTIAENS, D. SPRINGAEL, L. DIELS und S. N. AGATHOS, „Combined removal of chlorinated ethenes and heavy metals in zero-valent iron systems,“ in *Groundwater Quality*, Sheffield, 2001.
- [12] H. Umeda, A. Sasaki, K. Takahashi, K. Haga, Y. Takasaki und A. Shibayama, „Recovery and Concentration of Precious Metals from Strong Acidic Wastewater,“ *Materials Transactions, Vol. 52, No. 7*, pp. 1462-1470, 2011.
- [13] H. A. E.-. Gawad, K. I.A., M. A. N., M. H. und I. O. A., „Cementation of Copper with Zinc Metal from Monometallic Sulphate Solution Using Stirred Reactor,“ *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, pp. 1015-1029, 2016.
- [14] A. Tottippumiruk, P. Roongcharoen und D. Wiwattanadate, „Synthesis of Iron/Aluminium Substrate for Copper Cementation,“ in *The 11th international Conference on Mining, Materials and Petroleum Engineering*, Chiang Mai, Thailand, 2013.
- [15] S. Schlumberger und K. Polyak, „Phosphorrückgewinnung aus phosphorhaltigen Produkten, insbesondere aus Klärschlammasche“. Europa Patent EP 2 602 013 A1, 2011.
- [16] A. M. R. H. D. G. A. B. S. L. C. AGARWAL, „ELECTRODEPOSITION OF SIX HEAVY METALS ON RETICULATED VITREOUS CARBON ELECTRODE,“ *Water Res. Vol. 18.*, pp. 227-232, 1984.
- [17] J. Friedrich, C. Ponce-de-Le, G. Reade und F. Walsh, „Reticulated vitreous carbon as an electrode material,“ *Journal of Electroanalytical Chemistry* 561, pp. 203-217, 2004.
- [18] R. C. W. M. R. L. R. A. D. I. a. M. F. S. Rodnei Bertazzoli, „Electrolytic Removal of Metals Using a Flow-Through Cell with a Reticulated Vitreous Carbon Cathode,“ *J. Braz. Chem. Soc., Vol. 8, No. 5*, pp. 487-493, 1997.
- [19] B. F.-L. P. I. SORIN-AUREL DORNEANU, „Electrodeposition of some heavy metals on reticulated vitreous carbon electrode,“ pp. 97-104, 2008.
- [20] D. S. A. Jucelânia Tramontina und C. M. S. Piatnicki, „Removal of Cd²⁺ Ion from Diluted Aqueous Solutions by Electrodeposition on Reticulated Vitreous Carbon Electrodes,“ *J. Braz. Chem. Soc., Vol. 13, No. 4*, pp. 469-473, 2002.