
	<b>ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)</b>		
	<b>EFRE-Abschlussbericht</b>		
Seite 1 von 20	<b>Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung</b>	Revision 02 Version: 00	18.10.2023

<b>Führende KKS-Nummer</b>	F1
<b>enthaltene KKS-Nummern</b> (bzw. analog zur führenden KKS)	F1
<b>Dokumentnummer (MVV)</b>	161090-000-00
<b>Dokumentnummer (Lieferant)</b>	<i>(optional)</i>
<b>Dokumententitel</b>	EFRE-Abschlussbericht - Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung
<b>Bauteil-Bestellbezeichnung</b>	<i>(optional)</i>
<b>Dokumententyp</b> (gem. MVV-Dokumententyp)	1610 Inbetriebnahmeberichte
<b>Kapitelnummer</b> (gem. Gesamtinhalts- und Unterlagenverzeichnis)	
<b>Dateiname</b>	
<b>Revision</b>	02
<b>Versionsdatum</b>	18.10.2023
<b>Lieferant / Hersteller</b>	MVV
<b>Gewerk / Los</b>	
<b>Seitenanzahl des Dokuments</b>	
<b>Anzahl Anhänge des Dokuments</b>	
<b>Zusammenfassung Dokumenteninhalte</b>	Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung

	<b>ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)</b>			
	<b>EFRE-Abschlussbericht</b>			
Seite 2 von 20	<b>Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung</b>		Revision 02 Version: 00	18.10.2023

## **EFRE-Abschlussbericht** *Vorl. Wissenschaftlicher Endbericht*


der Klärschlammbehandlungsanlage DR MK6 (übergeordnet)

für das Bauvorhaben

### **ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)**


im HKW Mannheim

Revision	Inhalt	Datum/erstellt	Datum/geprüft	Datum/freigegeben d. AG
00	Erstausgabe	28.09.2023/MH		
01	Rev. 01	03.10.2023/SK		
02	Rev. 02	18.10.2023/MB		18.10.2023/MB

	<b>ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)</b>		
	<b>EFRE-Abschlussbericht</b>		
Seite 3 von 20	<b>Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung</b>	Revision 02 Version: 00	18.10.2023

## Inhalt

<b>1</b>	<b>VERFAHREN UND ABLAUF DER ASCHEPRODUKTION .....</b>	<b>4</b>
1.1	Einleitung .....	4
1.2	Verfahrensbeschreibung .....	4
1.3	Ascheproduktion .....	7
<b>2</b>	<b>PRÄSENTATION DER OUTPUT-ERGEBNISSE .....</b>	<b>9</b>
2.1	Erste Klärschlammbehandlungskampagnen und Probenahme .....	10
2.2	Physikalisch-chemische Ascheanalysen und Analysenumfang .....	11
2.3	Ergebnis der Klärschlamm- und Ascheuntersuchungen .....	12
2.4	Fazit .....	15
2.5	Vegetationsversuch .....	15
2.6	Schlussfolgerung/Diskussion .....	18
<b>3</b>	<b>BISHERIGE BEWERTUNG DES VERFAHRENS ZUR PHOSPHOR- RÜCKGEWINNUNG .....</b>	<b>18</b>
<b>4</b>	<b>UNTERSUCHUNG DER AUSWIRKUNGEN AUF DAS KORROSIONSV ERHALTEN DER KESSEL .....</b>	<b>19</b>
<b>5</b>	<b>FAZIT .....</b>	<b>19</b>
5.1	Fazit .....	19

	<b>ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)</b>		
	<b>EFRE-Abschlussbericht</b>		
Seite 4 von 20	<b>Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung</b>	Revision 02 Version: 00	18.10.2023

## 1 VERFAHREN UND ABLAUF DER ASCHEPRODUKTION

### 1.1 Einleitung

Dieser Bericht beinhaltet den wissenschaftlichen Endbericht zur Bewertung des Verfahrens zur Phosphor-Rückgewinnung sowie des erzielten Endprodukts (Klärschlamm-Asche).

### 1.2 Verfahrensbeschreibung

Die MVV Umwelt Asset GmbH plant am bestehenden MVV Umwelt Standort „Heizkraftwerk Mannheim“ (HKW) auf der Friesenheimer Insel, Otto-Hahn-Straße in Mannheim die Errichtung und den Betrieb einer großtechnischen Pilotanlage zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm.

Für die thermo-chemische Klärschlammbehandlung mit direktem P-Recycling nach dem Eu-PhoRe®-Verfahren wird der Anlagenpark des HKW Mannheim um zwei Drehrohröfen im Seitenstrom zu den mit Abfall befeuerten Kesseln MK4 und MK6 erweitert.


Zusätzlich zu den beiden Drehrohranlagen werden ein Annahme- und Lagerbereich mit Fördereinrichtungen für den angelieferten Klärschlamm sowie ein Lagerbereich für das erzeugte Dünger-Vorprodukt geschaffen.

Die auf einen jährlichen Durchsatz von bis zu 135.000 Mg (OS) Klärschlamm ausgelegten Einrichtungen werden den Klärschlamm aus verschiedenen kommunalen Kläranlagen, vorzugsweise aus der Umgebung von Mannheim, annehmen und in ein hochwertiges Vorprodukt für die Dünger-Produktion umwandeln.

Das Verfahren lässt sich wie folgt beschreiben:

Dem Müllkessel wird heißes Rauchgas aus dem 1. Zug entnommen und dem Drehrohr zugeführt. Hierzu im Gegenstromprinzip erfolgt die Aufgabe des Klärschlammes ohne Trocknung, lediglich unter Zugabe der Additive zugeführt. In der Regel werden die Klärschlämme auf der Kläranlage mechanisch auf einen Gehalt an Trockensubstanz (TS) von etwa 25 Gew% entwässert. Die vollständige Trocknung erfolgt im Drehrohr. Das Verfahren ist jedoch sehr flexibel hinsichtlich der TS-Gehalte der Klärschlämme. So trocknet beispielsweise das Klärwerk Mannheim den Klärschlamm thermisch auf TS-Gehalte von > 90 % vor, was für hier vorgestellte Verfahren mit weiteren Klärschlämmen jedoch unkritisch ist. Somit können auch Schlämme mit sehr niedrigeren TS-Gehalten angenommen werden, so dass in der Mischung ein recht große TS-Gehalt-Spanne abgedeckt werden kann.

Die hier zum Einsatz kommenden Additive sind wasserlösliche Alkali- und Erdalkalichloride (z. B. Kaliumchlorid, Magnesium-chlorid). Die Einbringung des Chlorids führt in den nachfolgenden Prozessschritten zur Bildung flüchtiger Schwermetallverbindungen, die beim Erhitzen des Gemisches ausgetrieben und mit den Abgasen abgezogen werden.

	<b>ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)</b>			
	<b>EFRE-Abschlussbericht</b>			
Seite 5 von 20	<b>Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung</b>		Revision 02 Version: 00	18.10.2023

Im ersten Behandlungsschritt wird der Klärschlamm getrocknet und unter Sauerstoffausschluss auf eine Temperatur um 700 Grad Celsius erhitzt. Durch diesen einer Pyrolyse entsprechenden Vorgang treten neben der enthaltenen Feuchte auch flüchtige Schwermetalle, bzw. Schwermetallverbindungen und Spaltprodukte der enthaltenen organischen Masse in Form von Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff in die Gasphase über. Das entstehende Gas ist schwach brennbar und kann zur Energiegewinnung weitergenutzt werden.

Der entstehende Pyrolysekoks wird nun in einem zweiten Verfahrensschritt weiter auf Temperaturen zwischen 900 und 1.000 Grad Celsius erhitzt, wobei der enthaltene Kohlenstoff unter Wärmeentwicklung mit dem Sauerstoff aus dem Rauchgas (6.8%) zu Kohlendioxid umgewandelt wird. Gleichzeitig erfolgt ein weiteres Austreiben flüchtiger Schwermetallverbindungen. Die entstehenden Prozessgase werden gemeinsam mit den zugeführten Rauchgasen und den entstehenden Brüden aus dem Prozess abgezogen und wieder der Feuerung der Abfallverbrennungsanlage zugeführt.

Der Ascheaustrag aus dem Drehrohr erfolgt über das Ausfallgehäuse entweder über Kühlschnecken oder über einen Notaustrag.

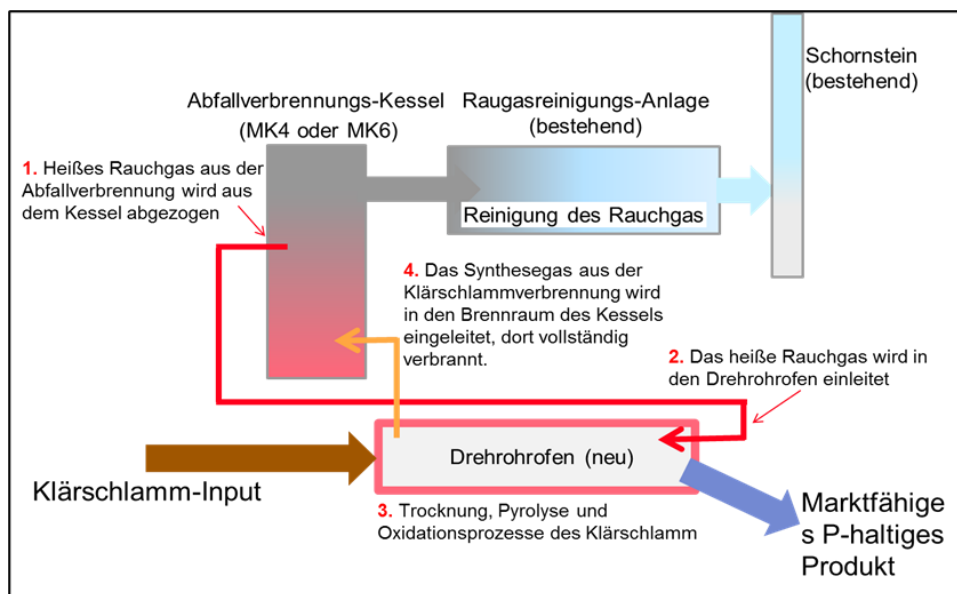


Abbildung 1: Vereinfachte Darstellung des Verfahrens



# ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)

EFRE-Abschlussbericht

Seite 6 von 20

Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung

Revision 02  
Version: 00

18.10.2023

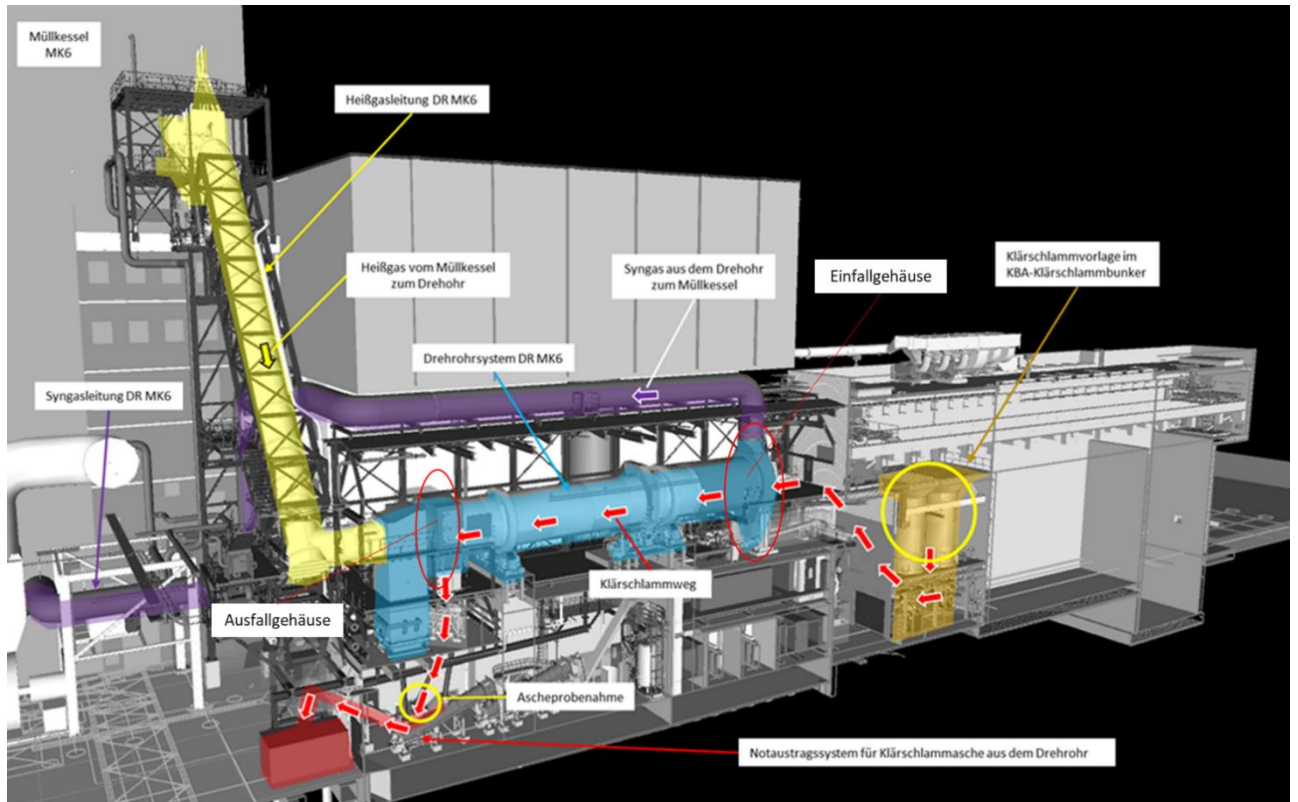



Abbildung 2: Überblick über die wesentliche Anlagenteile & Prozessführung



	<b>ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)</b>		
	<b>EFRE-Abschlussbericht</b>		
Seite 7 von 20	<b>Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung</b>		Revision 02 Version: 00 18.10.2023

Aufnahme 1: Drehrohr MK6 mit Drehrohrgebäude, Gasleitungen und Klärschlamm bunker




Aufnahmen 2,3 und 4: Asche-Austragssystem und -Abwurf, Ascheprobe



Aufnahmen 5 und 6: Nassschlammfördertechnik

### 1.3 Ascheproduktion

Im Rahmen der ersten Klärschlammbehandlungskampagne wurde die Klärschlammbehandlungsanlage für 1 Woche betrieben. Die für die wissenschaftlichen Untersuchungen relevanten Ascheproduktionen fanden an zwei Tagen während der Tagschicht statt. Der Klärschlamm wurde an diesen Tagen bestimmungsgemäß im Drehrohr behandelt, die Prozessparameter lagen

	<b>ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)</b>		
	<b>EFRE-Abschlussbericht</b>		
Seite 8 von 20	<b>Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung</b>	Revision 02 Version: 00	18.10.2023

im erwarteten Zielkorridor, wenn auch insgesamt noch nicht ganz optimal, aufgrund der sich erst in einer frühen Inbetriebsetzungsphase befindlichen und noch nicht optimierten Gesamtanlage.

- Am 20. März erfolgte zu eine Klärschlammbehandlungskampagne mit nicht konditioniertem Klärschlamm, als Referenz für die anschließende Kampagne mit  $MgCl_2$ -Lösung vermischten Klärschlamm.

Während der Referenz-Klärschlammbehandlungskampagne konnte das DR relativ schnell, d.h. ca. 2h nach erfolgter Klärschlammaufgabe, in den unteren Temperaturzielbereich für den Klärschlammbehandlungsprozess überführt werden. Das Heißgas aus dem Müllkessel erreichte über die relevante Klärschlammbehandlungsphase ca.  $900^{\circ}C$  im Mittel. Die Syngastemperatur hinter Drehrohr blieb mit gemittelt ca.  $300^{\circ}C$  im erwarteten Bereich, ebenso die DR-Manteltemperatur im Trocknungsteil der Trommel mit gemittelt ca.  $170^{\circ}C$ .

- Am 21. März erfolgt die Klärschlammbehandlungskampagne mit  $MgCl_2$ -Lösung versetztem Klärschlamm.

Während der Klärschlammbehandlungskampagne mit  $MgCl_2$ -Beimischung musste das DR länger mit Klärschlamm angefahren werden, um den unteren Temperaturzielbereich für den Klärschlammbehandlungsprozess zu erreichen. Grund hierfür war eine anfängliche Störung in der Nassschlammförderung, so dass in den ersten Stunden nur sehr wenig Klärschlamm in das DR aufgegeben wurde. Das Heißgas aus dem Müllkessel war im Vergleich zur Referenzfahrt etwas kälter und erreichte über die relevante Klärschlammbehandlungsphase ca.  $890^{\circ}C$  im Mittel. Die Syngastemperatur hinter Drehrohr war mit gemittelt  $285^{\circ}C$  etwas kälter, jedoch noch im erwarteten Bereich, ebenso die DR-Manteltemperatur im Trocknungsteil der Trommel mit gemittelt  $130^{\circ}C$ .


Für eine optimale Schwermetallentfrachtung werden Temperaturen deutlich oberhalb von  $900^{\circ}C$  in der Oxidationszone in der Drehrohtrommel benötigt, im optimalen Fall zwischen  $950-1.000^{\circ}C$ .

Während der ersten Ascheproduktion konnten wahrscheinlich nur Temperaturen um die  $900^{\circ}C$  erzielt werden.

Für diese Schlussfolgerung werden nachfolgende Betriebserkenntnisse und theoretische Überlegungen betrachtet:

1. Beide Klärschlammbehandlungskampagnen wurden aufgrund der erst beginnenden Inbetriebsetzung der Anlage im Teillastbetrieb durchgeführt, im unteren Bereich mit ca. 30% Nennlast. Das Drehrohr wurde annähernd auf Nennlastbetriebstemperaturen hochgefahren, d.h. der spezifische Wärmeverlust bezogen auf die behandelte Klärschlammmenge lag deutlich höher als im Nennlastfall. In der Konsequenz, d.h. unter Berücksichtigung des hohen anteiligen Wärmeverlusts über die Drehrohroberfläche, ist im unteren Teillastbereich ein insgesamt niedrigeres Temperaturniveau in der



	<b>ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)</b>		
	<b>EFRE-Abschlussbericht</b>		
Seite 9 von 20	<b>Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung</b>	Revision 02 Version: 00	18.10.2023

Oxidationszone innerhalb des Drehrohrs zu erwarten als im oberen Betriebsbereich des Drehrohrs.

- Die Temperaturmessung in der Heißgasleitung hinter Kesselaustritt vor den Heißgaschiebern im ersten Teil der Heißgasleitung sind strömungstechnisch weitestgehend ideal angeordnet und messen zuverlässig den Kernströmungsbereich.

Unter Berücksichtigung der Herstellerangaben der Heißgasleitung, der Abschätzung der geförderten Heißgasmenge und konservativen Annahmen für die meteorologischen Randbedingungen ergibt sich eine rechnerische Heißgaseintrittstemperatur in das DR von ca. 880°C, bei einer erwarteten Toleranz von etwa -20K. Eine signifikante Temperatursteigerung im Oxidationsbereich ist gem. obiger Einschätzung unter 1. kaum zu erwarten.

- Die Auswertung der visuellen Eindrücke aus den Klärschlammbehandlungskampagnen erhärtet ebenfalls die Erkenntnis, dass der Temperaturzielbereich in der Oxidationszone noch nicht ganz erreicht wurde.

Die hellrot leuchtende Flammenfront in der Oxidationszone des Drehrohr MK6 deutet auf Temperaturen um die 900°C hin (Bild unten links).

Im Vergleich hierzu ist die Flammenfront in der Oxidationszone aus einer EuPhoRe-Referenz-Testkampagne in einer anderen Anlage (großtechnische Vorschaltanlage – Oftringen/CH) deutlich heller und weist auf Temperaturen um die 1.000 °C hin (Bild unten rechts). Auch unter Berücksichtigung etwaiger verfälschender Effekte bei der Erhebung der Aufnahmen hinsichtlich der quantitativen Bewertung, bleibt festzustellen, dass die Flammenfront im der Oxidationszone des Drehrohr MK6 kühler war als aus den Betriebserfahrungen der Testkampagnen in der Referenzanlage bekannt.



Bild: Oxidationszone DR MK6




Bild Oxidationszone Referenzanlage ERZO

## 2 PRÄSENTATION DER OUTPUT-ERGEBNISSE

### Präambel

Die wissenschaftliche Begleitung des Projektes umfasst die Bewertung der produzierten Klärschlammaschen in der neu errichteten Klärschlammbehandlungsanlage der MVV mit dem EuPhoRe®-Verfahren.

	<b>ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)</b>		
	<b>EFRE-Abschlussbericht</b>		
Seite 10 von 20	<b>Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung</b>	Revision 02 Version: 00	18.10.2023

Grundlagen hierbei bildet sowohl die Einhaltung von Grenzwerten der nationalen Düngemittelverordnung (DüMV), als auch die Anlage, Durchführung und Auswertung von Vegetationsversuchen, um eine Düngewirkung von Klärschlammaschen nach dem EuPhoRe®-Verfahren nachzuweisen.

Ein internes Qualitätssicherungssystem soll im täglichen Anlagenbetrieb kurzfristig belastbare Aussagen über die stoffliche Eignung der erzeugten Phosphoraschen zur Abgabe an einen Abnehmer in der Düngemittelindustrie ermöglichen.

### ***Anpassung im Zeitablauf der Vegetationsversuche durch verzögerten Projektverlauf***

Um einen ordnungsgemäßen Vegetationsversuch mit einem vorgegebenen Zeithorizont von mindestens 5 Monaten zu gewährleisten, hätte die Klärschlammbehandlungsanlage im Februar 2023 in einen Probebetrieb überführt werden müssen. Zu diesem Zeitpunkt konnten jedoch einzelne Nebenanlagen inkl. finaler elektrischer Arbeiten noch nicht fertiggestellt werden.

Vor diesem Hintergrund wurde durch MVV der Drehrohrofen am Müllkessel 6 in der Kalenderwoche 12/2023 betrieben und am 20. und 21. März 2023 die benötigten Versuchsmengen an Phosphataschen für den Vegetationsversuch entnommen.

Die zu dieser Zeit noch nicht zur Verfügung stehenden, nachgeschalteten Aschefördersysteme selbst haben keinen Einfluss auf die Qualität des Produkts, so dass die Ascheproben als repräsentativ angesehen werden können.

## **2.1 Erste Klärschlammbehandlungskampagnen und Probenahme**


Zur Bewertung des EuPhoRe®-Verfahrens wurden am 20.03.2023 ausschließlich Klärschlämme ohne das Additiv Magnesiumchlorid thermisch behandelt, wohingegen am 21.03.2023 additivierte Klärschlämme dem Drehrohr aufgegeben wurden.

Vergleichende Analysen beider Kampagnen ermöglichen eine Aussage zur aktiven Reduktion potentieller Schwermetalle sowie eine Dokumentation vorhandener Phosphatlöslichkeiten in den Aschen.

### ***Probenahme Klärschlammasche***

Die Probenahmen der Klärschlammaschen erfolgten mittels einer Probenehmerschaufel aus dem Ausfallschacht für Klärschlammasche am Drehrohr. Bei jeder Probenahme wurden stündlich mind. 10 Liter Klärschlammasche als Stichprobe entnommen, wodurch sich am 20.03.2023 und 21.03.2023 täglich 6 Einzelproben ergaben.

Für die folgenden Analysen und Vegetationsversuche wurde eine visuelle Prüfung der Stichproben durchgeführt und je Versuchstag eine Probe mit geringem Kohlenstoffanteil ausgewählt.

	<b>ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)</b>		
	<b>EFRE-Abschlussbericht</b>		
Seite 11 von 20	<b>Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung</b>	Revision 02 Version: 00	18.10.2023

Bei der visuellen Probenauswahl konnte insbesondere auf die Erfahrungswerte aus zahlreichen Experimenten im Technikum der IBUtec advanced materials GmbH in Weimar als auch auf diejenigen Daten der großtechnischen Vergleichsanlage bei ERZO in Oftringen in der Schweiz zurückgegriffen werden.

### ***Probenahme Klärschlamm***

Der angelieferte Klärschlamm wurde am 12. und 13.02.2023 aus einer kommunalen Kläranlage angeliefert und stichprobenmäßig erfasst.

## **2.2 Physikalisch-chemische Ascheanalysen und Analysenumfang**

Die ausgewählten Klärschlammaschen und der Klärschlamm wurde der LUFA Speyer gestellt. Die LUFA war beauftragt, die physikalischen Parameter (Glührückstand) und die nass-chemischen Analysen mittels Säureaufschluss und ICP-OES-Messung durchzuführen (zu Methoden siehe Punkt QS-Konzept).

### **2.2.1 Umfang der Analysen**

Entsprechend den gesetzlichen Anforderungen wurden die Aschen auf Nährstoffe und Schadelemente hin untersucht. Dabei wurde für das Projekt eine Unterteilung in Wert bestimmende Bestandteile und Schadstoffe getroffen.

### **2.2.2 Wert bestimmende Bestandteile**

#### a) Makronährstoffe:

- Phosphat (P<sub>ges.</sub>),
- Calcium (Ca),
- Magnesium (Mg),
- Kalium (K),
- Schwefel(S)


#### b) Spurennährstoffe:

- Kupfer (Cu),
- Zink (Zn),
- Mangan (Mn),
- Eisen (Fe)

### **2.2.3 Schadstoffe**

#### c) Schwermetalle:

- Arsen (As),
- Blei (Pb),
- Cadmium (Cd),
- Chrom (Cr<sub>ges.</sub>/Cr<sup>VI</sup>),
- Nickel (Ni),
- Quecksilber (Hg),


	<b>ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)</b>		
	<b>EFRE-Abschlussbericht</b>		
Seite 12 von 20	<b>Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung</b>	Revision 02 Version: 00	18.10.2023

- Thallium (Tl)
- d) Org. Schadstoffe:
  - Dioxine und dl-PCB, PAK (Benz(a)pyren)

Da bei Erreichen der Temperaturen innerhalb der Verbrennungsphase (950-1000°C) organische Schadstoffe in der Asche nicht mehr zu erwarten sind, werden diese lediglich bei den eingereichten Proben vom 20. und 21. März 2023 untersucht.

### 2.3 Ergebnis der Klärschlamm- und Ascheuntersuchungen

Wie die Untersuchungsergebnisse zeigen, erfüllte der Klärschlamm die Vorgaben der nationalen DüMV.

	<b>ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)</b>			
	<b>EFRE-Abschlussbericht</b>			
Seite 13 von 20	<b>Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung</b>		Revision 02 Version: 00	18.10.2023

<b>Klärschlamm/Klärschlammasche MVV Umwelt Asset GmbH</b>						
<b>Zusammenstellung der Analysendaten aus Aschefahrten 20./21.03.2023</b>						
					MVV 20.03.23	MVV 21.03.23
<b>Versuchsvariante</b>			Original	GR	0 % MgCl <sub>2</sub>	4 % MgCl <sub>2</sub>
<b>Physikalisch-chemische Parameter</b>				berechnet		
Organische Substanz		%	57,5			
Glührückstand		%	42,5			
Organischer Kohlenstoff		%	28,3			
Cfix		%			0,1	0,3
<b>Wertbestimmende Bestandteile</b>						
mineralsäurelösliches Phosphat	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	9,44	22,2	22,30	21,90
2%-Zitronensäure lösliches Phosphat	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%			6,67	15,40
neutral-ammonicitratlösliches Phosphat	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%			6,30	16,20
Gesamt-Schwefel (S)	S	%	1,03	2,4	0,14	0,12
basisch wirksame Stoffe	CaO	%	<4,21	9,9	6,38	9,53
Kalium	K <sub>2</sub> O	%	<0,30	0,7	0,62	0,42
Magnesium	MgO	%	0,71	1,7	2,01	3,82
<b>Spurennährstoffe</b>						
Eisen	Fe	ppm	82.200	193.412	204.000	187.000
Kupfer	Cu	ppm	444	1045	1070	1080
Mangan	Mn	ppm	243	572	634	555
Zink	Zn	ppm	1.340	3153	3.250	2.480
<b>Schwermetalle</b>						
Arsen	As	ppm	8,6	20,2	9,79	11
Blei	Pb	ppm	38,4	90,4	347 ?	74,7
Cadmium	Cd	ppm	0,9	2,1	4,66	2,01
Chrom	Cr	ppm	43	101,2	121	105
Chrom VI	Cr	ppm	n.n.		n.n.	n.n.
Nickel	Ni	ppm	25	58,8	98,2	88,6
Quecksilber	Hg	ppm	0,49	1,2	0,01	0,01
Thallium	Tl	ppm	0,3	0,7	0,04	0,05


*Alle Werte bezogen auf die Trockenmasse*

### 2.3.1 Wertbestimmende Bestandteile

Besonders erfreulich ist zunächst der für kommunalen Klärschlamm sehr hohe Phosphatgehalt mit 9,44 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, was sich vollständig in beiden Aschen mit 22,3 (20.03.2023) und 21,9 % P<sub>2</sub>O (21.03.2023) wiederfindet. Zudem zeigt sich die für Aschephosphate mobilisierende Wirkung der MgCl<sub>2</sub>-Additivierung mit über 70 % P-Löslichkeit in 2 %iger Zitronensäure und ebenso in neutralem Ammonicitrat am 21.03.2023. Der positive Anstieg beim Magnesiumgehalt ist ebenfalls auf das verwendete Additiv Magnesiumchlorid zurückzuführen.

### 2.3.2 Schwermetalle

Am 20.03.2023 wurde in der nicht additvierten Klärschlammasche mit 98,2 mg/kg (TS) Nickel ein vorgegebener Grenzwert der DüMV von 80 mg/kg (TS) nicht unterschritten.

	<b>ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)</b>		
	<b>EFRE-Abschlussbericht</b>		
Seite 14 von 20	<b>Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung</b>	Revision 02 Version: 00	18.10.2023

In additivierten Klärschlammaschen konnte am 21.03.2023 durch den Einsatz von Magnesiumchlorid eine Reduktion der Nickelfracht gegenüber der 0-Additiv-Variante am 20.03.2023 nachgewiesen werden. Mit einer Konzentration von 88,6 mg/kg (TS) Ni lag dieser Wert jedoch noch über den Vorgaben der DüVM.

Aus den angelieferten Klärschlämmen vom 12.03.2023 und 13.02.2023 wäre nach Berechnung über den Glührückstandes hingegen maximal 60 mg/kg (TS) Nickel in den resultierenden Klärschlammaschen zu erwarten gewesen.

Während aus den angelieferten Klärschlämmen maximal 90 mg/kg (TS) Pb in den Klärschlammaschen rechnerisch möglich sind, belegten die Analysen in der 0-Additiv-Variante 347 mg/kg.

Demgegenüber konnte mit 74,5 mg/kg Blei in der Additivvariante am 21.03.2023 eine geringere Konzentration im Anlagenbetrieb erreicht werden.

Eine positive Wirkung der Additivierung zeigt sich bei den Elementen Arsen, Eisen und Zink, jedoch in unterschiedlicher Größenordnung. Für Kupfer und Cadmium konnte unter den gegebenen Prozessbedingungen noch keine sichtbaren Reduktionen nachgewiesen werden.

Die hohe Varianz der beschriebenen Ergebnisse kann auf schwankende Schwermetallgehalte während der Anlieferungen der Klärschlämme am 12.02.2023 und 13.02.2023 hinweisen. Diese konnten nur als Stichprobe erfasst werden und bilden die tatsächlichen Schwermetallgehalte gegebenenfalls nur unzureichend ab. Schwankende Betriebsparameter im provisorischen Anlagenbetrieb und das Verfehlen des kontinuierlich angestrebten Temperaturkorridors von >950 bis < 1.000°C lassen eine optimale Reduktion von Schwermetallen nicht zu. Mögliche externe Metalleinträge bedürfen weitergehender Überprüfung, gegebenenfalls im Rahmen einer Vorfeldstudie mit den Klärschlammernzeugern. (gilt es vor oder nach der Probenahme zu prüfen.).


### ***Schwermetall-Phosphor-Wert (SMP)***

Der Schwermetall-Phosphor-Wert (SMP) nach Herter und Külling kann zur Abschätzung des Toxizitätspotenzials der produzierten Klärschlammasche herangezogen werden.

Es handelt sich um einen nutzwertbezogenen Index, der unter Berücksichtigung der potenziell toxischen Eigenschaften eines Elements und dessen Konzentration in Bezug zur Phosphorfracht berechnet wird:

$$SMP = \left( \sqrt{\frac{SMx_1^2 + SMx_2^2 + \dots + SMx_n^2}{n}} \right) / P$$

Dabei wird die Toxizität für die Schwermetalle mit einem Gewichtungsfaktor belegt, welcher in die Berechnung einfließt: Cadmium 37,09; Chrom 0,37; Kupfer 0,31; Quecksilber 37,09; Nickel 2,32; Blei 0,37; Zink 0,09.

	<b>ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)</b>		
	<b>EFRE-Abschlussbericht</b>		
Seite 15 von 20	<b>Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung</b>	Revision 02 Version: 00	18.10.2023

Es bedeuten:  $SM_x$  = gewichteter Gehalt des Schwermetalls in g/Mg TM; n = Anzahl der Metalle; P = P-Gehalt (kg P/Mg TM).

Der nutzungsbezogene SMP-Wert wurde für die angelieferten Klärschlämme am 12.02.2023 und 13.02.2023 mit 1,8 g Schwermetall je kg Phosphor berechnet. Für den berechneten Glührückstand entspricht der Wert 1,84 g Schwermetall je kg Phosphor. Dieser Klärschlamm entspricht den aktuellen Vorgaben der DüMV für eine landwirtschaftliche Nutzung.

In der am 21.03.2023 produzierten Klärschlammasche mit Additiv liegt der SMP-Wert bei 1,82 g Schermetall je kg Phosphor.

Dementsprechend belegt eine Klärschlammasche mit einer Überschreitung der Grenzwerte für Nickel nach DüMV ein vergleichbares Toxizitätspotenzial nach Herter und Külling wie ein Klärschlamm, welcher zur landwirtschaftlichen Nutzung nach DüMV geeignet ist.

### 2.3.3 Organische Schadstoffe

Die Summe der Dioxine und dl-PCB (WHO-TEQ 2005) lag für beide Aschen mit 1,32 ng/kg Trockensubstanz auf ausgesprochen niedrigem Niveau und deutlich unterhalb der Grenzwerte der DüMV von 30 bzw. 8 ng/kg TS. PAK waren nicht nachweisbar.

## 2.4 Fazit

Grundsätzlich kann das Ergebnis der chemischen Ascheuntersuchung vor dem Hintergrund der kurzen Betriebszeit mit täglichem An- und Abfahren der Anlage als positiv angesehen werden.


Gleichzeitig bildet es eine gute Ausgangsdatenlage für die notwendigen Einstellungen und Einrichtungen der Betriebsführung während der noch bevorstehenden Warm-Inbetriebnahme. Dabei sind die Einflüsse des erforderlichen Temperaturkorridors ebenso zu berücksichtigen wie der Massendurchsatz, die Feuchtigkeit des Input und insbesondere die Auswahl und Dosierung der Additive.

Obwohl insbesondere der überschrittene Grenzwert bei Nickel einer Verwendung beider Aschevarianten als Ausgangsstoffe für die Düngemittelproduktion noch entgegensteht, wurden beide Aschen der ersten provisorischen Klärschlammbehandlungskampagnen zu dem Vegetationsversuch eingereicht. Damit sollte unabhängig von der rechtlichen Situation (Düngemittelverordnung, DüMV) das Leistungspotenzial der nach dem EuPhoRe®-Verfahren erzeugten Produkte geprüft werden.

## 2.5 Vegetationsversuch

### 2.5.1 Vorbemerkungen

Aufgrund der unter dem Kapitel „Auswertung Temperaturtrends“ sowie unter 2.1 und 2.2 genannten Umstände, einer aufgrund des Abgabetermins für den Abschlussbericht extrem knapp bemessenen Vegetationszeit und der Vergleichbarkeit mit zahlreichen früheren

	<b>ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)</b>		
	<b>EFRE-Abschlussbericht</b>		
Seite 16 von 20	<b>Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung</b>	Revision 02 Version: 00	18.10.2023

Wettbewerbsversuchen, wurde dieser Versuch ausschließlich mit dem standardisierten Substrat der HGoTECH GmbH an der Universität Bonn angelegt. Ein weiteres Kriterium für diese Vorgehensweise war das Fehlen eines geeigneten, an Phosphat ausreichend verarmten Oberbodens, welcher zudem mindestens einen Umbruch in der Fruchtfolge erfahren haben soll. Da das tatsächliche P-Nachlieferungspotenzial solcher Böden selbst in der untersten Versorgungsstufe A (A = P-Mangelboden) nicht bekannt und so auch nicht kalkulierbar ist, scheiden sie für die gestellte Versuchsfrage aus.

### 2.5.2 Die Versuchsanlage

Trockenmasseertrag, P-Gehalt im Aufwuchs und P-Aufnahme aus der Düngung werden mit 2 Pflanzenarten geprüft. Mit Weidelgras lässt sich die P-Wirkung in mehreren Schnitten über die gesamte Vegetation abbilden (P-Nachlieferung), während Mais zum Zeitpunkt des Fahrenschiebens (Blüte) nur einmal geerntet werden kann. Allerdings hat Mais insbesondere während der Jugendentwicklung ein schlechtes Aneignungsvermögen für Phosphor und gilt daher als „Stresstest“ für Phosphatdünger. Im Fall von Klärschlammaschen gilt dies besonders, ähnlich bei den Rohphosphaten. Den Rohphosphaten entlehnt ist die Mahlfeinheit der Aschen mit einem Siebdurchgang von mindestens 98 % bei 0,063 mm.

Die Anlage enthält jeweils 8 Varianten mit jeweils 4 Wiederholungen:

- 0-Kontrolle, Weidelgras
- 100 mg P/kg Boden, MVV 0 Additiv, Weidelgras
- 100 mg P/kg Boden, MVV 4 % MgCl<sub>2</sub>, Weidelgras
- 100 mg P/kg Boden, TSP, Weidelgras
- 0-Kontrolle, Mais
- 150 mg P/kg Boden, MVV 0 Additiv, Mais
- 150 mg P/kg Boden, MVV 4 % MgCl<sub>2</sub>, Mais
- 150 mg P/kg Boden, TSP

Als Gefäße dienen Kick-Brauckmann-Töpfe, welche gegenüber den veralteten (aber immer noch oftmals verwendeten) Mitscherlich-Gefäßen das doppelte Volumen (12 Liter) aufweisen. Dadurch ist über den Versuchszeitraum eine bessere Wurzelentwicklung gewährleistet. Zudem bestehen die Gefäße aus Kunststoff und sind doppelwandig, was die Wärmebelastung durch hohe Einstrahlung deutlich reduziert.


### 2.5.3 Bonituren

Am 25. Mai fand unmittelbar vor dem ersten Schnitt bei Weidelgras eine Bonitur der Versuchsanlage bzw. des Pflanzenaufwuchses statt:

a) Weidelgras:

Alle Düngervarianten zeigten geringfügige sichtbare Unterschiede in Massenaufwuchs, Färbung und Habitus. Tendenziell konnte eine geringfügige Überlegenheit der TSP-Variante gegenüber den MVV-Varianten attestiert werden. Die MVV-Varianten unterschieden sich lediglich marginal voneinander zu Gunsten der O-Additiv-Variante.



	<b>ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)</b>		
	<b>EFRE-Abschlussbericht</b>		
Seite 17 von 20	<b>Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung</b>		Revision 02 Version: 00 18.10.2023

b) Mais:

Gegenüber der 0-Kontrolle zeigten die Düngervarianten für den Zeitpunkt der Bonitur ein normales Wachstum (ca. 80 cm) mit normalem Habitus. Das Stadium des Blütenschiebens war jedoch noch nicht erreicht, so dass eine Ernte noch nicht durchgeführt werden sollte. Dem gegenüber kümmerten die Kontrollpflanzen mit einer gerade einmal erreichten Wuchshöhe von ca. 20 cm und intensiver rot-violett-Färbung, was einen typischen P-Mangel deutlich dokumentiert. TSP-Pflanzen hatten gegenüber den MVV-Varianten kaum wahrnehmbare Vorteile und auch die 0-Add.- und 4 %-Varianten waren im Aufwuchs kaum voneinander zu unterscheiden.


***Eine 2. Bonitur des Versuchs fand am 19. Juni statt:***

Der Leistungsabfall der 0-Kontrolle war sowohl bei Weidelgras als auch bei Mais weiter fortgeschritten. Während bei Weidelgras in der Kontrolle noch Wachstum sichtbar vorhanden war, zeigten die Maispflanzen dieser Varianten bereits Absterbeerscheinungen bei einer Wuchshöhe von gerade einmal ca. 25 cm. Zwischen TSP und den beiden MVV-Prüfvarianten waren die Unterschiede sowohl bei Weidelgras als auch bei Mais nicht mehr in allen Wiederholungen feststellbar. Der Mais zeigt in allen Düngervarianten bereits die Blüte, so dass die Ernte erfolgen konnte.



Bonitur HGoTECH, Versuchsstation Universität Bonn, 25. Mai 2023

Eine 3. Bonitur fand am 13. August unmittelbar vor der letzten Weidelgrasernte statt. Visuell konnte zwischen den Düngervarianten nur sehr geringe Unterschiede erkannt werden, während die 0-Variante keinen sichtbaren Zuwachs mehr zeigte.

	<b>ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)</b>		
	<b>EFRE-Abschlussbericht</b>		
Seite 18 von 20	<b>Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung</b>	Revision 02 Version: 00	18.10.2023

## 2.6 Schlussfolgerung/Diskussion

Aufgrund der „Stresssituation“ während der ersten beiden Klärschlammbehandlungskampagnen im März 2023 war nicht zu erwarten, dass hinsichtlich Aschequalität und Versuchsergebnis unmittelbar optimale Ergebnisse resultieren. Dennoch konnten neben herkunftsbedingt hohen P-Gehalten verfahrensbedingt in beiden Aschen sehr hohe P-Löslichkeiten der erzeugten P-Fractionen nachgewiesen werden. Gleichzeitig zeigte die Additivvariante bereits eine sichtbare Leistung beim Austrag bestimmter Schwermetalle.

Wenn auch der Metallaustrag beispielsweise bei Nickel noch nicht die Grenzwerte für einen "Ausgangsstoff für Düngemittel" nach DüMV erreicht hat, so ist das wahrscheinlich der Kurzfristigkeit des provisorischen Anlagenbetriebs geschuldet. Ein zielführendes Zusammenspiel von Füllgrad des Drehrohres, Temperaturführung, Additivauswahl und -dosierung und ggf. Verweilzeit bleibt der Zeit nach Aufnahme des Regelbetriebes vorbehalten. Dann erst lassen sich technische und chemische Parameter bestmöglich aufeinander abstimmen. Es bietet sich an, bei der vorgesehenen Volllastung der Anlage mit ca. 8 Tonnen Klärschlamm je Stunde und optimierter Temperaturführung mit diversen Additiven aus der Gruppe der Alkalien, Erdalkalien und Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) zu experimentieren. Der zum Versuch herangezogene Klärschlamm wird sich mittels thermo-chemischer Behandlung zu einer DüMV-konformen Asche umformen lassen.


Besonders hervorzuheben bleibt das vielversprechende Ergebnis der Versuchsbonituren am 25. Mai, 19. Juni und 13. August sowie die erzielten Ernteergebnisse (siehe Versuchsbericht HGo-TECH). Hier deutet sich im Vergleich zu zahlreichen Versuchen im Technikum der Firma IBUtec advanced materials AG, Weimar, mit Chargenbetrieb eine Überlegenheit einer großtechnischen Anlage im kontinuierlichen Betrieb an. Dies betrifft insbesondere die Ergebnisse zur Löslichkeit der Phosphate und die Vegetationsleistung.

## 3 BISHERIGE BEWERTUNG DES VERFAHRENS ZUR PHOSPHOR-RÜCKGEWINNUNG

Es handelt sich bei der gewählten Anlage um robuste, verschleißarme Verbrennungstechnologie (siehe Zement-, Kalkindustrie, Sondermüllverbrennung).

Hinsichtlich technischer und stofflicher Möglichkeiten der Manipulation der Inputstoffe ist die Anlage konventioneller Verbrennungsverfahren überlegen (Verweilzeit, Temperaturführung etc.). Die gesamte Prozessabfolge Trocknung, Pyrolyse und Verbrennung findet in einem Reaktionsgefäß statt.

Die Kombination von Pyrolyse und Verbrennung, ggf. unter Verwendung von Additiven ermöglicht die Ausscheidung von Schwermetallen über die Gasphase. Der gesamte klärschlammseitig eingetragene Phosphor findet sich vollständig in der Asche wieder. Er zeigt analytisch sehr hohe Löslichkeiten sowohl in 2 %iger Zitronensäure als auch in neutralem Ammoncitrat

	<b>ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)</b>		
	<b>EFRE-Abschlussbericht</b>		
Seite 19 von 20	<b>Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung</b>	Revision 02 Version: 00	18.10.2023

sowie ein sehr hohes Nutzungspotenzial. Positiv für die düngemittelrechtliche Kategorisierung ist der sehr niedrige Kohlenstoffgehalt in der Asche von < 0,5 %.

#### **4 UNTERSUCHUNG DER AUSWIRKUNGEN AUF DAS KORROSIONSVORHALTEN DER KESSEL**

Aufgrund der aktuell frühen Inbetriebsetzungsphase der Mannheimer Anlage liegen noch keinerlei Erfahrungen über einen dauerhaften Betrieb oder längerfristige Einflüsse auf den versorgenden Prozess der Abfallverbrennung und eventuelle Rückwirkungen aus der Verknüpfung der beiden Verfahren vor. Ebenso unsicher sind die Auswirkungen auf das Korrosionsverhalten der Kesselanlagen und deren langfristige Verfügbarkeit. Bisherige Ergebnisse aus einer Kooperation bezüglich dem Korrosionsverhalten der Anlage in der Schweiz (ERZO) zwischen MVV und der Entsorgung Region Zofingen (ERZO, Betreiber der Referenzanlage in der Schweiz) sowie weiteren Partnern lassen noch keine eindeutige Schlussfolgerung zu. Es bleibt abzuwarten, wie sich die Anlage in Mannheim zukünftig verhalten wird. Folgende Kriterien sollten über einen längeren Betriebszeitraum hinweg untersucht werden:

- Einfluss des im Bypass betriebenen Klärschlamm-Behandlungsprozesses auf
  - Rauchgasmenge und Zusammensetzung
  - Qualität der Filterstäube und der Abgasreinigungsrückstände
  - Qualität der Abgasreinigung
  - Energieausbeute
  - Kesselverschmutzung und -korrosion


Zur Beurteilung und Einordnung des zukünftigen Korrosionsverhaltens der Anlage wurden im Rahmen der regelmäßig stattfindenden Instandhaltungsarbeiten u.a. Belagsproben an neuralgischen Punkten des Müllkessels MK6 genommen und auch Filterstäube aus der Rauchgasreinigung analysiert.

Für die Durchführung der geplanten Untersuchungen ist jedoch eine längere kontinuierliche Betriebsphase der Anlage notwendig, vernünftigerweise mehrere Jahre, um belastbare Ergebnisse aus den Untersuchungen zum Korrosionsverhalten zu erzielen, auch in Hinblick auf die schwankenden Brennstoffzusammensetzungen des den Drehrohrprozess versorgenden Prozess der Abfallverbrennung und den sehr langsamen Korrosionsraten. D.h. die „Untersuchung der Auswirkungen auf das Korrosionsverhalten der Kessel“ kann erst zeitlich deutlich nach Oktober 2023 durchgeführt werden.

#### **5 FAZIT**

##### **5.1 Fazit**

Besonders positiv hervorzuheben ist, dass die zum Einsatz gekommene Anlagentechnik in dieser ersten warmen Betriebsphase ohne nennenswerte Störungen oder Ausfälle funktioniert hat.

	<b>ERRICHTUNG VON THERMO-CHEMISCHEN KLÄRSCHLAMMBEHANDLUNGSANLAGEN (KBA)</b>		
	<b>EFRE-Abschlussbericht</b>		
Seite 20 von 20	<b>Wissenschaftlicher Endbericht - Veröffentlichung</b>		Revision 02 Version: 00 18.10.2023

Auch das An- und Abfahren entsprach in etwa den Zeitdauern und Verläufen, welche im Vorfeld der Betriebskampagnen prognostiziert wurden.

Im weiteren Verlauf der Inbetriebsetzung ist zu erwarten, dass sich das Temperaturniveau in der Oxidationszone des Drehrohrs mit weiteren Durchsatzerhöhungen bis hin zum geplanten Nennlastdurchsatz in den erwünschten Zielbereich von deutlich höher als 900°C anheben lässt.

Des Weiteren konnte bereits mit den ersten Klärschlammbehandlungskampagnen nachgewiesen werden, dass die verwendete Anlagentechnik zur thermochemischen Behandlung von kommunalem Klärschlamm geeignet ist. Neben einem vollständigen Ausbrand des Kohlenstoffs konnte für die Aschen eine sehr hohe Phosphatlöslichkeit sowohl ohne als auch mit Additiv erzielt werden.

Aufgrund der geschilderten Umstände konnte das in den bisherigen Versuchen im Technikumsmaßstab erzielte Schwermetall-Entfrachtungspotenzial nicht durchgehend erreicht werden. Hier gilt es, den Prozess bei der Warminbetriebnahme der Anlage mit den technischen und stofflichen Stellschrauben (Verweilzeit, Temperatur, Additive) mit ausreichend bemessenen Testreihen zu optimieren.

Das Ergebnis des Vegetationsversuchs dokumentiert bereits ein sehr hohes Leistungspotenzial der thermochemisch erzeugten Klärschlammasche.