Zuwendungsempfänger:	Förderkennzeichen:
Materialforschungs- und -prüfanstalt **an der Bauhaus-Universität Weimar**	02WPR1544F

Vorhabenbezeichnung:

RePhoR - Verbundprojekt DreiSATS (Umsetzungsphase):

Technologiedemonstration zur Kombination von Staubfeuerung und Säureaufschlussgranulierung mit integrierter Schwermetallabscheidung für das regionale Phosphorrecycling im "Mitteldeutschen Dreiländereck" Sachsen-Anhalt, Thüringen und Sachsen, Teilprojekt 6

Laufzeit des Vorhabens: **01.07.2020 – 31.12.2025**

Teil II – Eingehende Darstellung

1 Aufzählung der wichtigsten Ergebnisse

AP 2. Themenschwerpunkt Inputstoffe Klärschlamm und Klärschlammaschen

AP 2.2. Klärschlammaschen und alternative Inputstoffe

AP 2.2.1. Auswahl und Bewertung von Aschen aus der Klärschlammmonoverbrennung als Inputstrom für die Aschemodifikation

Im Verlauf des Projekts wurden die verschiedenen Ascheproben, die durch die Projektpartner pontes pabuli und Veolia bereitgestellt wurden, analytisch untersucht und umfassend charakterisiert. Die durchgeführten Analysen umfassten folgende Untersuchungsmethoden:

Königswasseraufschluss der Proben mit anschließender Bestimmung der Schwermetalle sowie der Makro- und ausgewählter Mikronährstoffe mittels **Massenspektrometrie** mit induktiv gekoppeltem Plasma (**ICP-MS**) und **optischer Emissionsspektrometrie** mit induktiv gekoppeltem Plasma (**ICP-OES**).

Bestimmung des verfügbaren Phosphors, differenziert nach neutralem Ammoniumcitrat-löslichem, wasserlöslichem und Gesamtphosphor welcher als der in Königswasser lösliche Phosphor definiert ist.

Bestimmung des Glühverlusts bei 950°C.

Bestimmung des unlöslichen Rückstands, d. h. des Anteils der Asche, der sich nicht im Königswasseraufschluss lösen lässt und überwiegend silikatischen Phasen zuzuordnen ist.

AP 3. Themenschwerpunkt Phosphorrecycling

AP 3.1. Standortspezifische Rezepturentwicklung

AP 3.1.2. Erarbeitung Anforderungskatalog an die regionalen Düngerprodukte (Zusammensetzung, Eigenschaften)

Zusammen mit den Projektpartnern wurden interne Richtwerte für die zulässigen Schwermetallgehalte der Düngemittelprodukte festgelegt (**Tabelle 1**). Diese leiten sich jeweils aus den strengsten geltenden Grenzwerten für anorganische Düngemittel ab, insbesondere aus der deutschen Düngemittelverordnung (2019), der Verordnung (EU) 2019/1009 „Vorschriften für die Bereitstellung von EU-Düngeprodukten auf dem Markt und zur Änderung bestehender Verordnungen“ sowie aus den Vorgaben von STRUBIAS.

Tabelle 1: Festgelegte interne Obergrenzen für Düngemittelprodukte auf Basis der jeweils strengsten relevanten Grenzwerte.

Stoffbezeichnung	Strengste kombiniert
Arsen	40 mg/kg
Blei	120 mg/kg
Cadmium	1,5 mg/kg
Chrom (VI)	2 mg/kg
Gesamt Cr	400 mg/kg
Kupfer	600 mg/kg
Nickel	80 mg/kg
Quecksilber	1 mg/kg
Thallium	1 mg/kg
Vanadium	400 mg/kg
Zink	1500 mg/kg
Chlorid	*30.000 mg/kg*

Des Weiteren wurden gemeinsam mit pontes pabuli beispielhafte Rezepturen hinsichtlich der Nährstoffzusammensetzung sowie Zielparameter für die Produkteigenschaften der hergestellten Granulate definiert. Diese umfassen unter anderem einen Korndurchmesser von 2–5 mm, eine möglichst sphärische Kornform, die zulässige Restfeuchte, die erzielbare Ausbeute sowie eine erforderliche Mindestfestigkeit der Granulate.

AP 3.1.3. Analyse/Bewertung der Aschen und standortspezifische Rezepturentwicklung /

AP 3.1.4. Rezepturentwicklung / Untersuchung für andere pot. Standorte

In den beiden Arbeitspaketen wurden hauptsächlich vom Projektpartner pontes pabuli bereitgestellte Aschen aus unterschiedlichen Verbrennungsprozessen analytisch untersucht und in Laborversuchen bewertet. Untersucht wurde insbesondere das Lösungsverhalten von Nährstoffen und Schwermetallen in Abhängigkeit vom eingesetzten Säuretyp (Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure) sowie vom Asche-zu-Säure-Verhältnis. Die Ergebnisse wurden gemeinsam ausgewertet und mit Versuchen an weiteren Aschen verglichen.

Grundsätzlich zeigte sich eine gute Übertragbarkeit des Verfahrens auf unterschiedliche Aschen, wobei eine individuelle Anpassung des Säurebedarfs erforderlich ist.

Nach der Aschecharakterisierung wurden im Labor Kreislaufversuche mit Salpeter- und Schwefelsäure sowie zur Schwermetallabreicherung durchgeführt. Dabei kamen sowohl Aschen aus der Monoverbrennung als auch aus der Staubfeuerung zum Einsatz. Die Versuche umfassten eine Säureaufschlusspase, eine Fällung der Schwermetalle, die Abtrennung der Phasen sowie deren analytische Untersuchung. Die Ergebnisse wurden mit Versuchen an einer Modell-Klärschlammasche verglichen. Die Kupferabtrennung konnte durch die Reduktion der freien Sulfidkonzentration vor dem nachfolgenden Extraktionsschritt verbessert werden wenn das freie Sulfid gezielt zu Sulfat oxidiert wurde.

Parallel wurden die Untersuchungen zur erweiterten Verfahrensvariante zur Abtrennung schwerlöslicher Schwermetalle fortgeführt. Der Fokus lag dabei auf der Optimierung der Schwermetallabtrennung bei gleichzeitiger Minimierung der Phosphorabtrennung. Hierzu wurde der Einfluss des pH-Wertes sowie der eingesetzten Säuren bei der Fällung mit Natriumsulfid untersucht. Eine detaillierte Auswertung ist im Projektbericht von pontes pabuli enthalten.

Im letzten Projektjahr konnten zusätzlich Ascheproben aus der Staubfeuerung untersucht werden, um das Lösungsverhalten der Aschen bei Einsatz von unterschiedlichen Dosierungen an Schwefelsäure (96%) zu evaluieren. Hierzu wurde eine reine Asche aus der Staubfeuerung (SF-NK) mit einer in der Kugelmühle zerkleinerten und homogenisierten Mischung mehrerer Versuchsaschen aus der Staubfeuerung (SF-homogenisiert) sowie mit einer typischen Asche aus der Wirbelschichtverbrennung (WA) verglichen.

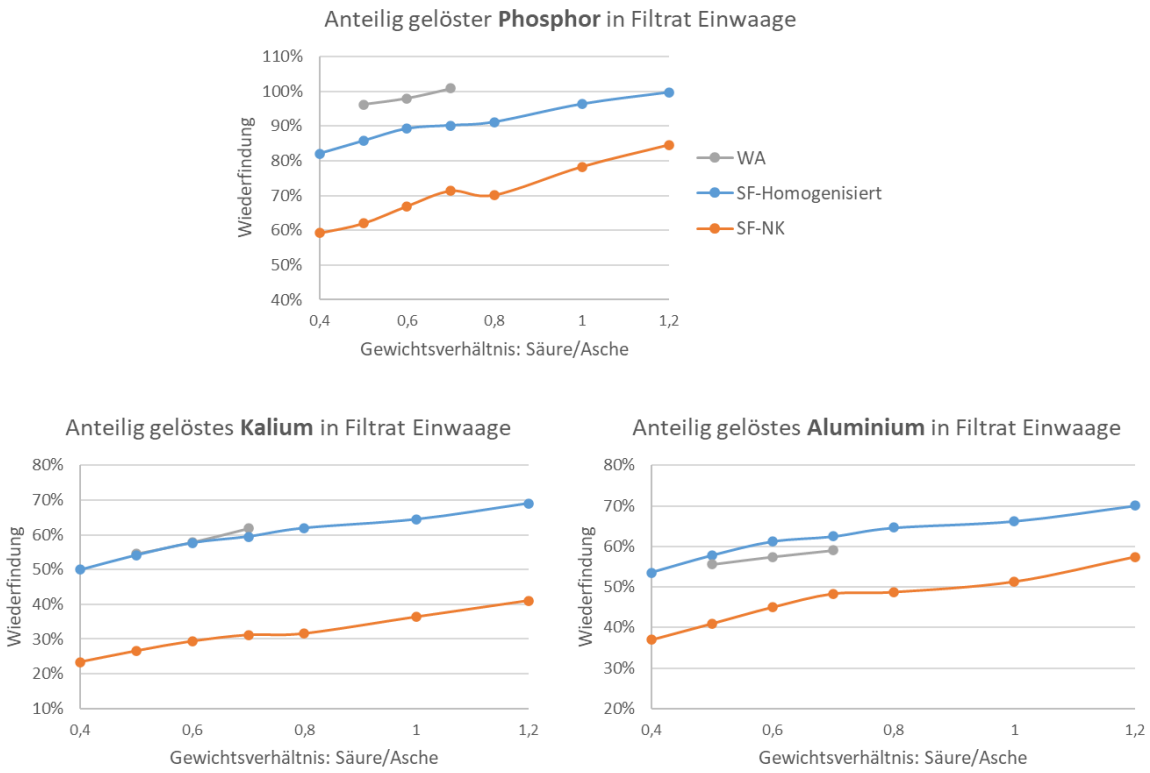


Abbildung 1: Relativer Anteil gelöster Elemente (bezogen auf eine theoretische vollständige Filtratausbeute) in Abhängigkeit der Schwefelsäuredosierung (96 Gew.%)

Das Lösungsverhalten (unter der Annahme der vollständigen Fest/Flüssigtrennung) ist exemplarisch für die drei Elemente Phosphor, Kalium und Aluminium (**Abbildung 1**) dargestellt. Dieser Trend bestätigte sich auch für die meisten weiteren untersuchten Elemente: Die anteilige Löslichkeit der reinen Staubfeuerungsasche ist durchweg geringer als die der Wirbelschichtasche. Dies ist vermutlich unter anderem auf die größere Partikelgröße der Staubfeuerungsversuchsasche zurückzuführen. Entsprechend führt die Zerkleinerung der Asche zu einer erhöhten Löslichkeit, wie an der homogenisierten Staubfeuerungsasche (SF-homogenisiert) erkennbar ist. Daraus lässt sich ableiten, dass durch eine Optimierung der Prozessführung bei der Verbrennung vergleichbare Löslichkeiten erreichbar sein könnten wie bei Aschen aus der Wirbelschichtverbrennung.

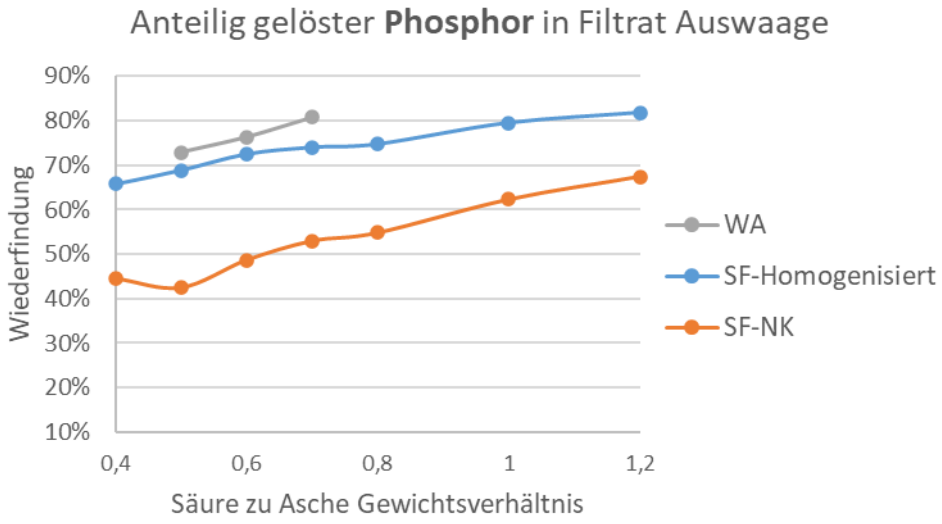


Abbildung 2: Anteil des gelösten Phosphors, bezogen auf die tatsächliche Filtratausbeute, in Abhängigkeit der eingesetzten Schwefelsäuremenge (96 %)

Wird der gelöste Anteil auf Basis der tatsächlich ermittelten Filtratauswaagen berechnet, ergibt sich ein ähnliches Bild, wobei die berechneten Löslichkeiten insgesamt geringer ausfallen (vgl. **Abbildung 2**). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Fest-Flüssig-Trennung nicht vollständig ist und ein Teil des Filtrats im feuchten Filterkuchen verbleibt sowie nicht sämtliche Feststoffe vollständig gelöst werden. Da im Labormaßstab die Fest-Flüssig-Trennung mittels Zentrifugation erfolgte, die eine Restfeuchte von etwa 50 % hinterlässt, sind in der Versuchsanlage bei Einsatz einer Kammerfilterpresse mit einer deutlich geringeren Restfeuchte von etwa 30 % entsprechend höhere effektive Löslichkeiten zu erwarten.

AP 3.2. Laborative Ermittlung & Untersuchung der regionalspezifische Material- und Verfahrens-parameter

AP 3.2.1. Versuchsaufbau

Im Projekt wurde ein Technikum für Extraktions-, Filtrations- und Granulationsversuche sowie zur Lagerung der Rohstoffe aufgebaut (**Abbildung 3**). Zur technischen Ausstattung zählen unter anderem eine Kammerfilterpresse, ein Intensivmischer, Mischbehälter, ein Granulierteller sowie eine Mikrowellenanlage. Zudem wurde die erforderliche Infrastruktur (u. a. Starkstromversorgung, Druckluft, Absauganlage, Säurewanne sowie ein Waschbecken mit Absetzbecken) installiert.



Abbildung 3: Technikum Übersicht und gepresster Filterkuchen in der Kammerfilterpresse

AP 3.2.2. Rezepturspezifische Filtrationsuntersuchungen

Vorversuche – Parameteroptimierung

Zur Optimierung der Filtration wurden zuerst Vorversuche mit schwefelsäurehaltigen Schlämmen (Wasser + Säure + KSA) durchgeführt, wobei zunächst nur ein Zyklus betrachtet wurde. Ziel war die Anpassung der Arbeitsabläufe und die Bewertung des Einflusses von Parametern wie Membranpressdruck, Vorpressen und Filtrationsdruck auf die Restfeuchte um diese so weit wie möglich zu reduzieren.

Die Auswertung mittels Design-of-Experiments zeigte bei geringen Restfeuchteschwankungen (32–36 %) lediglich einen signifikanten Einfluss des Nachpressdrucks (optimal: 15 bar). Die optimierten Parameter wurden auf das Salpetersäuresystem und die Kreislaufversuche übertragen.

Kreislaufversuche – Schwefelsäure

Die Kreislaufversuche zeigten im Vergleich zum Labormaßstab (Zentrifugation) eine deutlich verbesserte Fest-Flüssig-Trennung. Dadurch weisen die resultierenden Filterkuchen (**Abbildung 4**) eine geringere Restfeuchte auf, was sich positiv auf die Wirtschaftlichkeit auswirkt, da der nachfolgende Trocknungsaufwand reduziert wird.

Nach mehreren Zyklen trat jedoch ein deutlicher Anstieg der Filtrationsdauer auf. Durch gezielte Anpassungen der Prozessführung, insbesondere eine Erhöhung des Feststoffgehalts, konnte ein

langfristig stabiler Betrieb mit mehr als 40 Zyklen und gleichzeitig kurzen Filtrationszeiten (≤ 10 min) realisiert werden. Der Versuch wurde dabei nicht aufgrund prozesstechnischer Einschränkungen beendet, sondern planmäßig zugunsten weiterer Untersuchungen.



Abbildung 4: Gepresster Filterkuchen aus den Kreislaufversuchen

Das System erwies sich insgesamt als stabil und lagerfähig. Die Restfeuchte lag im Kreislaufbetrieb bei 25–28 % und damit deutlich unter den Werten des ersten Zyklus. Der Filterkuchen zeigte eine hohe Phosphorverfügbarkeit (~95 %), wies jedoch einen geringeren Gesamtphosphorgehalt im Vergleich zur Ausgangsasche auf, was auf die Umwandlung von Oxiden in Sulfate und Hydroxide zurückzuführen ist.

Auf einen zusätzlichen Schritt zur Schwermetallabreicherung wurde in diesem Versuchsaufbau verzichtet. **Abbildung 5** zeigt den schematischen Ablauf der Kreislaufversuche.

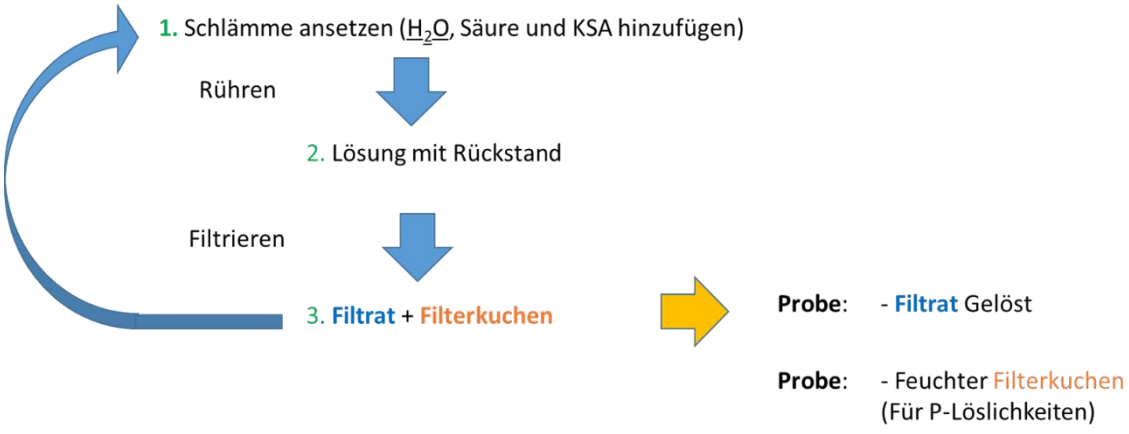


Abbildung 5: Schema der Kreislaufversuche im Technikum

Kreislaufversuche – Salpetersäure

Die Versuche verliefen grundsätzlich analog zu den Untersuchungen mit Schwefelsäure. Allerdings trat zusätzlich eine ausgeprägte Vergelung des Filtrats auf, sodass ein stabiler Kreislaufzustand zunächst

nicht erreicht werden konnte. Auch durch verschiedene Anpassungen der Prozessführung ließ sich zunächst keine wesentliche Verbesserung erzielen.

Erst durch die Zugabe von Ammoniumsulfat, wodurch eine zusätzliche Fällung induziert und die Vergelung des Filtrats deutlich reduziert wurde, konnte ein stabiler Betrieb mit bis zu 27 Zyklen realisiert werden. Dies hat zugleich den Vorteil das eine weitere Stickstoffquelle als Nährstoff hinzugefügt wird. Der Versuch wurde anschließend planmäßig beendet.

Die resultierenden Filterkuchen wiesen eine höhere Bioverfügbarkeit (bis ca. 90 %) im Vergleich zu reinen Salpetersäuresystemen auf. Die Restfeuchte lag im Bereich von 28–30 %.

AP 3.2.3. Untersuchung Granulationsprozess

Der Granulationsprozess umfasste zunächst das Aufmahlen aller festen Komponenten (Filterkuchen, Asche, Nährstoffe) sowie deren anschließende trockene Vormischung im Eirich-Mischer. Während der Granulation auf dem Granulierteller (**Abbildung 6**) wurde ein Teil des Pulvers vorgelegt und anschließend iterativ mit Granulierflüssigkeit besprüht und weiterem Pulver ergänzt. Die erzeugten Granulate wurden anschließend mikrowellengetrocknet und auf eine Korngröße von 2–5 mm abgesiebt. Die Bewertung erfolgte anhand von Kornform und Festigkeit.



Abbildung 6: Vorversuche Granulierteller

In ersten Vorversuchen mit unbehandelter Klärschlammasche (KSA) und Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) unter Verwendung von Wasser als Granulierflüssigkeit konnten zwar sehr runde, jedoch wenig feste Partikel erzeugt werden. Durch den Einsatz von Filtrat aus den Schwefelsäure-Kreislaufversuchen ließ sich die Festigkeit verbessern, blieb jedoch begrenzt. Versuche mit getrocknetem, fein gemahlenem Filterkuchen und MAP führten hingegen zu sehr festen, jedoch weniger sphärischen Granulaten, was auf eine unzureichende Zerkleinerung zurückzuführen ist.

Insgesamt zeigten die Ergebnisse, dass eine ausreichende Feinheit der Ausgangsmaterialien entscheidend für Kornform und Bindeverhalten ist. Die Verwendung von reinem Wasser als

Granulierflüssigkeit ist nicht ausreichend; verbesserte Ergebnisse wurden durch den Einsatz salzhaltiger Lösungen bzw. Prozesswasser erzielt.

AP 3.2.4. Diskontinuierlicher Versuchsbetrieb zur Prozessoptimierung

Die in AP 3.2.3 begonnenen Granulationsversuche wurden fortgeführt und systematisch erweitert. Dabei zeigte sich, dass feuchter Filterkuchen – insbesondere aus dem Schwefelsäuresystem – trotz moderater Restfeuchte (20–25 %) stark klebrig ist und sich ohne energieaufwendige Trocknung nur schwer zerkleinern lässt. Dies erschwert die direkte Verarbeitung im Granulierteller.

Zur Lösung wurden zwei Verfahrensrouten untersucht:

(1) partielle Trocknung und Zerkleinerung sowie

(2) direkte Granulation im Intensivmischer.

Route 1 (Zerkleinerung): Durch Kombination von Filterkuchen mit Klärschlammasche (KSA) oder ausgewählten Nährstoffen konnte die Klebrigkeit reduziert und eine ausreichende Mahlbarkeit erreicht werden. Dies gelang insbesondere beim Salpetersäure-System mit geringeren Zusatzmengen als beim Schwefelsäure-System. Eine vollständige Vermeidung von Trocknung ist möglich, jedoch prozessabhängig und beim Schwefelsäure-Filterkuchen aufwendiger.



Abbildung 7: Links: Granulate im Intensivmischer; rechts oben: ein P8 Dünger, rechts unten: ein P15 Dünger – beide mit Filterkuchen aus der Versuchsanlage.

Route 2 (Intensivmischer): Die direkte Granulation feuchten Filterkuchens im Intensivmischer erwies sich als besonders vielversprechend (**Abbildung 7**). Durch Zugabe geeigneter Nährstoffe und geringer Mengen an trockenem Material konnten reproduzierbar runde, stabile Granulate im Zielbereich von 2–5 mm mit Ausbeuten von über 70 % hergestellt werden. Die Prozessführung (insbesondere Wasserzugabe) hat einen entscheidenden Einfluss auf Qualität und Reproduzierbarkeit.

Zusätzlich zeigte sich, dass eine Kombination verschiedener Filterkuchen die Verarbeitbarkeit verbessert und dass das Unter- und Überkorn ohne negative Effekte in den Prozess zurückgeführt wurde, konnte ohne, dass sich hier nachteilige Effekte für die Festigkeit der Granulate ergab.

Bezüglich Auflöseverhalten zeigten die Granulate in Wasser und NAC-Lösung ein reproduzierbares Lösungsverhalten. In NAC zerfallen sie überwiegend vollständig, während sie in Wasser strukturell stabil bleiben, jedoch Nährstoffe freisetzen. Insgesamt stellt die Granulation über den Intensivmischer die bevorzugte Verfahrensroute dar, da sie ohne aufwendige Vortrocknung auskommt.

AP 3.3. Laborative Schwermetallabtrennung

AP 3.3.1. Versuchsaufbau zur elektrochemischen Schwermetallabreicherung

Im Rahmen des Arbeitspakets wurde eine kompakte Elektrolysezelle für den dynamischen Betrieb von Klärschlammascheschlämmen konstruiert. Die Zelle verfügt über einen variablen Zulauf (Reservoir oder Kreislaufbetrieb), einen transparenten Plexiglaszylinder mit austauschbarem Volumen, einstellbare Graphitelektroden sowie eine Druckluftdurchmischung zur Vermeidung von Sedimentation. Erste Vorversuche erfolgten im statischen Betrieb mit einem Zellvolumen von 1,4 L und Graphitelektroden (5 mm Abstand, 40 cm² Oberfläche, **Abbildung 8**).



Abbildung 8: Elektrolysezelle + Graphitkathode

AP 3.3.2. Test & Untersuchungen zur elektrochemischen Schwermetallabreicherung

Zur Bewertung der Schwermetallabscheidung mittels Elektrolyse wurden Vorversuche an der Testzelle (**Abbildung 8**) durchgeführt. Aufgrund ungünstiger Versuchsparameter (zu großer Elektrodenabstand, hohes Verhältnis von Flüssigkeitsvolumen zu Elektrodenoberfläche) kam es bei niedrigen Spannungen

kaum zu Stromfluss. Bei erhöhten Spannungen (3–5 V) dominierte die Wasserelektrolyse, sodass insgesamt nur eine sehr geringe Schwermetallentfernung erzielt wurde. Nennenswert abgeschieden wurden lediglich Eisen, Kupfer und Blei.

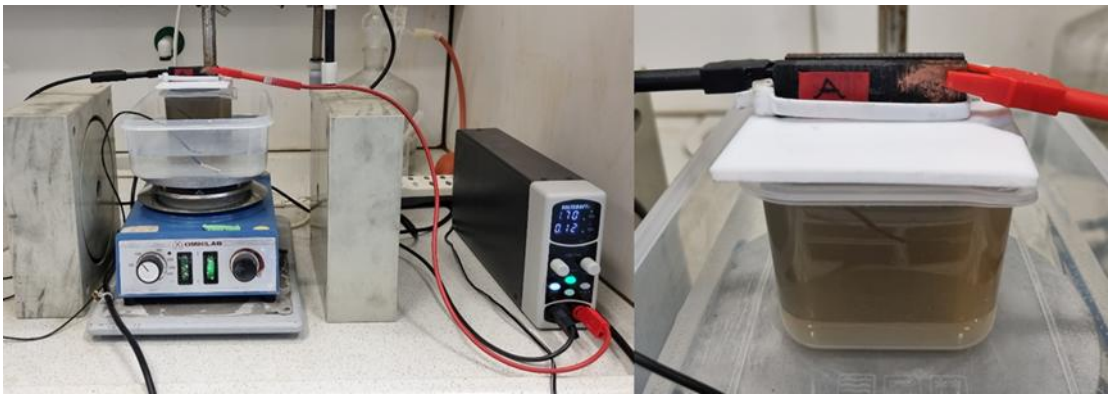


Abbildung 9: Aufbau der Elektrolyseversuche im kleineren Maßstab

Aufgrund der geringen Effizienz wurde der Fokus auf die Schwermetallabreicherung mittels Fällung gelegt. Parallel hierzu wurden die Elektrolyseversuche mit einem deutlich reduzierten Zellvolumen (150 mL), kleinerem Elektrodenabstand und variierenden Elektrodenmaterialien fortgeführt (**Abbildung 9**). Untersucht wurden unterschiedliche Kombinationen aus Graphit, Blei, Lötzinn und Aluminium als Kathoden sowie Graphit, Platin und Magnesium als Anoden.

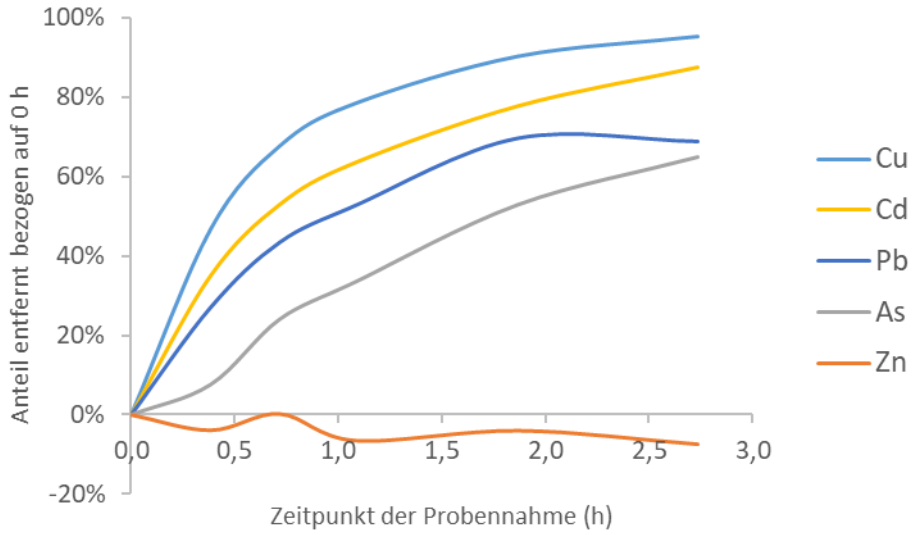


Abbildung 10: Beispiel Elektrolyse mit Graphit Kathode und Magnesium Anode

Unabhängig von den eingesetzten Materialien blieb die Abscheidegeschwindigkeit insgesamt gering (**Abbildung 10**). In Salpetersäure-Filtraten konnten im Wesentlichen nur Kupfer und Blei entfernt werden, während in Schwefelsäure-Filtraten zusätzlich Arsen und partiell Cadmium abgeschieden wurden. Eine vergleichsweise selektive Kupferabscheidung war bei niedriger Spannung (ca. 1,7 V) mit Graphitelektroden möglich, erfolgte jedoch nur sehr langsam. Insgesamt erwies sich die Elektrolyse unter den stark sauren Bedingungen der Filtrate als deutlich weniger effizient als die Sulfidfällung, weshalb die Arbeiten in diesem Arbeitspaket abgeschlossen wurden.

AP 3.3.3. Versuche Schwermetallabreicherung mit regionaler Asche & AP 3.3.4. Untersuchung zur Übertragung auf andere Standorte

Aufgrund der insgesamt unzureichenden Ergebnisse bei der elektrochemischen Schwermetallabreicherung wurden die weiteren Untersuchungen ausschließlich mittels Sulfidfällung durchgeführt. Die Auswahl geeigneter Aschen erfolgte auf Basis der Ergebnisse aus **AP 3.1.3** und **AP 3.1.4** in Abstimmung mit pontes pabuli. Die Versuche wurden mit Salpeter- und Schwefelsäure durchgeführt und zeigten für beide Säuresysteme weiterhin hohe Phosphorverfügbarkeiten (≥ 90 %), vergleichbar mit der Modell-Klärschlammasche.

Das Grundverfahren erwies sich insgesamt als vielversprechend, offenbarte jedoch Einschränkungen bei bestimmten Schwermetallen, insbesondere Nickel und Zink, die nur unzureichend abgetrennt werden konnten. Als Alternative zur kostenintensiven Erhöhung von Säureeinsatz oder Temperatur wurde daher von pontes pabuli eine erweiterte Verfahrensvariante entwickelt und im Labormaßstab validiert.

Diese Variante umfasst nach dem Säureaufschluss und der Fest-Flüssig-Trennung eine gezielte Schwermetallfällung mittels Na_2S sowie eine anschließende pH-Wert-Anhebung zur Phosphorfällung (**Abbildung 11**). Alternativ kann der Aufschluss mit dem Schwermetallfällungsschritt kombiniert werden, um die Anzahl der Prozessschritte zu reduzieren. Der Vorteil dieses Ansatzes liegt in einer verbesserten Abtrennung sowohl löslicher als auch schwerlöslicher Schwermetalle sowie in einem erhöhten Phosphorgehalt im Produkt. Nachteile bestehen in einer erhöhten Menge an Nebenstoffen sowie zusätzlichen Prozessschritten.



Abbildung 11: Links: getrocknetes P-reiches Substrat aus der OH-Fällung nach der Zerkleinerung und rechts die Verfahrensvariante für schwermetallreiche Aschen (Labor)

Die erzeugten Produkte zeigten hohe Neutralammoniumcitrat-Löslichkeiten (90–100 % des Gesamtphosphors), jedoch eine geringere Wasserlöslichkeit infolge der höheren pH-Werte während der Fällung. Die Versuche führten zu einer Parametermatrix, die eine gezielte Anpassung der Prozessbedingungen an unterschiedliche Aschen ermöglicht.

Ergänzend wurden alternative flüssige Fällungsmittel untersucht. Während MetalClean A eine vergleichbare Wirksamkeit zu Na_2S zeigte (mit teilweise besseren Ergebnissen für As und Pb), erwies sich MetalClean B als weitgehend ineffektiv. Das Fällungsverhalten von MetalClean A entspricht hinsichtlich der Phosphorabtrennung dem von Na_2S, sodass es als potenzielle Alternative bewertet werden kann.

AP 3.5. Konzeptionelle Entwicklung eines analytischen Qualitätssicherungssystems

AP 3.5.4. Konzeptionelle Entwicklung eines analytischen Qualitätssicherungssystems

Die im **AP 2.1** entwickelten Analyseverfahren wurden weiter angepasst und optimiert. Durch die Inbetriebnahme einer neuen ICP-OES konnte die Analytik vereinfacht werden, sodass Elemente wie Aluminium und Eisen nun zuverlässig mittels ICP-OES bestimmt werden können. Gleichzeitig wurden die Kalibrierbereiche erweitert, um den Verdünnungsaufwand zu reduzieren. Kupfer und Zink werden weiterhin parallel mittels ICP-MS und ICP-OES analysiert, um eine kontinuierliche Qualitätssicherung und Gerätevalidierung zu gewährleisten.

Im Rahmen des Arbeitspakets wurde ein Qualitätssicherungssystem für einen zukünftigen Produktionsprozess entwickelt und sukzessive weiter ausgebaut. Dieses umfasst sowohl die Bewertung der Rohstoffqualität als auch die Definition steuerungsrelevanter Analyseparameter (z. B. pH-Wert, Suspension, Viskosität, Feuchtegehalt), die aus den Ergebnissen der **Arbeitspakete AP 3** abgeleitet wurden.

Da nasschemische Analysen sehr zeitaufwendig sind und sich nur eingeschränkt für eine kontinuierliche Qualitätssicherung eignen, wurde die Eignung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) als alternative Analysemethode systematisch untersucht. Da der Königswasseraufschluss einen unlöslichen Rest von etwa 20–40 % (vorwiegend silikatische Phasen) hinterlässt, konzentrierte sich der Vergleich auf gut lösliche Elemente wie Ca, P und S. Darüber hinaus konnten auch einige Schwermetalle, beispielsweise Zink oder Blei, grundsätzlich in guter Übereinstimmung mit den nasschemisch ermittelten Werten nachgewiesen werden. Elemente wie Na, K, Si oder Ti wurden aufgrund methodischer Unterschiede nicht berücksichtigt, da hierfür Aufschlüsse mit Flusssäure erforderlich wären.

Hierzu wurden die Proben als Presstabletten analysiert. Nach der Trocknung bei 105 °C (mit Ausnahme der Aschen) und anschließendem Aufmahlen wurden die Proben mit einer definierten Menge Wachs vermischt und zu Tabletten gepresst. Dieses Verfahren ist zwar in der Probenvorbereitung vergleichsweise aufwendig, bietet jedoch Vorteile im laufenden Betrieb gegenüber dem nasschemischen Aufschluss, da auf den Einsatz eines Mikrowellenaufschlussgeräts, einer ICP-OES sowie der entsprechenden Laborausstattung verzichtet werden kann. Auch beim nasschemischen Aufschluss müssen die Proben zunächst getrocknet, homogenisiert und gemahlen werden, bevor eine Analyse erfolgen kann.

Zudem wurden verschiedene Messprogramme (Standardmethoden und eine hauseigene Methode für Klärschlammaschen) sowie unterschiedliche Korrekturansätze (ohne Korrektur, Glühverlust, Matrixkorrektur) untersucht. Vergleichsmessungen an identischen Proben zeigten, dass insbesondere die Elemente Calcium und Phosphor eine deutliche Abhängigkeit von Mess- und Auswertungsmethode aufweisen. **Tabelle 2** zeigt dies exemplarisch an einem Produktfilterkuchen aus dem Aufschluss mit Schwefelsäure.

Die Untersuchungen wurden mit mehreren Proben wiederholt. Dabei lieferten häufig die hauseigene Methode unter Berücksichtigung des Glühverlustes sowie Ansätze mit definierter Matrix die besten Ergebnisse. Bei unbekannter Probenzusammensetzung erwies sich hingegen die Standardmethode ohne Korrektur als vergleichsweise robust.

Tabelle 2: RFA Analyse von einem repräsentativen Filterkuchen aus der Versuchsanlage, Vergleich von Methoden und Auswertung

	Variation der RFA Methode						Nasschemie
Hauptelemente	**M1**	**M2**	**M3**	**M4**	**M5**	**M6**	**OES/MS**
Al	4,0%	4,1%	4,4%	4,2%	4,3%	4,4%	4,2%
Ca	20,2%	15,1%	16,9%	16,1%	16,3%	16,9%	18,1%
Fe	3,1%	2,0%	2,4%	2,4%	2,4%	2,5%	2,5%
K	0,4%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,4%	0,3%
Mg	0,5%	0,5%	0,5%	0,6%	0,6%	0,6%	0,6%
Na	0,4%	0,4%	0,4%	0,5%	0,5%	0,5%	0,4%
P	13,2%	11,6%	12,6%	12,9%	13,1%	13,6%	14,3%
S	0,4%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,4%

Für die routinemäßige Qualitätskontrolle erscheint das Verfahren grundsätzlich geeignet, insbesondere wenn ausreichend Referenzdaten vorliegen und systematische Abweichungen – wie beispielsweise Minderbefunde beim Phosphor – entsprechend korrigiert werden können.

Die Ergebnisse zeigen insgesamt, dass die Genauigkeit der RFA-Analysen stark von der gewählten Kalibrier- und Korrekturmethode abhängt. Ergänzend wurde der Einsatz interner Standards (z. B. Cr_2O_3) geprüft. Erste Ergebnisse deuten auf ein Potenzial zur Verbesserung hin, ein eindeutiger Mehrwert gegenüber den etablierten Methoden konnte jedoch bislang nicht abschließend nachgewiesen werden.

AP 3.6 Bewertung und Testung der Düngerprodukte

AP 3.6.1. Physikalisch und chemische Bewertung des diskontinuierlichen Anlagenbetriebs

Die in der Versuchsanlage hergestellten Proben wurden hinsichtlich ihrer Eigenschaften analysiert und mit den Ergebnissen aus den Vorversuchen verglichen. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Bestimmung der Phosphorverfügbarkeit (neutral ammoniumcitrat-löslich, wasserlöslich sowie Gesamtphosphor). Die hohen Bioverfügbarkeiten aus den Voruntersuchungen konnten bestätigt werden.

Darüber hinaus wurden Bestimmungen von Cr(VI) durchgeführt, da hierzu in der Literatur bislang nur begrenzte Daten vorliegen. Die Analytik ist hierbei anspruchsvoll, da Cr(VI) unter üblichen Aufschlussbedingungen zu Cr(III) reduziert werden kann und eine Differenzierung mittels Standardverfahren (ICP-OES/ICP-MS) nicht möglich ist. Daher wurde die Eignung der DIN EN 16318 für Klärschlammaschen und daraus gewonnene Filterkuchen überprüft.

Die Ergebnisse zeigten für Klärschlammaschen unzureichende Wiederfindungsraten von Cr(VI), sodass die Methode hier nur eingeschränkt geeignet ist. Gleichzeitig deutet sich an, dass die Aschen vorhandenes Cr(VI) tendenziell zu Cr(III) reduzieren, was grundsätzlich positiv zu bewerten ist (**Tabelle 3**). Der erhöhte Befund bei der Probe KSA 3 blieb jedoch unklar und wurde nicht weiterverfolgt, da diese Asche im weiteren Projektverlauf nicht berücksichtigt wurde.

Tabelle 3: Cr(VI) Ergebnisse KSA

Probenname	Wiederfindungsrate Aufstockung		Menge in Asche	
	Probe + CrIII	Probe + CrVI	Cr_{Gesamt} Köwa	CrVI
Soll/Ziel - Blindwert	<5 %	75-125 %	-	< 1,5 mg/kg
Blindwert	0 %	89 %	-	-
KSA Modell	1 %	49 %	110 mg/kg	0,3 mg/kg
KSA 2	0 %	0 %	122 mg/kg	0,0 mg/kg
KSA 3	0 %	22 %	367 mg/kg	3,8 mg/kg
KSA 4	0 %	1 %	154 mg/kg	0,0 mg/kg

Für Filterkuchen wurden hingegen deutlich bessere Wiederfindungsraten bei gleichzeitig sehr niedrigen Cr(VI)-Gehalten unterhalb der relevanten Grenzwerte erzielt (**Tabelle 4**). Insgesamt deutet sich an, dass unter den Prozessbedingungen eher eine Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) erfolgt. Für eine mögliche Zertifizierung der Ergebnisse sind jedoch weitergehende methodische Optimierungen, beispielsweise durch angepasste Aufschlussverfahren oder chromatographische Trennmethoden, erforderlich.

Tabelle 4: Cr(VI) Ergebnisse Filterkuchen aus der Modellasche

Probenname	Wiederfindungsrate Aufstockung		Menge in Asche	
	Probe + CrIII	Probe + CrVI	Cr_{Gesamt} Köwa	CrVI
Soll/Ziel - Blindwert	<5 %	75-125 %	-	< 1,5 mg/kg
Blindwert	0 %	89 %	-	-
KSA Modell	1 %	49 %	110 mg/kg	0,3 mg/kg
H_2SO_4 FK	0 %	81 %	104 mg/kg	0,7 mg/kg
HNO_3 FK	1 %	39 %	174 mg/kg	0,2 mg/kg
$HNO_3 + (NH_4)_2SO_4$ FK	0 %	82 %	102 mg/kg	0,1 mg/kg

Ergänzend wurden mineralogische Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) durchgeführt (**Abbildung 12**). Diese zeigten, dass die Aschen überwiegend kristallin vorliegen, jedoch komplexe Mischphasen enthalten. Der Phosphor ist dabei unter anderem in Aluminium-, Calcium- und Magnesiumphosphaten gebunden. Im Filterkuchen hingegen dominieren amorphe und niedrigkristalline Phasen, sodass eine eindeutige Zuordnung nur eingeschränkt möglich ist.

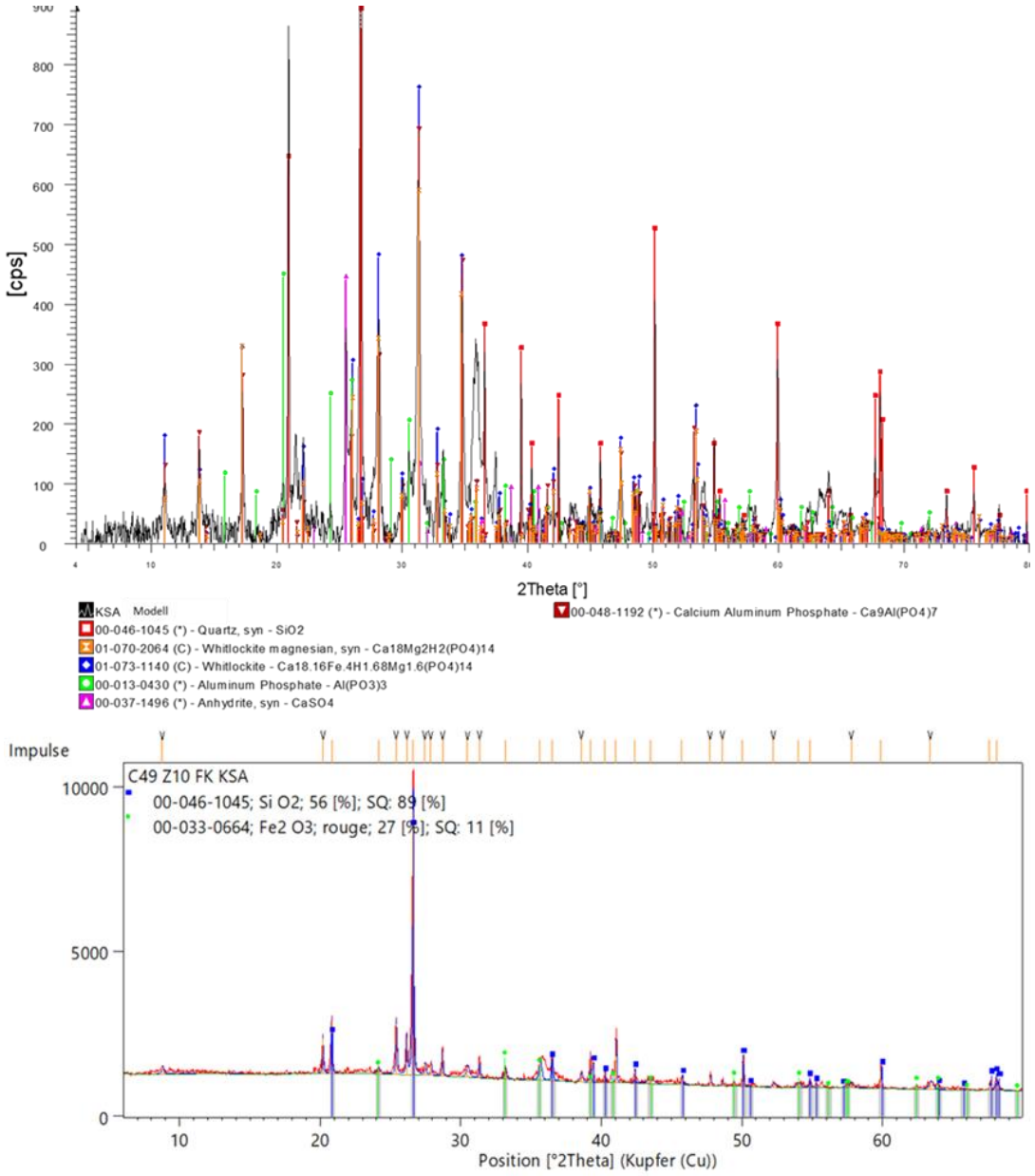


Abbildung 12: **Oben:** Diffraktogramm der Modellasche aus der Wirbelschichtverbrennung **Unten**: Diffraktogramm vom unlöslichen Rückstand (mit Salpetersäure extrahiert) der Modellasche aus der Wirbelschichtverbrennung die Verfahrensvariante für schwermetallreiche Aschen (Labor)

AP 3.6.2. Begleitende physikalisch und chemische Bewertung des kontinuierlichen Anlagenbetriebs

Die chemisch-analytische Bewertung des kontinuierlichen Anlagenbetriebs erfolgte weiterhin an der MFPA. Hierzu wurden sämtliche gewonnenen Filtrate hinsichtlich ihrer Hauptelemente (P, Al, Ca, Fe, K, Mg, Na und S) sowie ihrer Schwermetallgehalte analysiert. Ergänzend wurden Parameter wie pH-Wert und Dichte bestimmt.

Ausgewählte Filterkuchen wurden in Doppelbestimmung aufgeschlossen, um sowohl den verfügbaren Phosphor (neutral ammoniumcitrat-löslich, wasserlöslich sowie Gesamtphosphor mittels

Königswasseraufschluss) als auch die Gehalte an Haupt- und Spurenelementen zu bestimmen. Zusätzlich wurden die Restfeuchten bei verschiedenen Temperaturen ermittelt, um eine Vergleichbarkeit mit den Filtratdaten zu gewährleisten. Ergänzend wurden bei ausgewählten Proben der unlösliche Rückstand sowie der Glühverlust bestimmt.

Bei Versuchsreihen mit Salpetersäure wurde zudem der Nitratgehalt mittels Ionenchromatographie analysiert; bei Feststoffproben erfolgte dies nach Wasseraufschluss. Alternativ konnte der Gesamtstickstoff (TNb) photometrisch bestimmt werden.

Darüber hinaus wurden in Abstimmung mit pontes pabuli Proben für mehrere Pflanzversuche bereitgestellt. Diese wurden entweder vollständig analytisch charakterisiert, vorab weiterverarbeitet (z. B. durch Granulation) oder stammten aus eigenen Laboruntersuchungen. Die Ergebnisse zeigten überwiegend eine hohe Düngewirkung der untersuchten Materialien.

AP 5. Bilanzierungen, Stakeholder und Anschlussphase zur kommerziellen Umsetzung

AP 5.4. Projektkoordination und Öffentlichkeitsarbeit

AP 5.4.1. Öffentlichkeitsarbeit

Projektpartner wurden bei den Vorbereitungen der organisierten Workshops und anderen Veranstaltungen unterstützt.

2 Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Verweises

Die beantragten Projektmittel wurden vollständig abgerufen. Dennoch ergaben sich gegenüber dem ursprünglichen Projektantrag Verschiebungen zwischen einzelnen Ausgabenpositionen.

Im Bereich der Personalkosten sowie der Sachausgaben kam es zu Verschiebungen gegenüber der ursprünglichen Planung. So lagen die Ausgaben in den Entgeltgruppen E13–E15 um etwa 10.000 € unter den vorgesehenen Ansätzen. Demgegenüber entstanden in anderen Entgeltgruppen Mehraufwendungen in vergleichbarer Höhe.

Die erhöhten Personalkosten für technische Mitarbeitenden sind insbesondere darauf zurückzuführen, dass deutlich mehr Laborversuche durchgeführt wurden als ursprünglich geplant. Hintergrund hierfür war die Entwicklung von drei unterschiedlichen Verwertungsvarianten für die verschiedenen Aschetypen, wodurch sich ein erhöhter experimenteller Aufwand ergab. Zudem wurde der analytische Umfang ausgeweitet, da neben der festen Phase häufig auch die flüssige Phase untersucht wurde, um eine detailliertere Bilanzierung der Stoffströme zu ermöglichen.

Dies wirkte sich auch auf die Ausgaben für Verbrauchsmaterialien und Sachkosten (insbesondere F0838 und F0842) aus. Der erhöhte Versuchsaufwand führte zu einem gesteigerten Materialverbrauch, während gleichzeitig Preissteigerungen bei wesentlichen Betriebsmitteln, wie beispielsweise Argon, zu zusätzlichen Kosten beitrugen.

Demgegenüber fielen die Dienstreisekosten deutlich geringer aus als geplant, da ein Großteil der Abstimmungen in Form von Online-Meetings durchgeführt wurde, tatsächlich entstanden lediglich geringe Kosten in Höhe von unter 1.000 €.

3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Im Rahmen des Projekts ist es gelungen, das vom Projektpartner pontes pabuli entwickelte Verfahren zur Phosphorrückgewinnung gezielt weiterzuentwickeln und auf unterschiedliche Aschetypen sowie Anwendungsfälle zu übertragen. Durch die durchgeführten analytischen und experimentellen Untersuchungen konnten die maßgeblichen kausalen Zusammenhänge identifiziert und eine technisch umsetzbare Prozessführung abgeleitet werden. Zentrale verfahrenstechnische Fragestellungen wurden dabei im Labormaßstab geklärt und erfolgreich auf den kleintechnischen Maßstab übertragen.

Trotz der hohen Komplexität infolge variierender Aschezusammensetzungen konnte eine gute Übertragbarkeit der Ergebnisse erreicht werden. Auf dieser Grundlage wurden robuste Prozessführungen entwickelt, geeignete technische Lösungsansätze abgeleitet sowie ein analytisches Qualitätssicherungssystem etabliert.

Die Projektziele wurden trotz notwendiger Anpassungen im Projektverlauf innerhalb der vorgesehenen Personal- und Sachkosten erreicht. Die erzielten Ergebnisse stellen eine wesentliche Grundlage für die weitere technische Umsetzung dar und führen zu einer deutlichen Erweiterung der technologischen Kompetenz der Projektpartner. Die hohe Forschungsintensität des Vorhabens wird durch die nachgewiesene grundsätzliche Einsatzfähigkeit des Verfahrens im Kontext regionaler Stoffkreisläufe gerechtfertigt.

4 Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die im DreiSATS-Teilbereich erzielten Projektergebnisse zur Phosphorrückgewinnung aus Verbrennungsaschen sind insgesamt sehr positiv und lassen eine wirtschaftliche Verwertbarkeit durch die beteiligten Industriepartner erwarten.

Im Verlauf der Projektbearbeitung konnten insbesondere die Kompetenzen im Bereich der Rezepturentwicklung sowie der Durchführung und Auswertung von Laborversuchen deutlich erweitert werden. Darüber hinaus wurde im Bereich der Analytik umfangreiches Wissen aufgebaut. Dies betrifft sowohl die Standardisierung bestehender Analyseverfahren als auch die Einführung und Implementierung neuer Methoden sowie die Untersuchung zusätzlicher Probenarten.

Auf dieser Grundlage besteht künftig die Möglichkeit, die industriellen Partner bei der weiteren Hochskalierung des Verwertungskonzepts – hin zu Demonstrationsanlagen und einer wirtschaftlichen Umsetzung – gezielt analytisch zu unterstützen. Dies umfasst insbesondere qualitätssichernde Untersuchungen von Einsatzstoffen und Produkten, um stabile, reproduzierbare Produktionsprozesse sowie eine verlässliche Kontrolle der Ausgangsstoffe sicherzustellen.

5 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Es existieren zahlreiche laufende Projekte zum Phosphorrecycling aus Klärschlamm und Klärschlammasche, sowohl innerhalb als auch außerhalb der Fördermaßnahme RePhoR. Das vom Projektpartner pontes pabuli entwickelte pontes-pabuli-Verfahren weist dabei deutliche konzeptionelle und technologische Unterschiede zu bestehenden Ansätzen auf.

Diese Eigenständigkeit konnte durch die Erteilung eines Patents für das Grundverfahren untermauert werden. Nach aktuellem Kenntnisstand sind keine vergleichbaren Entwicklungs- oder Umsetzungsaktivitäten bekannt, die einen ähnlichen verfahrenstechnischen Ansatz verfolgen.

6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Die Darstellung der Projektergebnisse erfolgte bislang vorrangig im Rahmen gemeinsamer Präsentationen mit den Verbundpartnern auf Fachveranstaltungen, Tagungen und Messeauftritten.

Darüber hinaus befinden sich weitere Veröffentlichungen in Vorbereitung, die in enger Abstimmung mit den Projektpartnern erarbeitet werden und sowohl Beiträge in Fachzeitschriften als auch Präsentationen auf einschlägigen Fachveranstaltungen umfassen.

Zur nachhaltigen Verbreitung der Projektergebnisse ist zudem vorgesehen, die Themen Klärschlamm- und Nährstoffrecycling weiterhin im Rahmen von Weiterbildungsangeboten zu adressieren. Entsprechende Seminare im Themenfeld „Entsorgung und Verwertung organischer Reststoffe“ sollen fortgeführt und bedarfsgerecht ausgebaut werden.