

Fachgespräch Klärschlammaschemonitoring

UFOPLAN FKZ 3711 33 321

Oliver Krüger und Christian Adam

FB 4.4 Thermochemische Reststoffbehandlung
und Wertstoffrückgewinnung

- Hintergrund
- Projektziele und Probenakquise
- Begleitparameter
- Methodik der Elementanalytik
- Elementzusammensetzung
- Rückgewinnungspotentiale



(Google Earth)

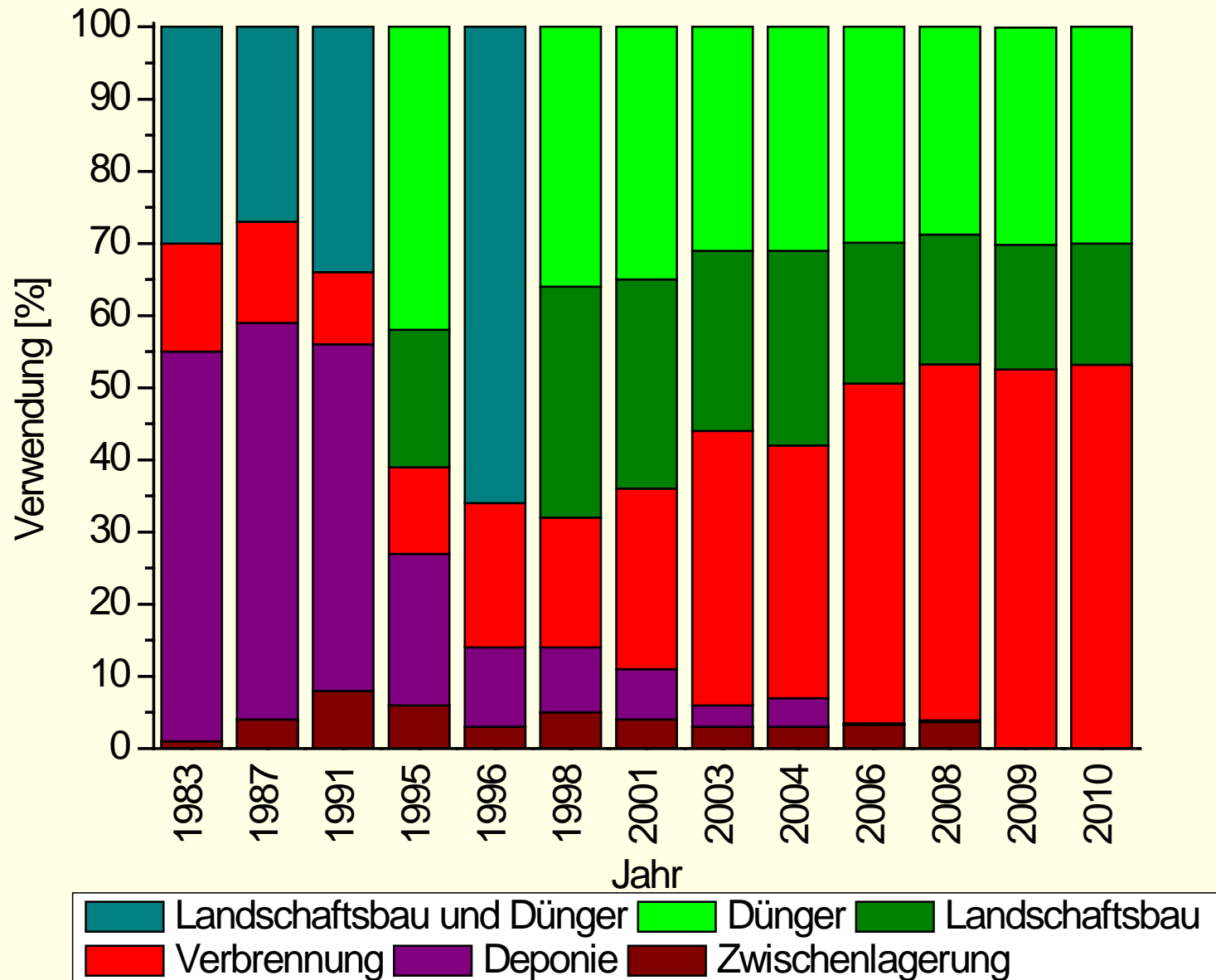
Klärschlamm und Klärschlammmaschen (KSA)

Klärschlamm (Millionen Tonnen TM pro Jahr)

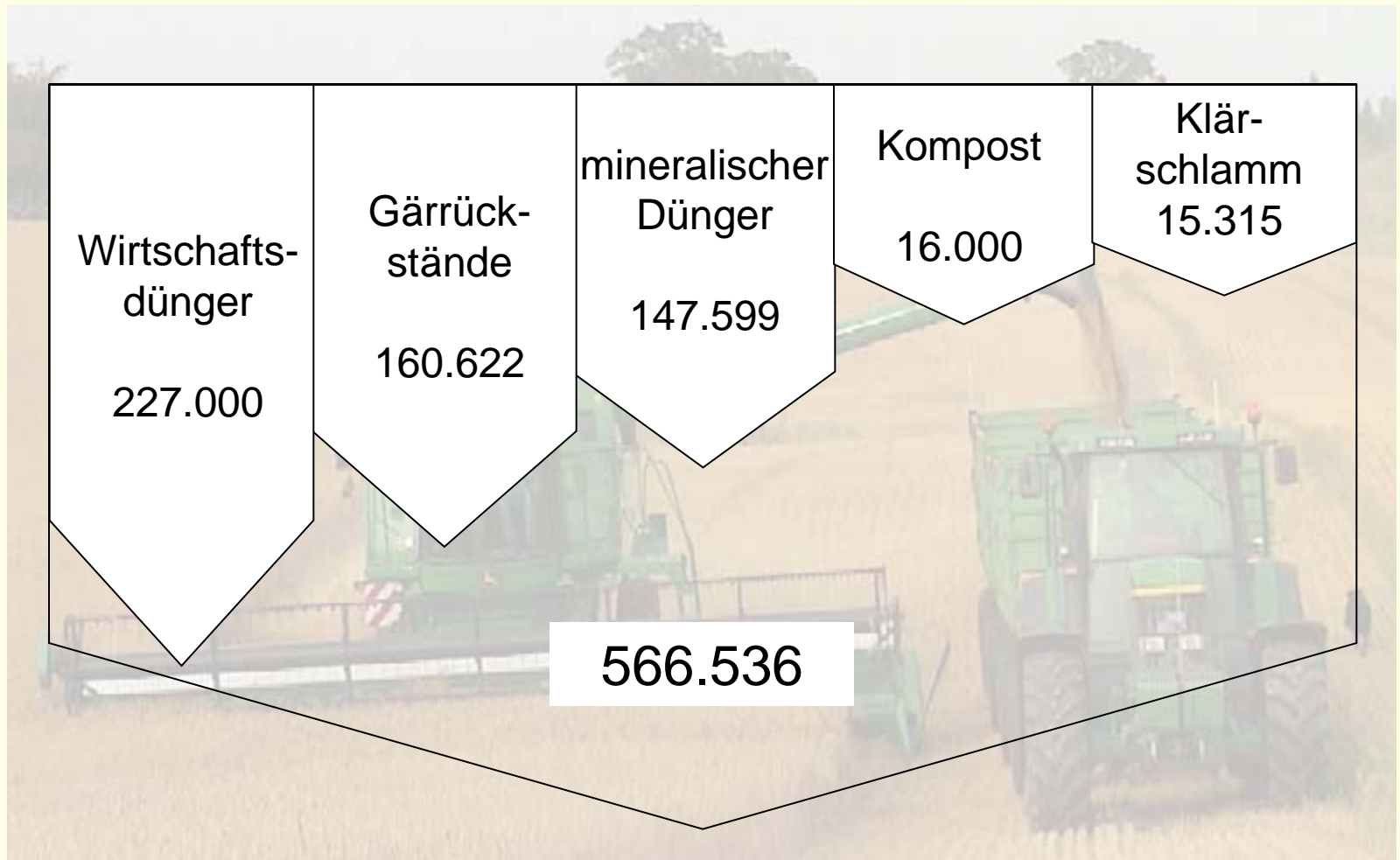
USA	6,5
China	3,0
Japan	2,8
Deutschland	1,8
UK	1,5

30,0 in entwickelten Märkten; 10,0 in der EU

Klärschlamm in Deutschland



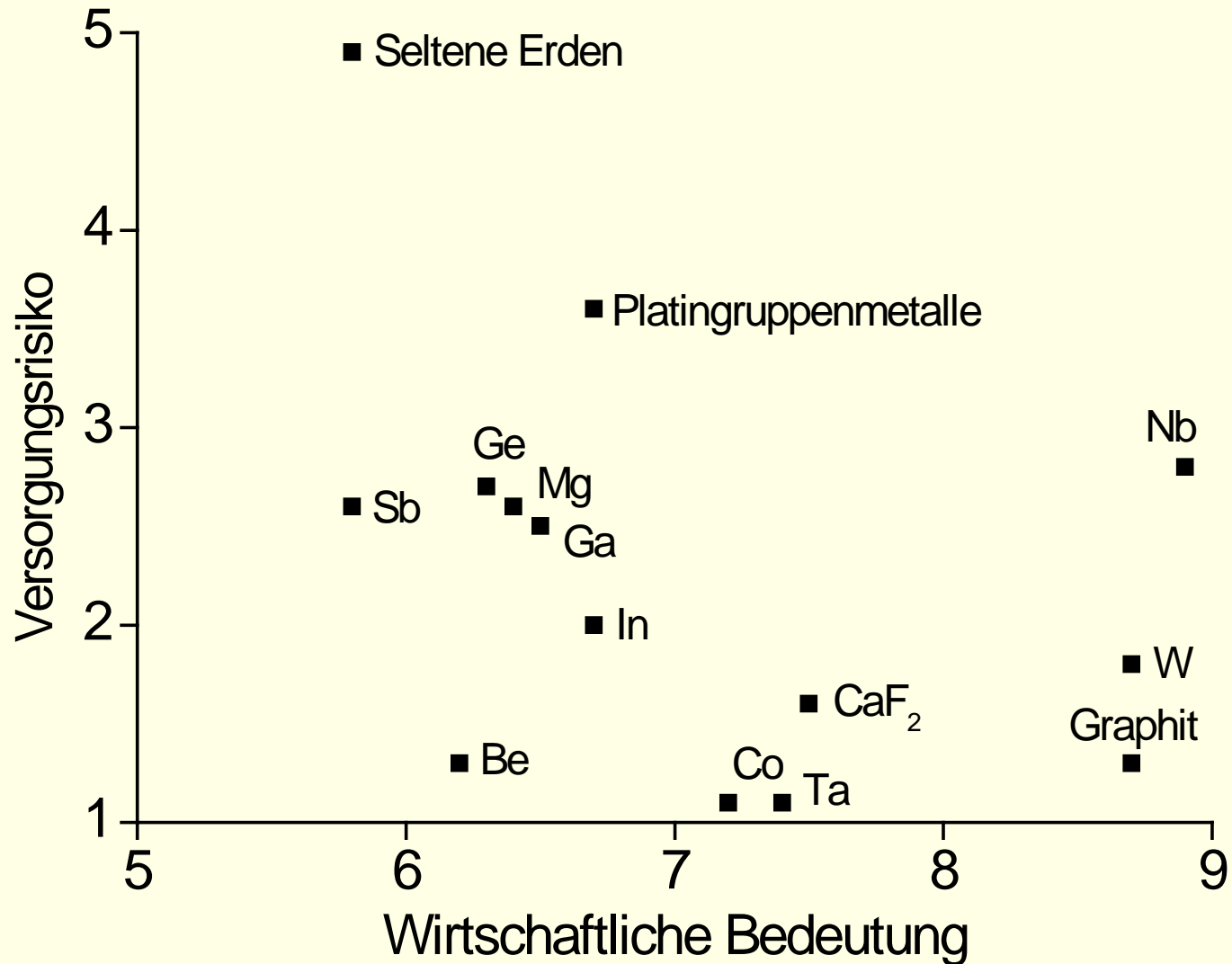
Phosphoreintrag in die Landwirtschaft (Deutschland; Mengen in t/a)



(nach: Gethke 2012)

- Statische Reichweite 2012: 370 Jahre
- Schwermetalle: (U bis 600 mg/kg; Cd bis 100 mg/kg)
- Produktion konzentriert in Ländern mit hohem Eigenbedarf oder politischer Instabilität (China, USA, Südafrika, Marokko)
- EU: vollständige Importabhängigkeit

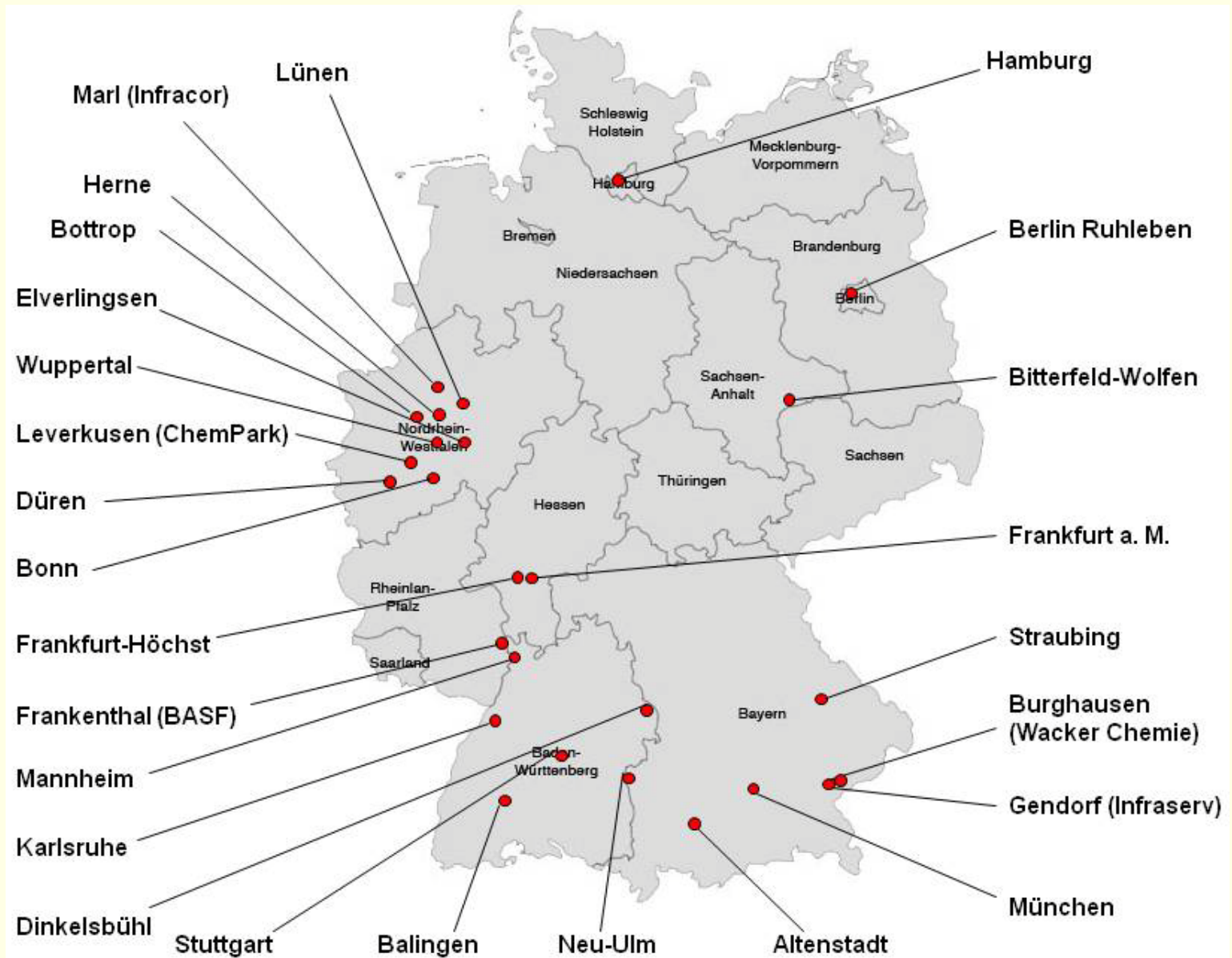
➡ Alternative P-Quellen nötig



- Produktion konzentriert in Ländern mit hohem Eigenbedarf oder politischer Instabilität
 - EU: große Importabhängigkeit
- ➡ Alternative Rohstoffquellen nötig

- Klärschlammaschen aus der Monoverbrennung beproben
- Elementzusammensetzung untersuchen
- Stoffströme, mögliche jahreszeitliche Schwankungen ermitteln
- Rückgewinnungspotentiale bestimmen

KS-Monoverbrennungsanlagen






- 26 Anlagen
- Sowohl kommunale als auch industrielle Klärschlämme
- Zumeist Wirbelschichtverbrennung
- 2x Rostfeuerung, 2x WS-Vergaser, je einmal Etagenofen, Etagenwirbler, Pyrobuster

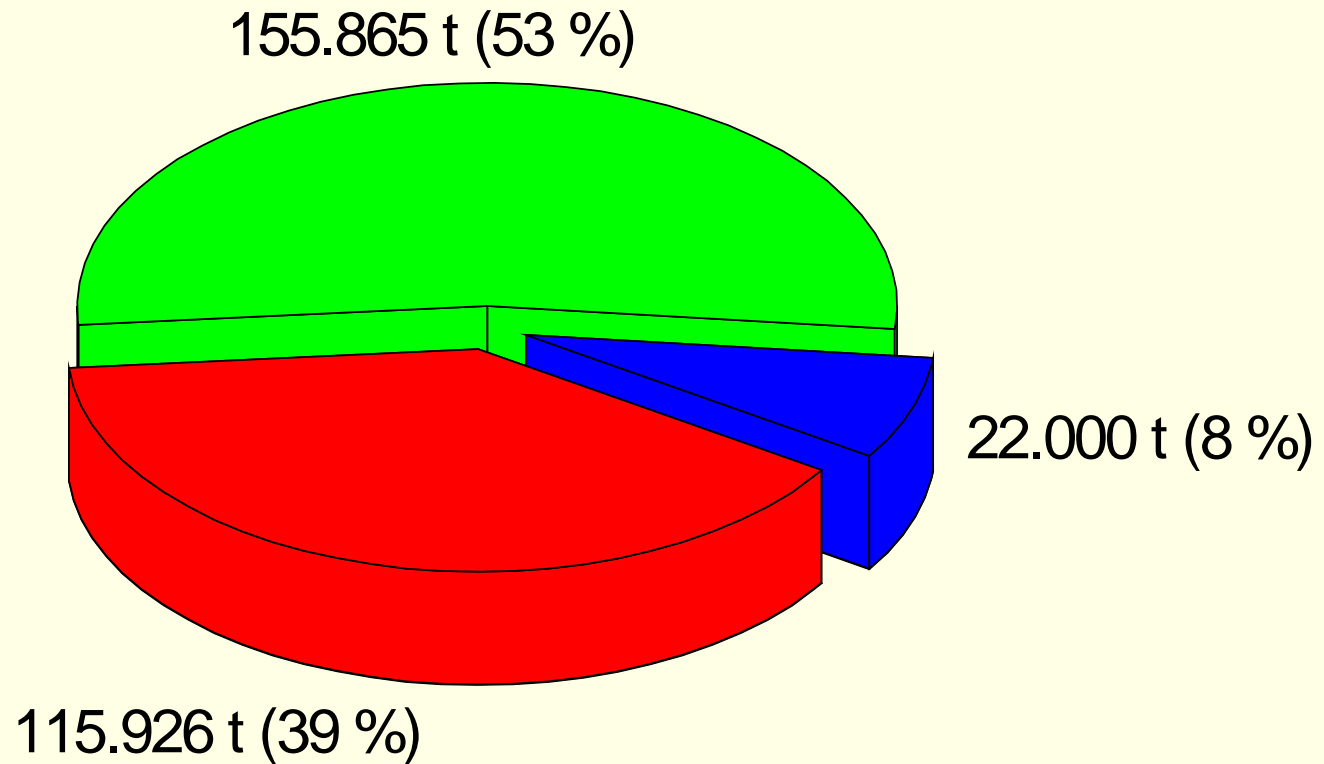
Zahlen von 21 Anlagen für 2011 - ergänzt mit weiteren Daten (Lehrmann 2010, Wiechmann 2012)

- Kapazität: 947.436 t KS (TM)/a
- Durchsatz: 770.849 t KS (TM)/a
- Auslastung: Ø 79 %





- Aschemenge: 293.791 t KSA/a
- Aschegehalt: Ø 41 %
- Nichtteilnehmer: ca. 7.000 t KSA/a
- Neue Anlagen: ca. 6.300 t KSA/a
- Erfassungsquote: >97%

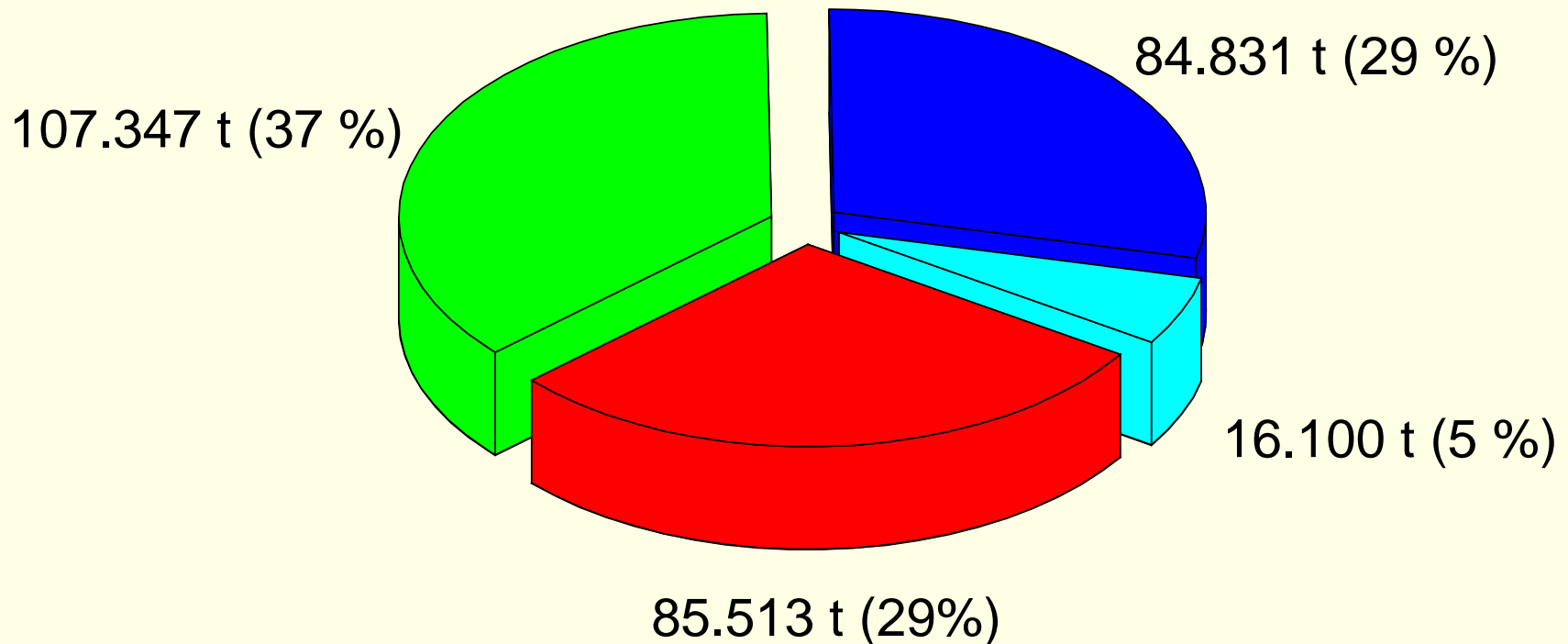
Herkunft des Klärschlammes

-  Kommunal (12 Anlagen)
-  Kommunal / industriell (7 Anlagen)
-  Industriell (2 Anlagen)



Verbleib der Asche

-  Deponie-, Landschafts-, Straßenbau (8 Anlagen)
-  Bergversatz (10 Anlagen)
-  Deponierung (4 Anlagen)
-  Düngemittel (3 Anlagen)



- 24 von 26 KS-Monoverbrennungsanlagen (>97 % der anfallenden KSA wird erfasst)
- 252 Einzelproben aus dem Zeitraum April 2010 bis Oktober 2013
- Rückstellproben und Proben aus dem laufenden Betrieb

- Jeweils ca. 1 kg Probe
- Restfeuchte zumeist $<1\%$ (KSA von 3 Anlagen mit 20-50%)
- Probenvorbereitung durch Lufttrocknung, repräsentatives Teilen und Mahlen mit Wolframcarbid Scheibenschwingmühle

- Restfeuchte (105°C, 12 h)
- Glühverlust (550°C, 4 h)
- Total Organic Carbon (1100°C; UBA)
- Differenz-Thermoanalyse (DTA) für ausgewählte Proben

Wirbelschichtfeuerung

[%]	Min	Max	Ø	Median
Glühverlust	-4,1	8,7	0,7	0,4
TOC	0,02	3,6	0,5	0,2

Etagenfeuerung

[%]	Min	Max	Ø	Median
Glühverlust	0,5	1,1	0,8	0,8
TOC	0,03	1,3	0,6	0,5

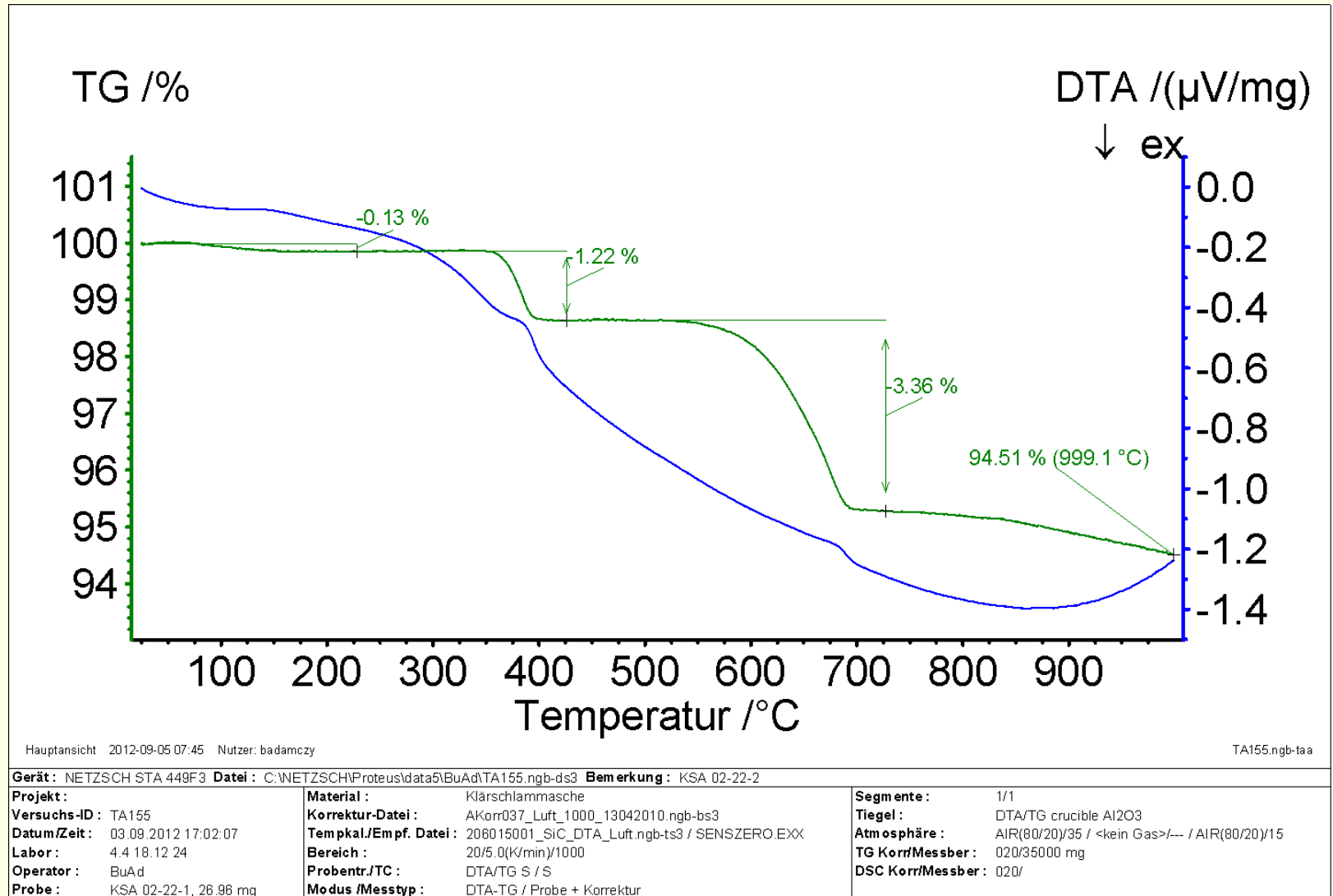
Rostfeuerung

[%]	Min	Max	Ø	Median
Glühverlust	0,7	13,1	4,8	3,8

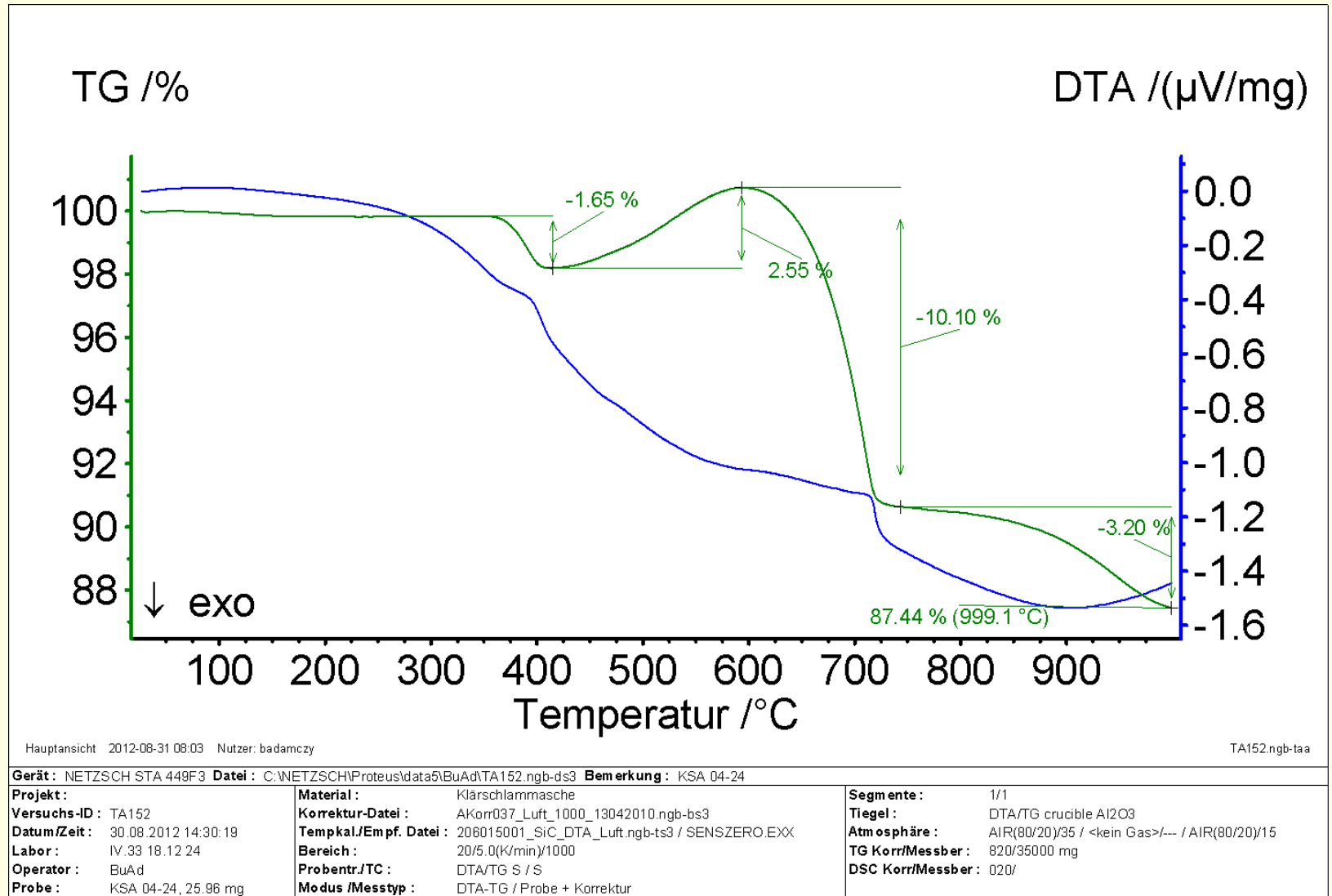
WS-Vergasung

[%]	Min	Max	Ø	Median
Glühverlust	3,3	7,7	5,5	5,4
TOC	6,5	11,5	8,0	7,1

Begleitparameter - DTA



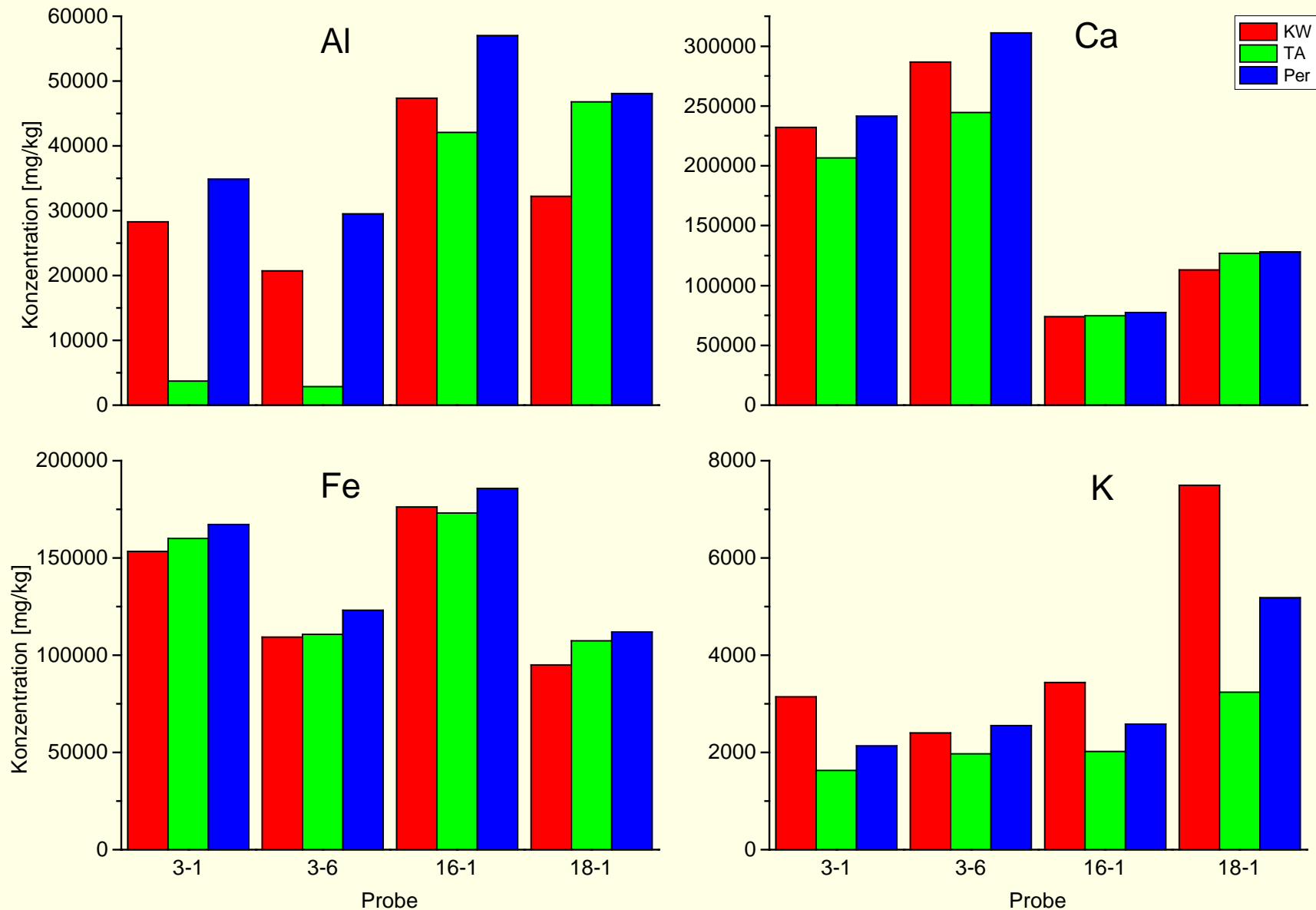
Begleitparameter - DTA



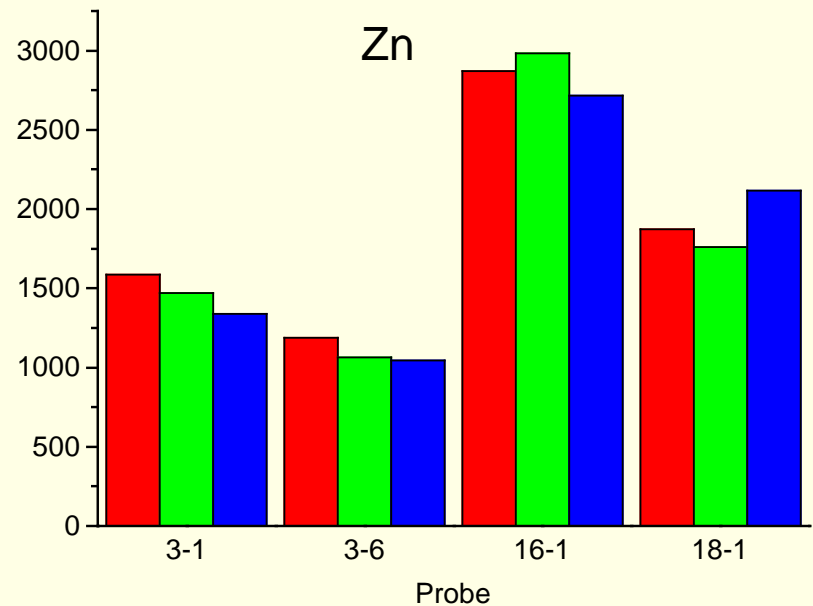
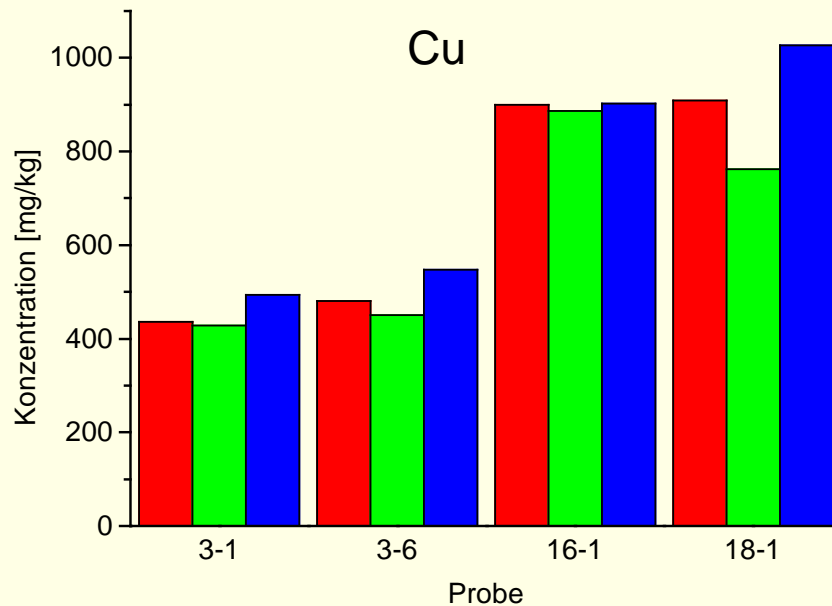
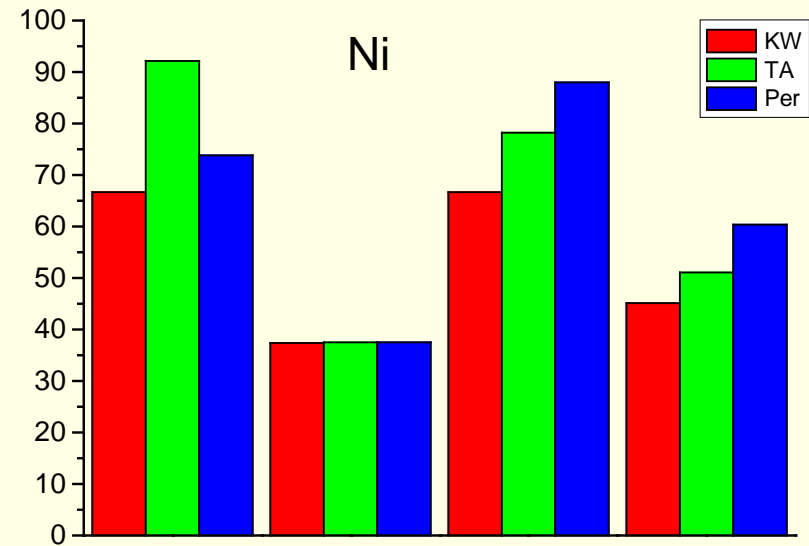
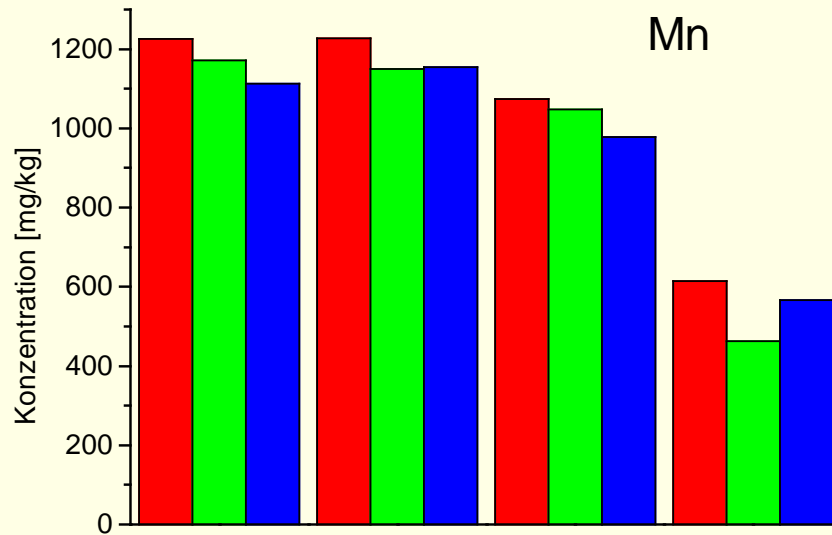
- Abhängig vom Brennverfahren hohe Einzelwerte für TOC und Glühverlust
- Unterschiede zwischen TOC und GV vermutlich durch unterschiedliche Temperaturen bedingt (1100 °C vs. 550 °C)
- Negativer Glühverlust möglicherweise durch Oxidationsprozesse verursacht

- Testen verschiedener Aufschlussmethoden
- Königswasser (KW; HCl , HNO_3)
- Totalaufschluss (TA; HNO_3 , HCl , HF)
- Perchlorsäureaufschluss (Per; HNO_3 , HClO_4 , HF)

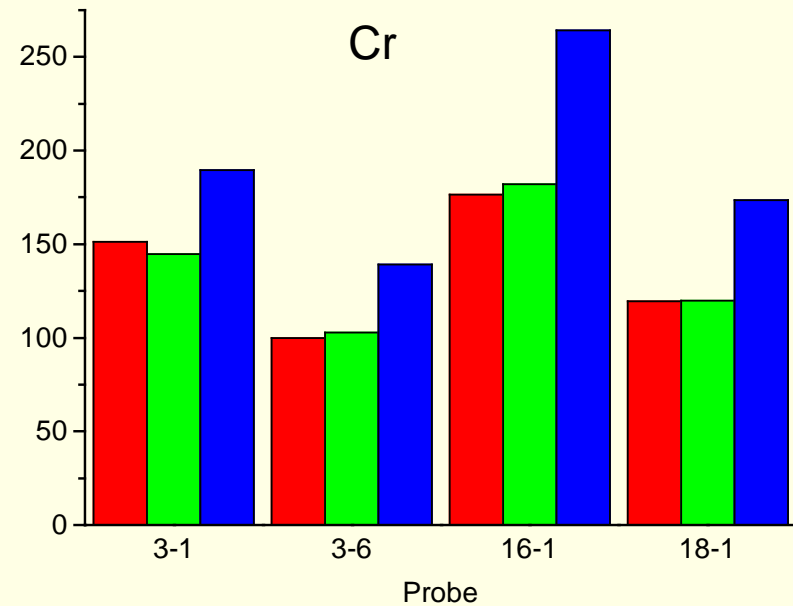
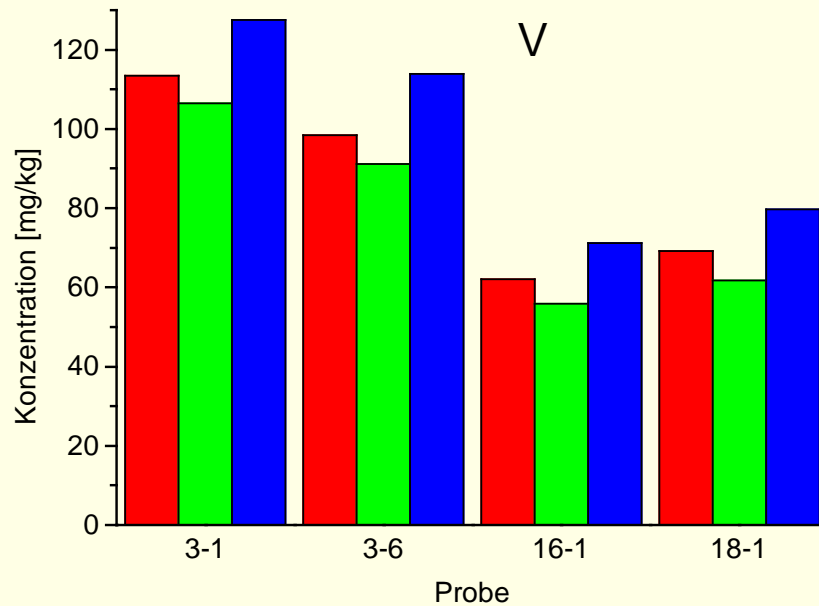
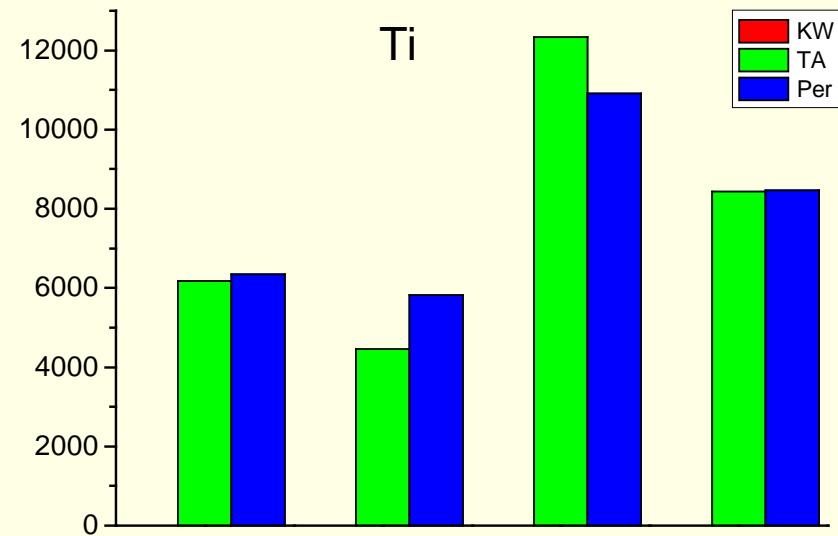
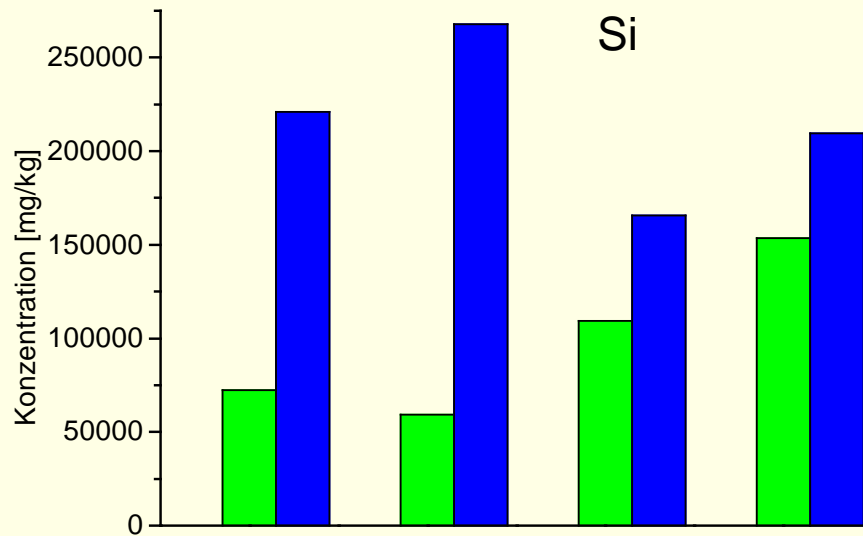
Methodik der Elementanalytik



Methodik der Elementanalytik



Methodik der Elementanalytik



- Perchlorsäureaufschluss zeigt fast durchweg die höchsten Konzentrationen
- Guter Aufschluss der Probenmatrix
- Ziel: Ermitteln der Gesamtgehalte
- Vorsicht beim Vergleich dieser Werte mit denen von Königswasserauszügen

- Perchlorsäureaufschluss (2-stufig)

0,1 g Probe

4 ml HNO_3 / 1,5 ml HClO_4 / 0,5 ml HF

Komplexieren mit 2,5 ml HBO_3 (kalt ges.)

- ICP-OES: nivellieren mit LiNO_3 (10 g/l)
- ICP-MS: aus 1:10 Verdünnung gemessen (1,5% HNO_3 /1,5% HCl)

Zertifiziertes Referenzmaterial (Kohlenflugasche)

%	Al	Ca	Fe	
CTA-FFA	16,4	2,3	4,7	
Zertifiziert	14,9±0,39	2,3	4,9±0,14	

%	Mg	P	Si
CTA-FFA	1,8	0,08	23,7
Zertifiziert	1,6	0,07	22,48±0,92

mg/kg	Cd	Cr	Cu	Mn
CTA-FFA	2,8	136,2	156,2	999,0
Zertifiziert	2,8	156±8	158±9	1066±41

mg/kg	Pb	V	W	Zn
CTA-FFA	331,1	222,0	12,7	592,5
Zertifiziert	369±46	260±10	10,5±1,1	569±58

Zertifiziertes Referenzmaterial (Kohlenflugasche)

mg/kg	Sc	Y	La	Ce	Nd	Sm
CTA-FFA	19,51	38,18	56,29	113,13	49,98	10,51
Zertifiziert	$24,2 \pm 1,1$	$45,0 \pm 13,5$	$60,7 \pm 4,0$	120 ± 7	$56,8 \pm 3,7$	$10,9 \pm 0,6$

mg/kg	Eu	Gd	Tb	Dy	Er	Tm
CTA-FFA	2,40	9,57	1,54	8,50	4,77	0,77
Zertifiziert	$2,39 \pm 0,06$	$10,0 \pm 2,6$	$1,38 \pm 0,14$	$9,09 \pm 1,45$	$4,52 \pm 1,12$	$0,71 \pm 0,2$

mg/kg	Yb	Lu	Ta	As	Hf	Th
CTA-FFA	4,40	0,70	2,16	40,80	6,36	34,63
Zertifiziert	$4,24 \pm 0,19$	$0,66 \pm 0,04$	$2,11 \pm 0,16$	$53,6 \pm 2,7$	$6,09 \pm 0,45$	$29,4 \pm 0,7$

- Mo mit ICP-OES und ICP-MS gemessen (mittlere Abweichung 3,2%)
- Bestimmungsgrenzen 0,03-0,45 mg/kg

Vergleich ICP-RFA (Eisenreiche KSA)

%	RFA sq	RFA rekon	ICP-OES	mg/kg	RFA sq	RFA rekon	ICP-OES
Al	4,9	5,8	6,0	Cr	178	189	180
Ca	14,1	16,2	15,4	Ni	105	85,9	77,5
Fe	11,1	11,7	10,1	Cu	1705	1458	1241
K	1,1		0,9	Zn	3001	2988	2565
Mg	1,7	1,7	1,6	Sn	70,6		63,1
Na	0,5		0,4	Pb	339	410	308
P	9,5	10,4	10,3				
S	1,7		1,6				
Si	8,9	11,6	10,8				

Vergleich ICP-RFA (Aluminiumreiche KSA)

%	RFA sq	RFA rekon	ICP-OES	mg/kg	RFA sq	RFA rekon	ICP-OES
Al	12,5	14,9	14,7	Cr	95,6	139	135
Ca	13,3	13,8	13,0	Ni	100	76,0	63,9
Fe	2,3	2,4	2,2	Cu	1565	1125	1092
K	0,8		0,8	Zn	3120	2892	2571
Mg	1,0	1,2	1,1	Sn	87,4	121	83,1
Na	0,5		0,4	Pb	184	240	196
P	9,2	9,7	9,7				
S	0,8		0,6				
Si	10,2	12,4	11,6				

Phosphor

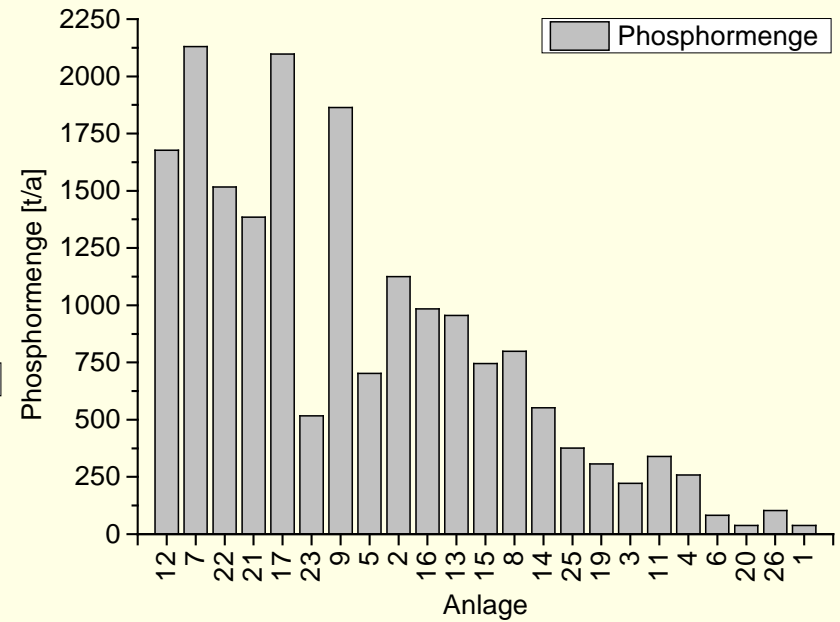
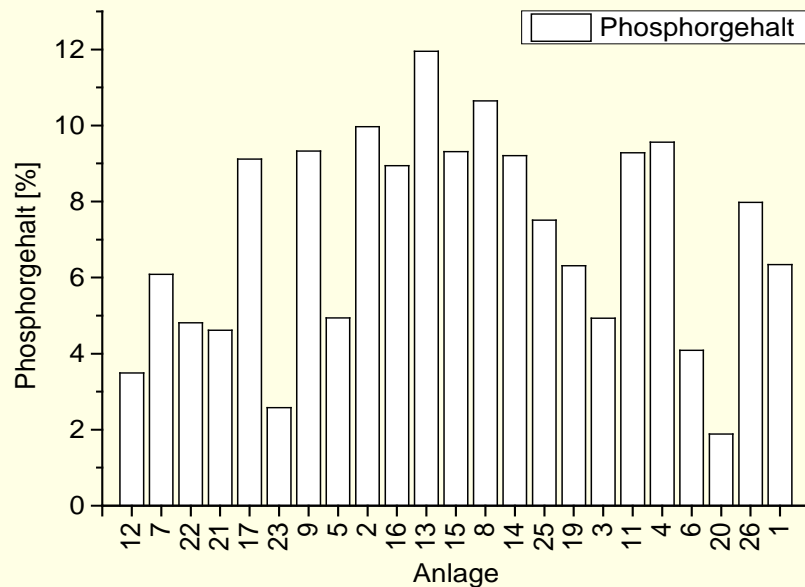
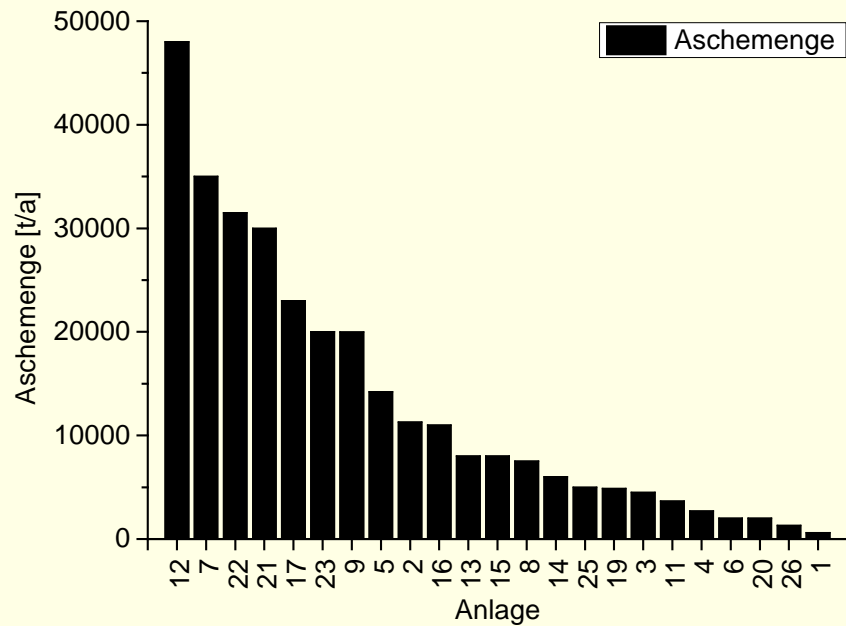
[%]	Min	Max	Ø	Median
P	1,5	13,1	7,3	7,9
<i>P (komm.)</i>	<i>3,6</i>	<i>13,1</i>	<i>9,0</i>	<i>9,1</i>
<i>P (komm./ind.)</i>	<i>2,8</i>	<i>7,5</i>	<i>4,9</i>	<i>4,8</i>
<i>P (ind.)</i>	<i>1,5</i>	<i>3,8</i>	<i>2,3</i>	<i>2,3</i>

Phosphor - Rückgewinnungspotential

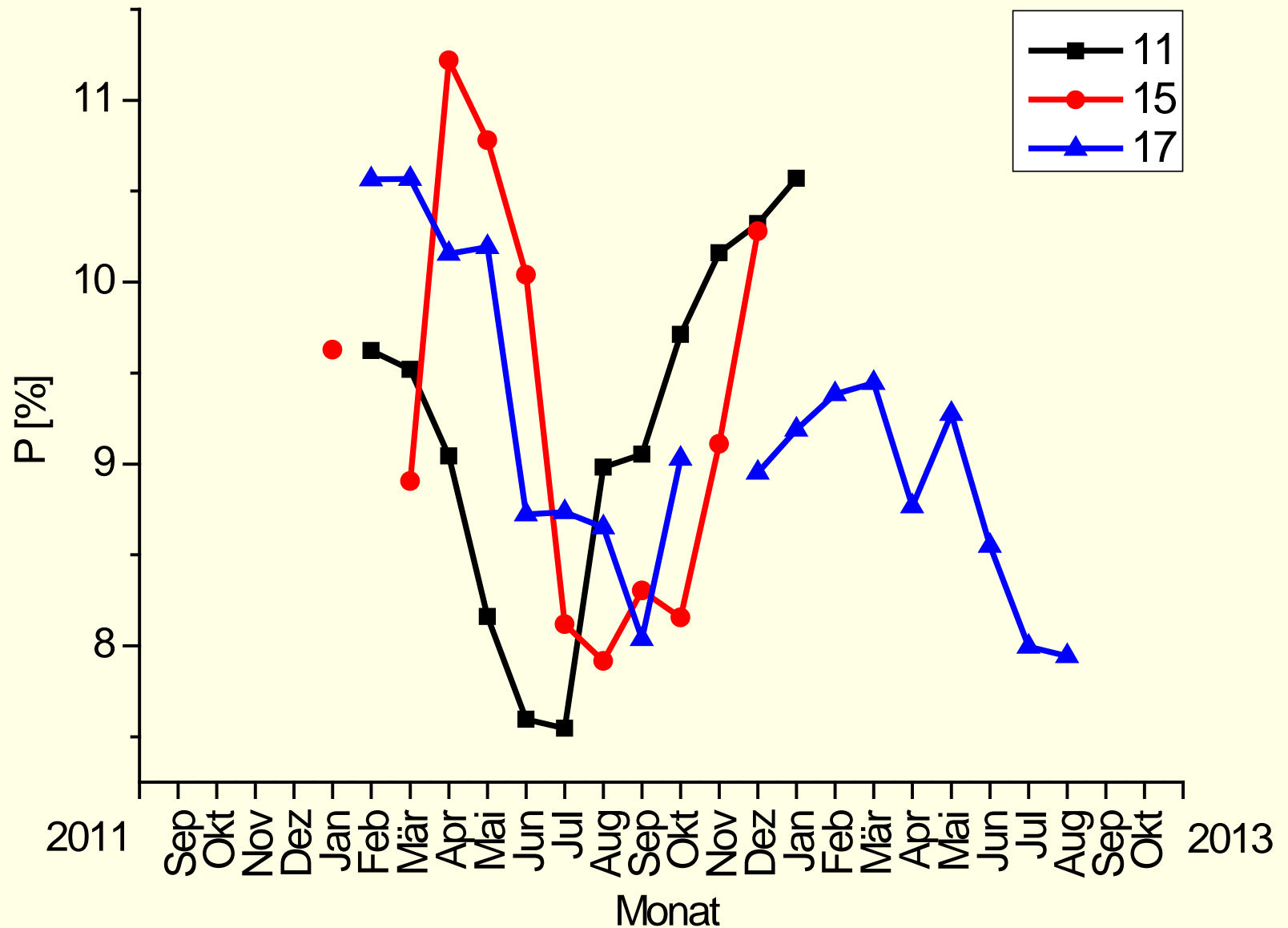
	Asche [t/a]	P [t/a]
Gesamt	300.091	18.812
<i>komm.</i>	<i>122.226</i>	<i>10.939</i>
<i>komm./ind.</i>	<i>155.865</i>	<i>7.319</i>
<i>ind.</i>	<i>22.000</i>	<i>554</i>

- 18.812 t Phosphor entsprechen etwa 12,6% der jährlich für mineralischen Dünger benötigten Menge

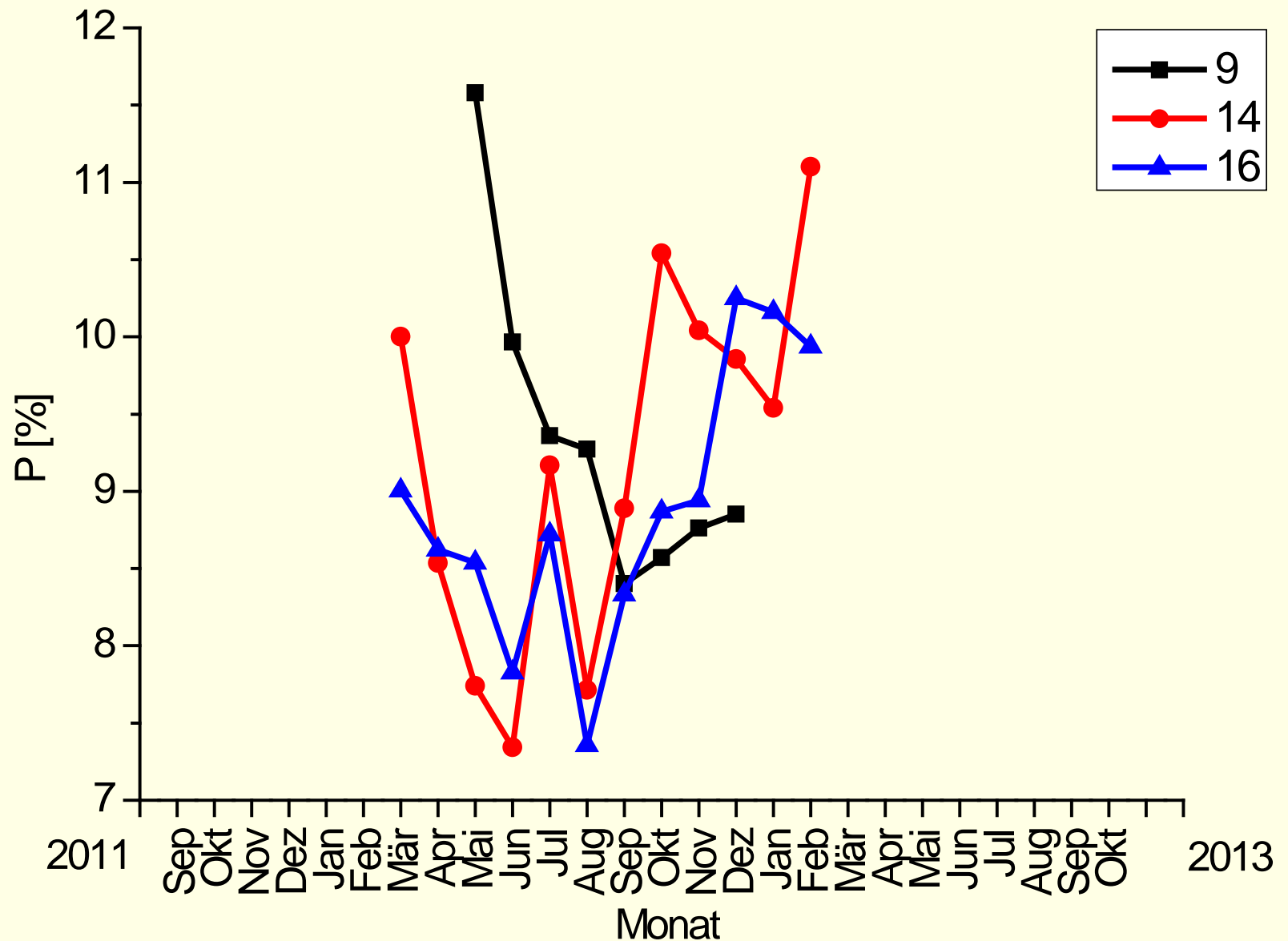
Phosphor - Verteilung



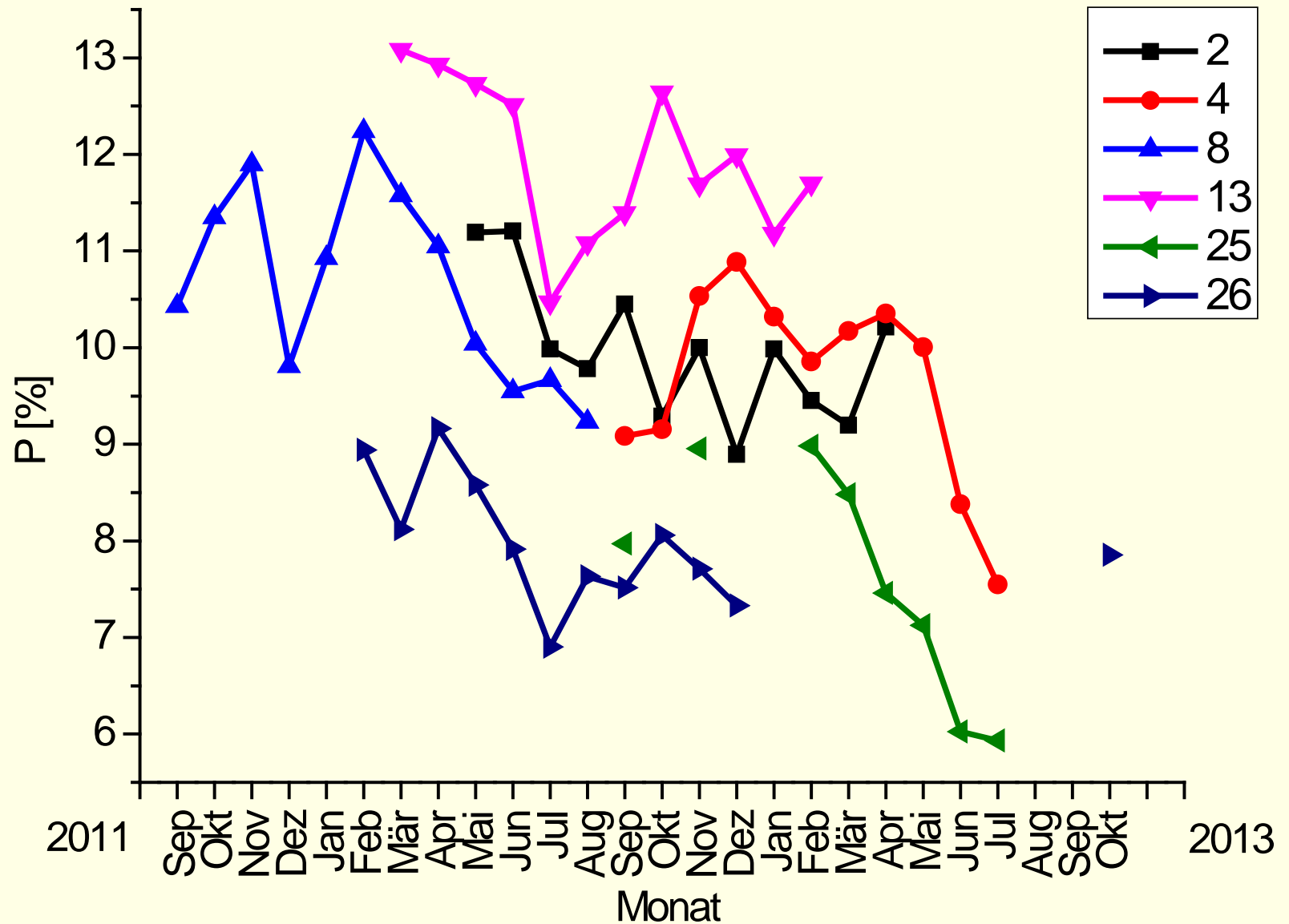
Phosphor - Monatsgang



Phosphor - Monatsgang



Phosphor - Monatsgang



Der in neutralem Ammoniumcitrat lösliche Phosphor wurde an 30 Proben in Doppelbestimmung ermittelt (DIN EN 15957)

[%]	Min	Max	Ø	Median
P _{nac}	10,2	82,6	32,4	26,2

Elementzusammensetzung



Element [%]	Min	Max	Ø	Median
Al	0,7	20,2	5,2	4,8
Ca	6,1	37,8	13,8	10,5
Fe	1,8	20,3	9,9	9,5
K	<0,006	1,7	0,9	0,9
Mg	0,3	3,9	1,4	1,3
Na	0,2	2,6	0,7	0,6
P	1,5	13,1	7,3	7,9
S	0,3	6,9	1,5	1,0
Si	2,4	23,7	12,1	12,1
Ti	0,1	1,5	0,4	0,4

Elementzusammensetzung



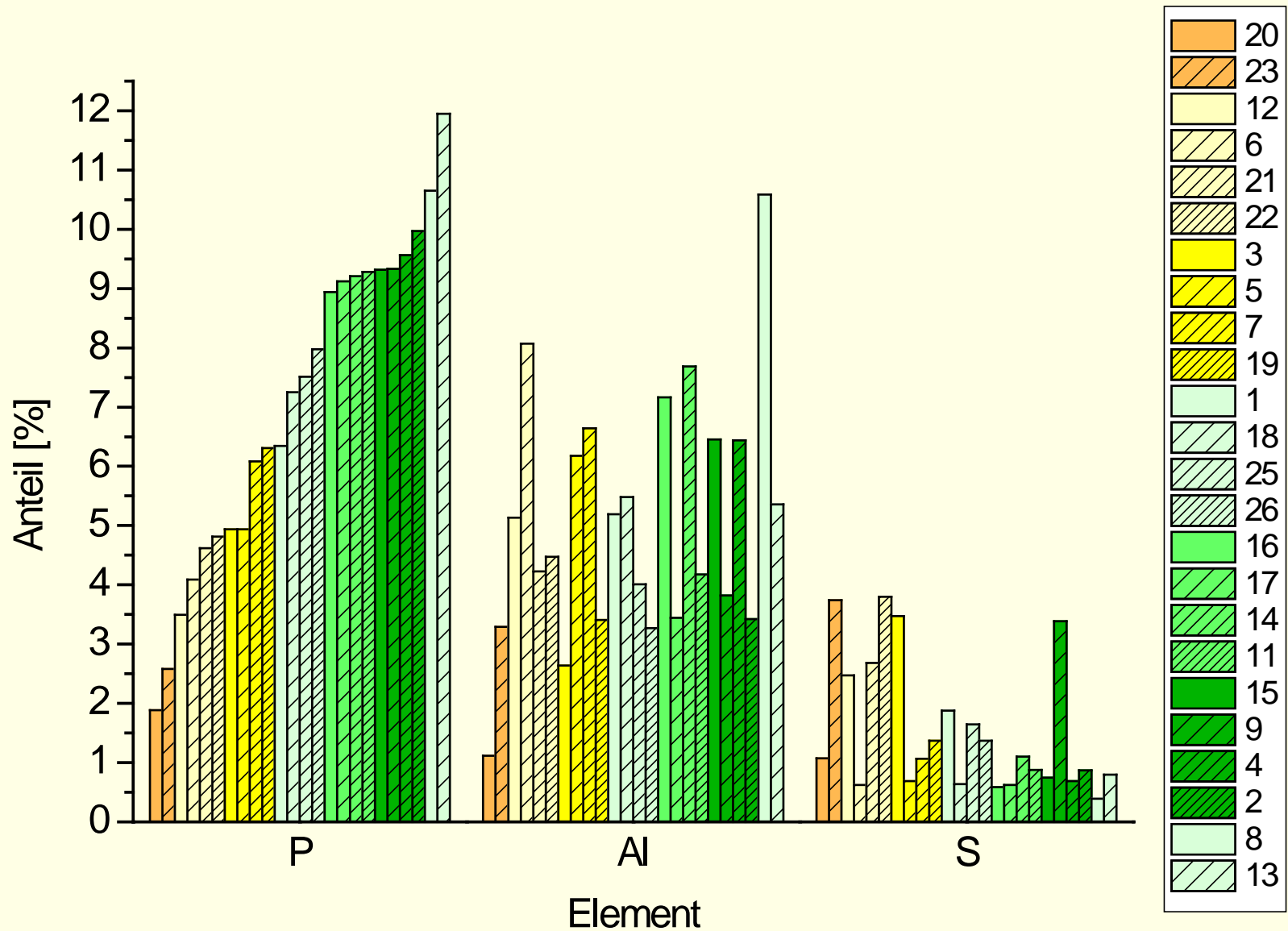
Element [mg/kg]	Min	Max	Ø	Median	Element [mg/kg]	Min	Max	Ø	Median
Sc	0,7	48,5	6,1	4,2	Se	0,8	9,9	2,5	2,0
V	9,3	1.206	136	54,0	Sr	67	2.340	578	493
Cr	58	1.502	267	159,7	Y	1,1	53,0	11,6	9,2
Mn	334	6.488	1.914	1.307	Zr	23,9	984	167	106
Co	7,3	83,5	28,1	20,7	Nb	0,6	293	19,5	11,0
Ni	8,2	501	105,8	74,8	Mo	7,5	112	25,3	20,0
Cu	162	3.467	916	785	Ag	0,5	133,1	12,5	9,1
Zn	552	5.515	2.535	2.534	Cd	<0,1	80,3	3,3	2,7
Ga	3,2	24,7	11,8	11,6	Sn	7,3	8.706	194	76,6
Ge	2,4	12,8	5,9	5,5	Sb	1,5	454	23,0	12,4
As	4,2	124,0	17,5	13,6	Ba	128	13.650	2.173	1.057

Elementzusammensetzung

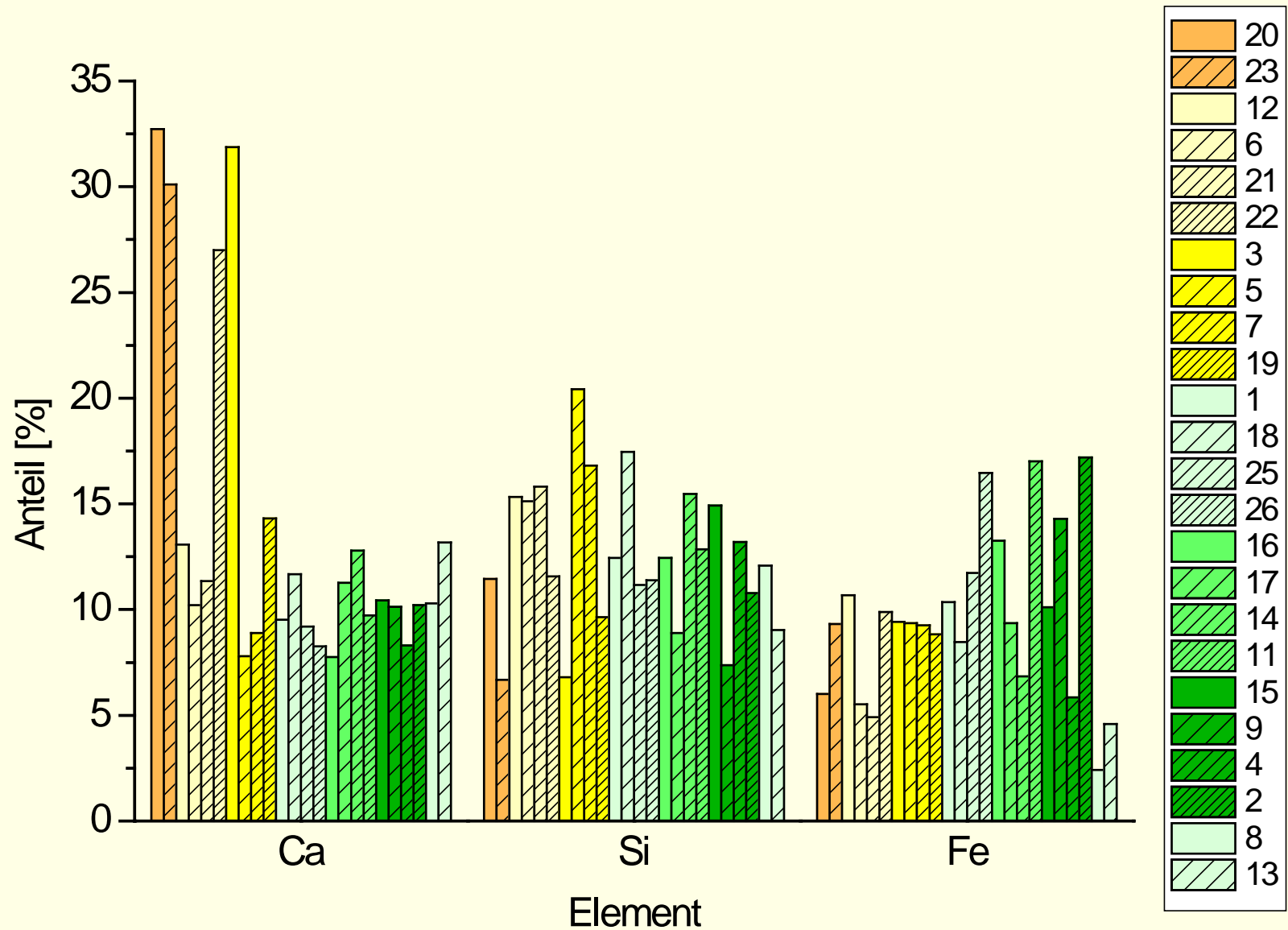


Element [mg/kg]	Min	Max	Ø	Median	Element [mg/kg]	Min	Max	Ø	Median
La	9,8	269	32,0	25,5	Tm	0,04	0,7	0,2	0,2
Ce	15,7	169	49,2	42,8	Yb	0,3	5,7	1,3	1,0
Pr	1,37	18,4	4,9	4,2	Lu	0,03	0,9	0,2	0,2
Nd	4,71	60,9	17,2	15,6	Hf	0,8	25,2	4,4	3,2
Sm	0,9	20,8	3,3	2,9	Ta	<0,15	98,7	4,3	1,2
Eu	0,18	2,1	0,7	0,6	W	<6,0	336	52,8	41,1
Gd	0,8	59,1	4,6	2,8	Au	<0,145	8,4	1,2	0,9
Tb	0,1	1,8	0,5	0,4	Hg	0,1	3,6	0,8	0,5
Dy	0,5	11,1	2,4	1,9	Pb	<3,5	1.112	151	117
Ho	0,1	1,9	0,5	0,4	Th	1,0	19,3	5,2	4,9
Er	0,3	6,1	1,3	1,0	U	1,58	25,5	5,8	4,9

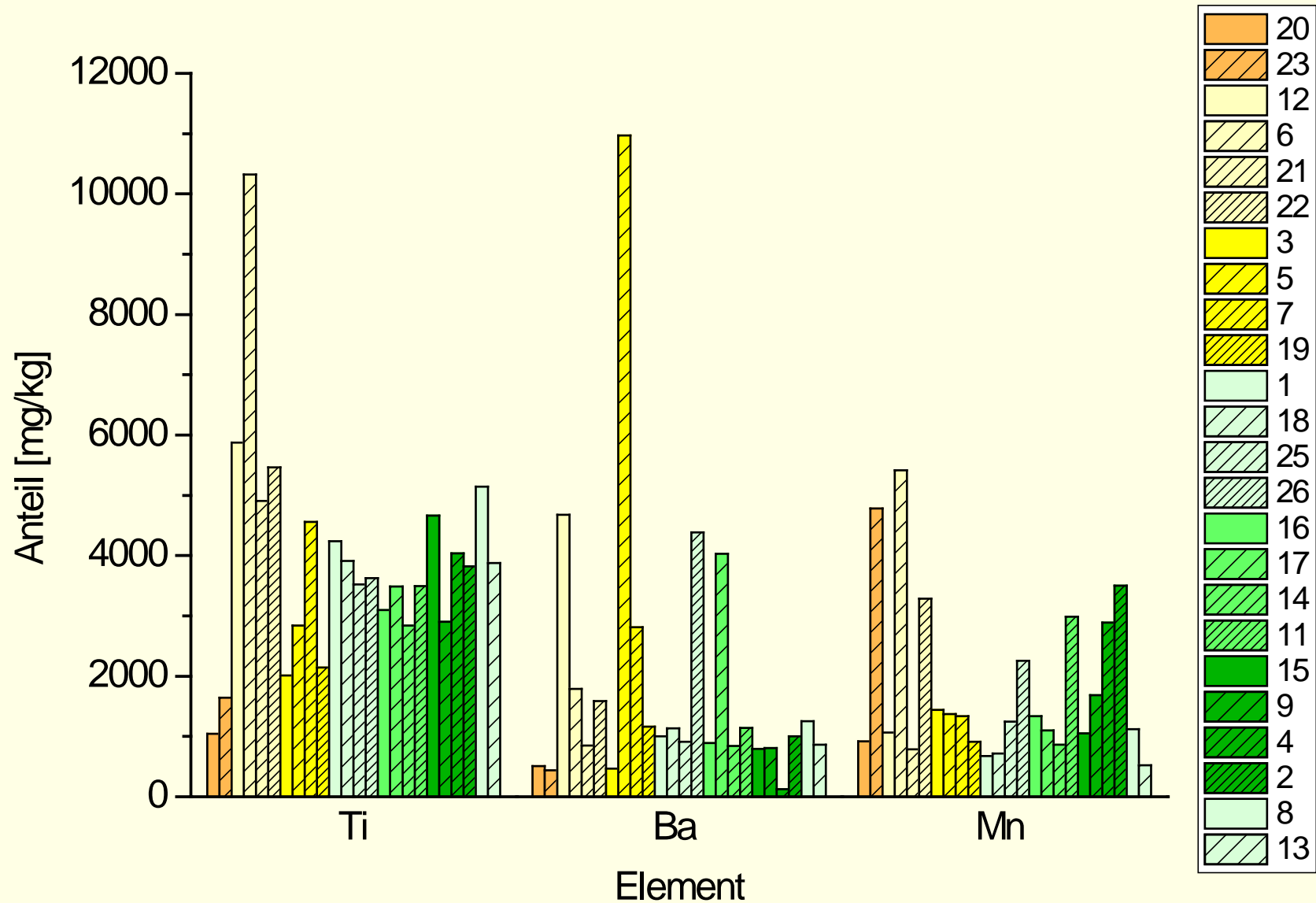
Elementzusammensetzung

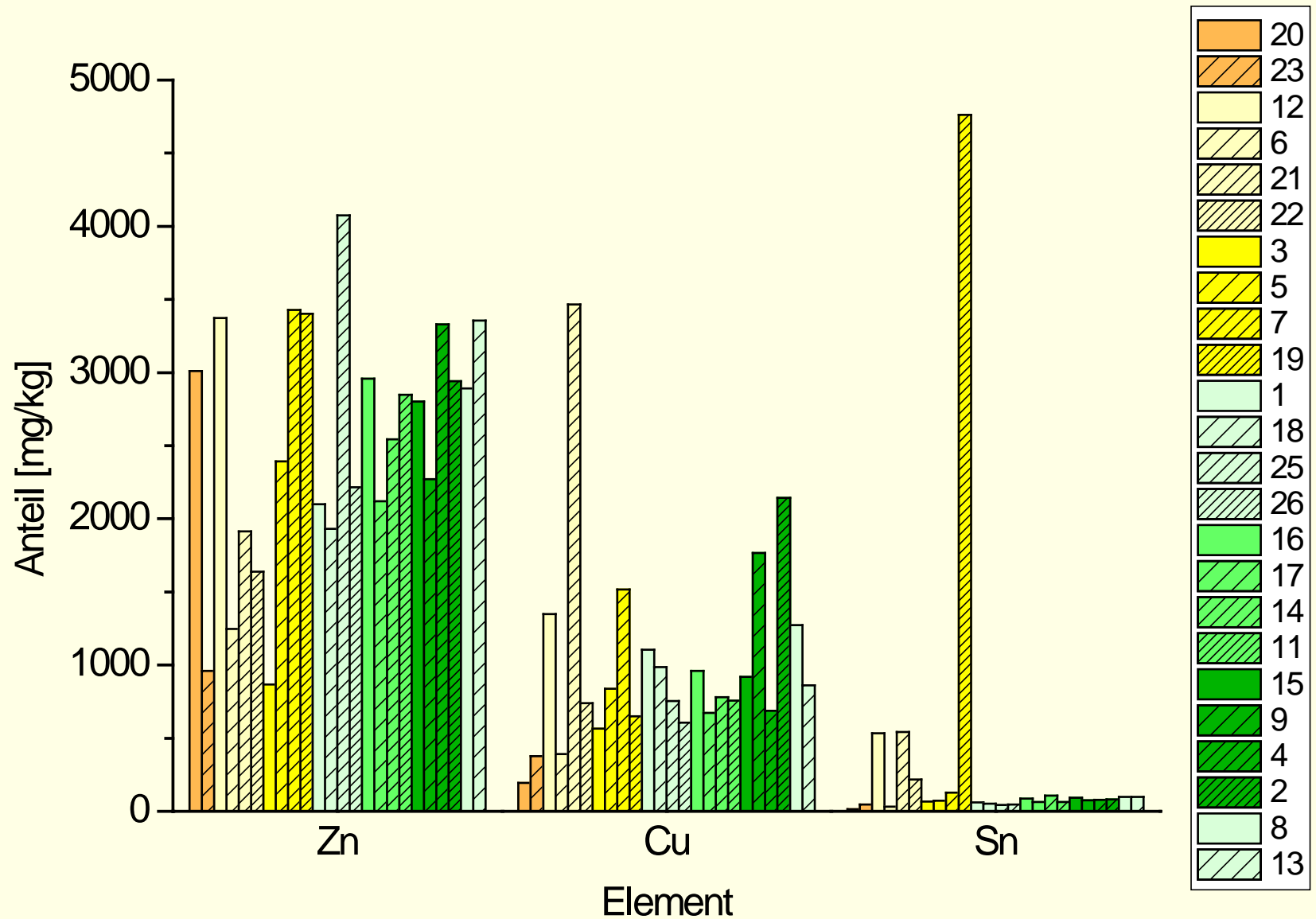


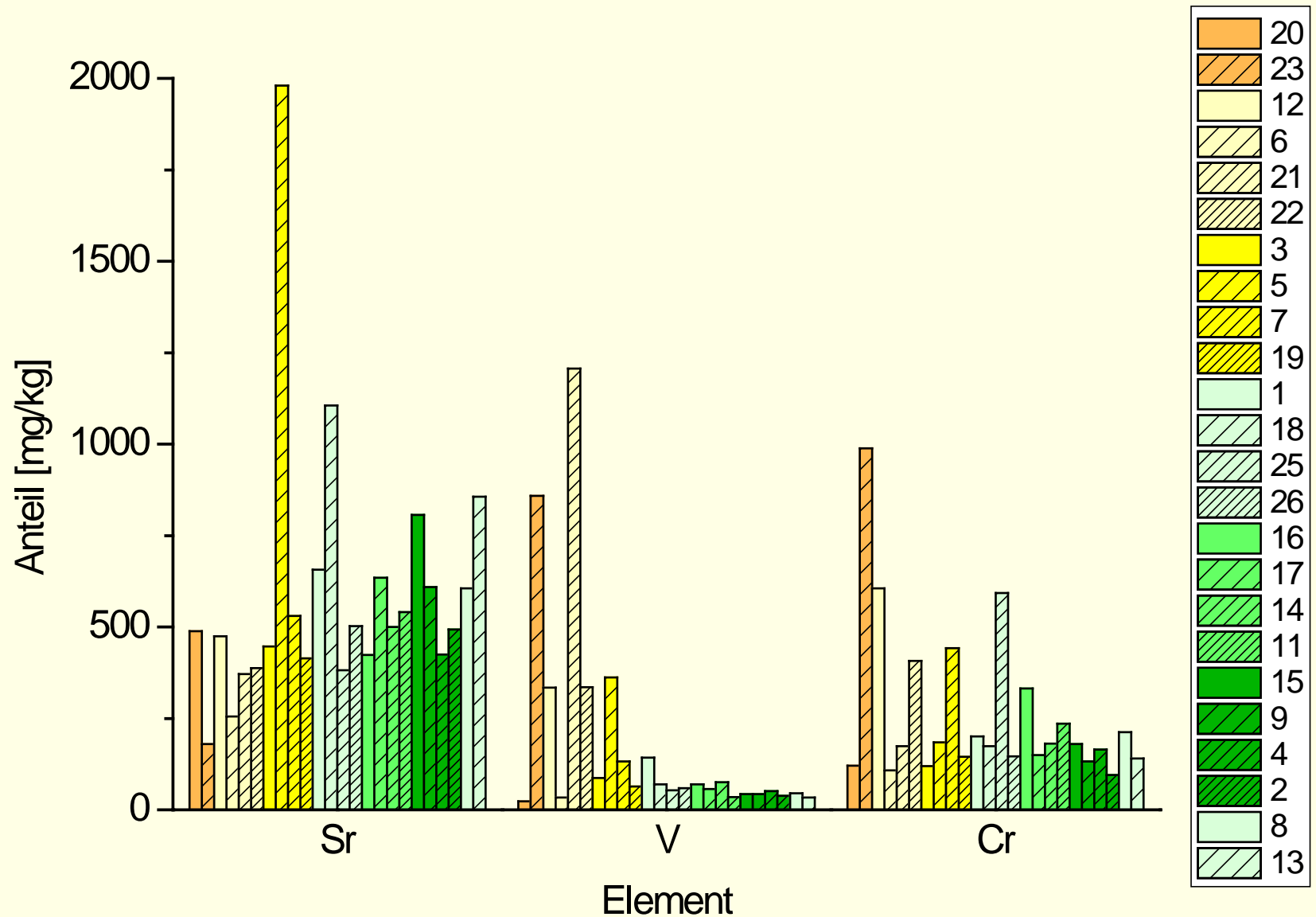
Elementzusammensetzung



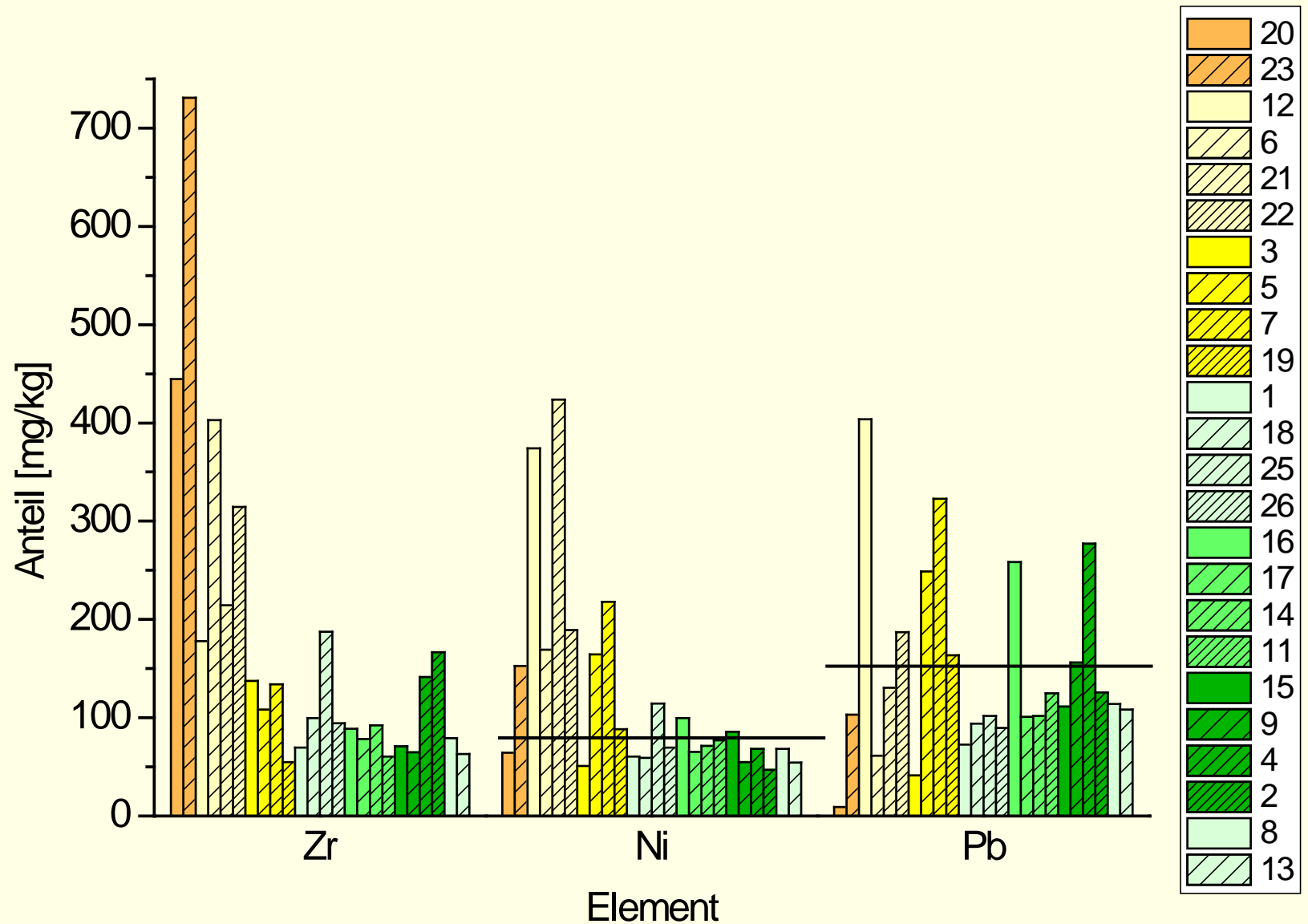
Elementzusammensetzung



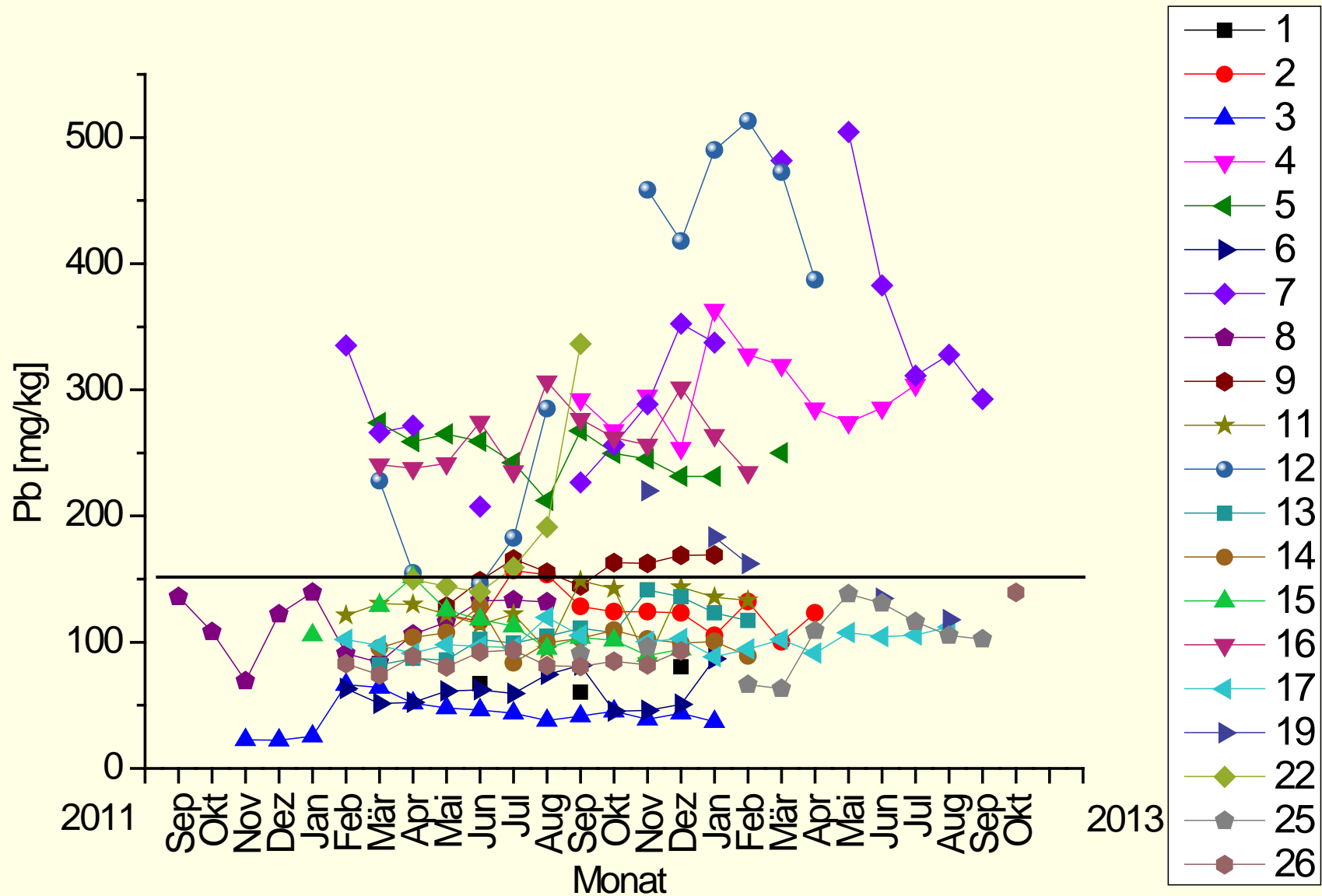


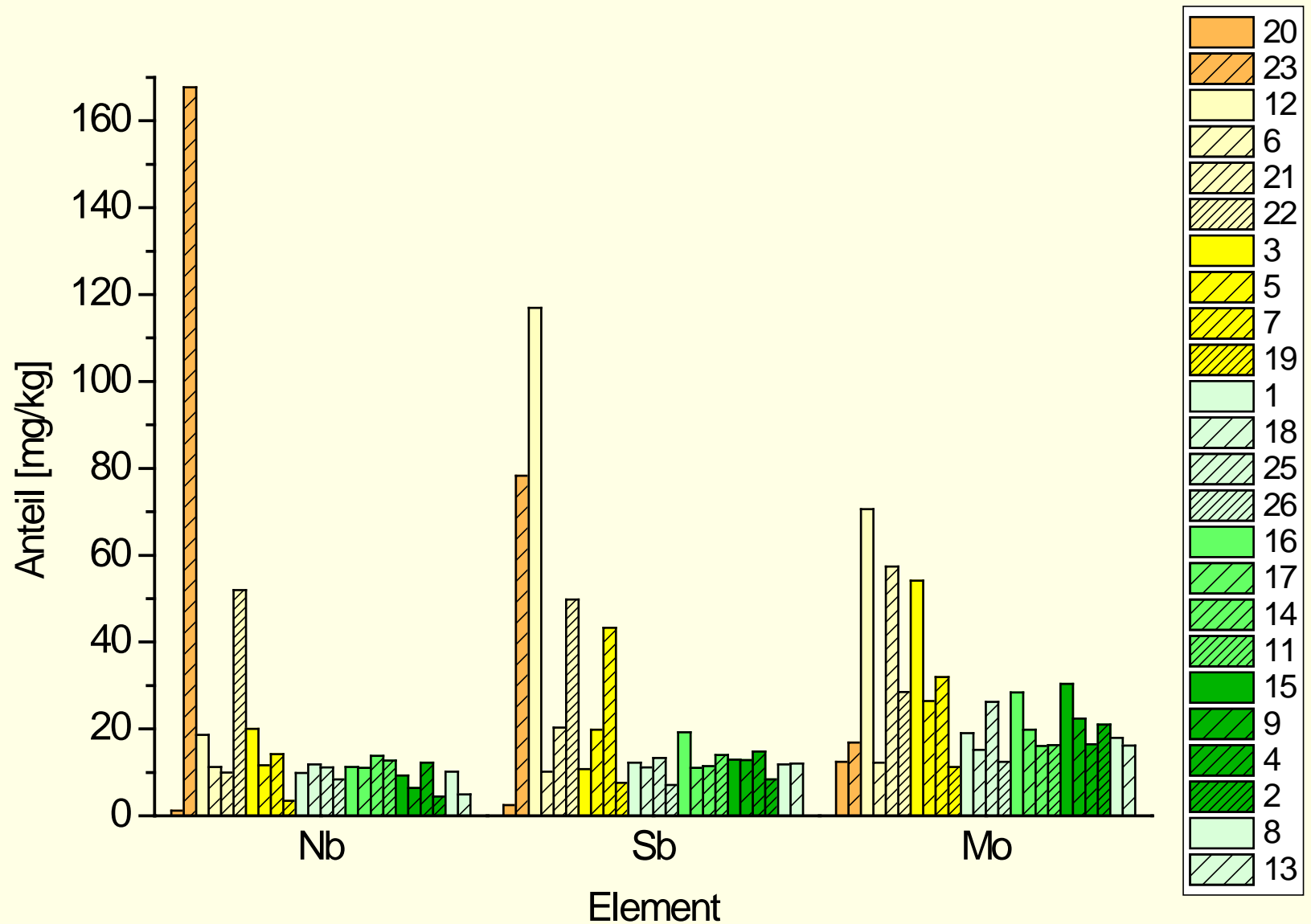


Elementzusammensetzung

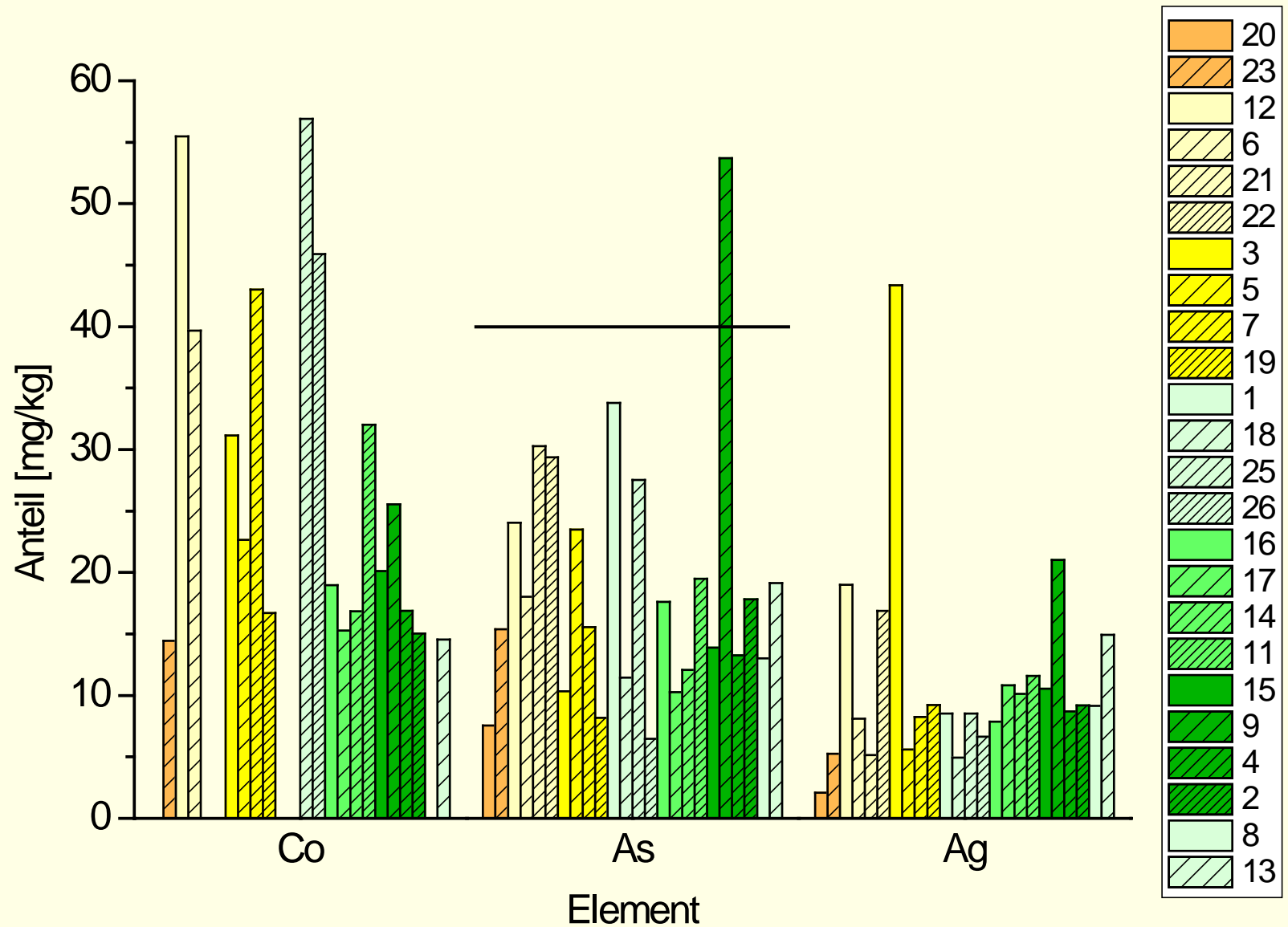


Monatsgang Blei

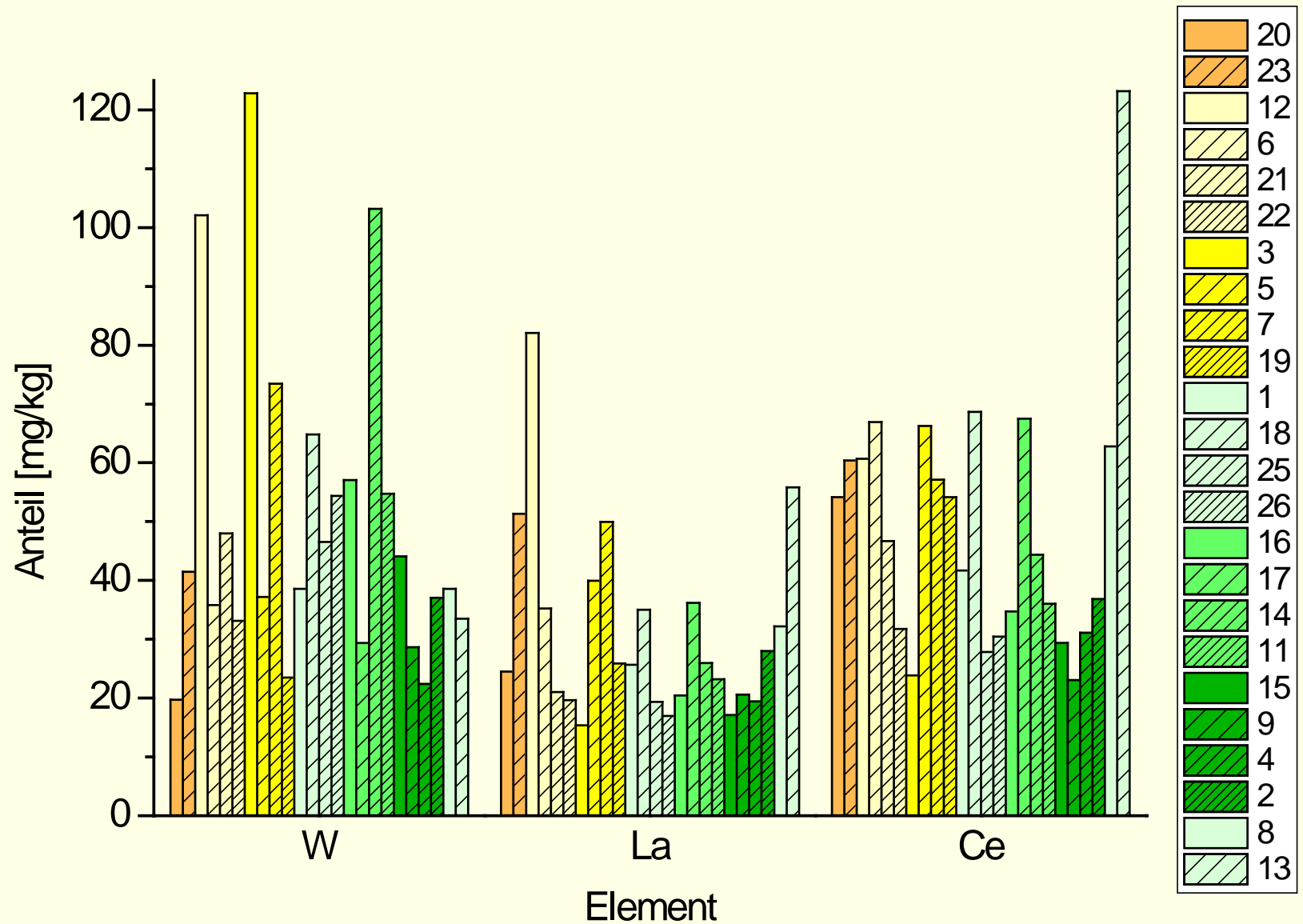


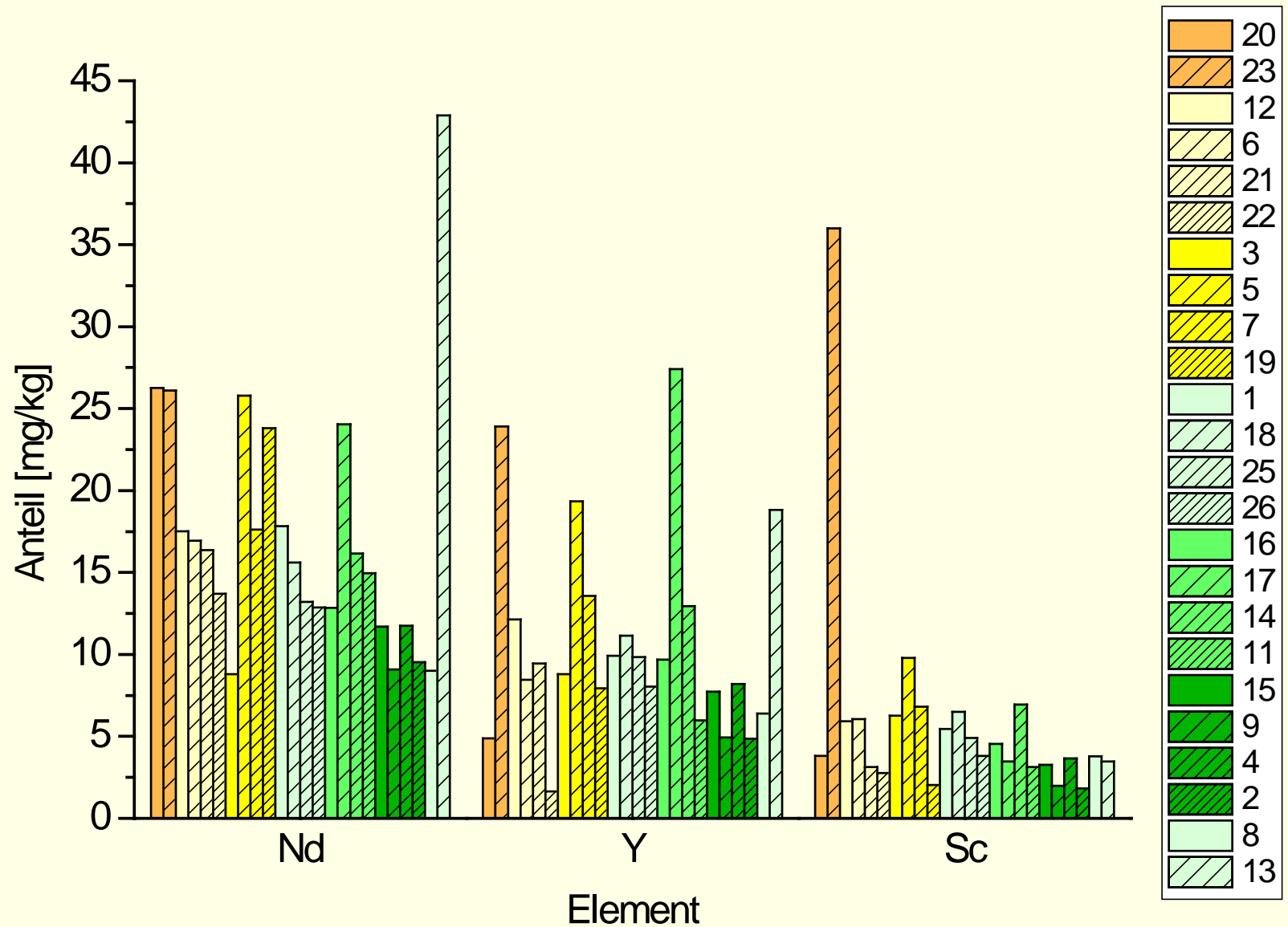


Elementzusammensetzung

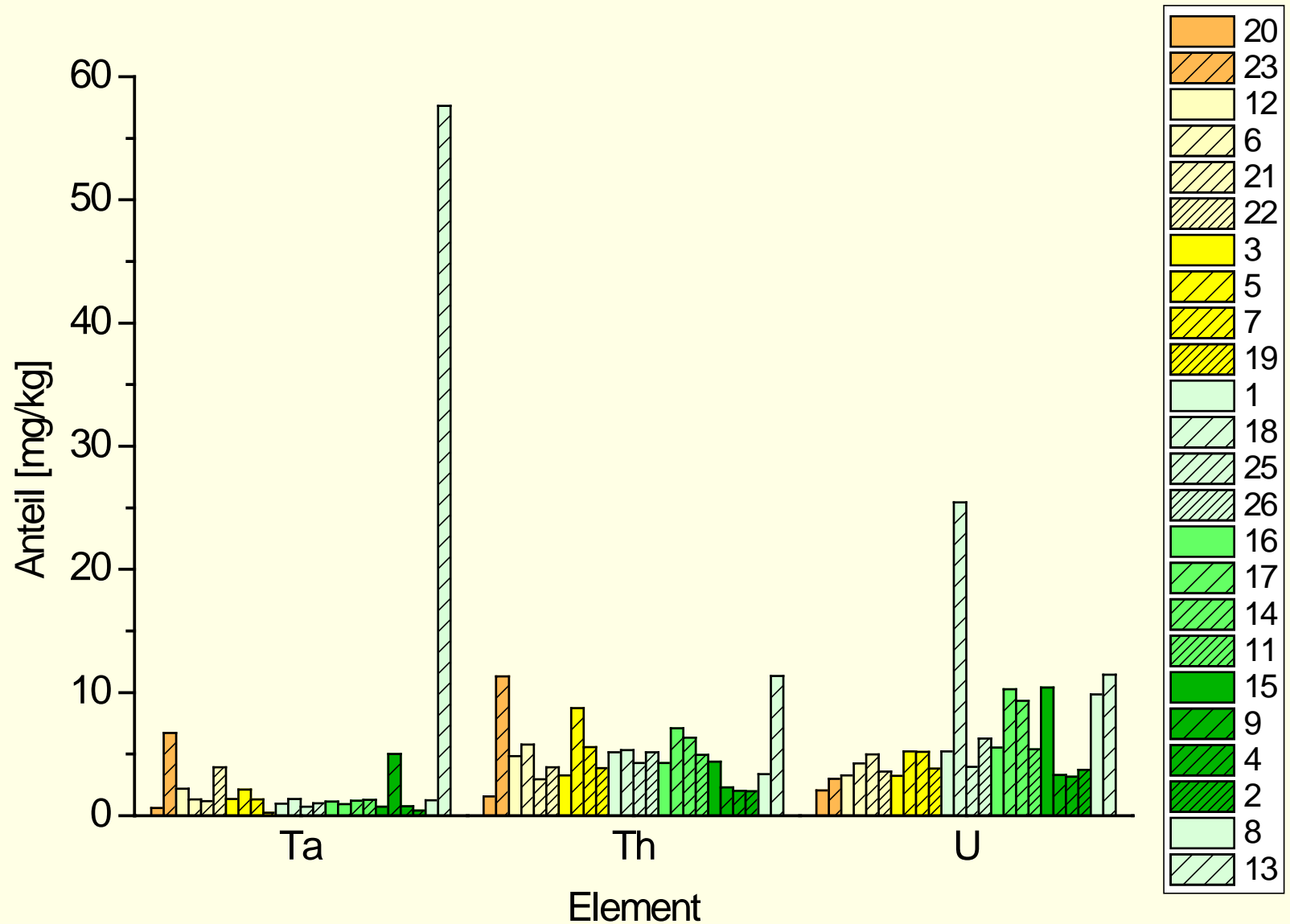


Elementzusammensetzung

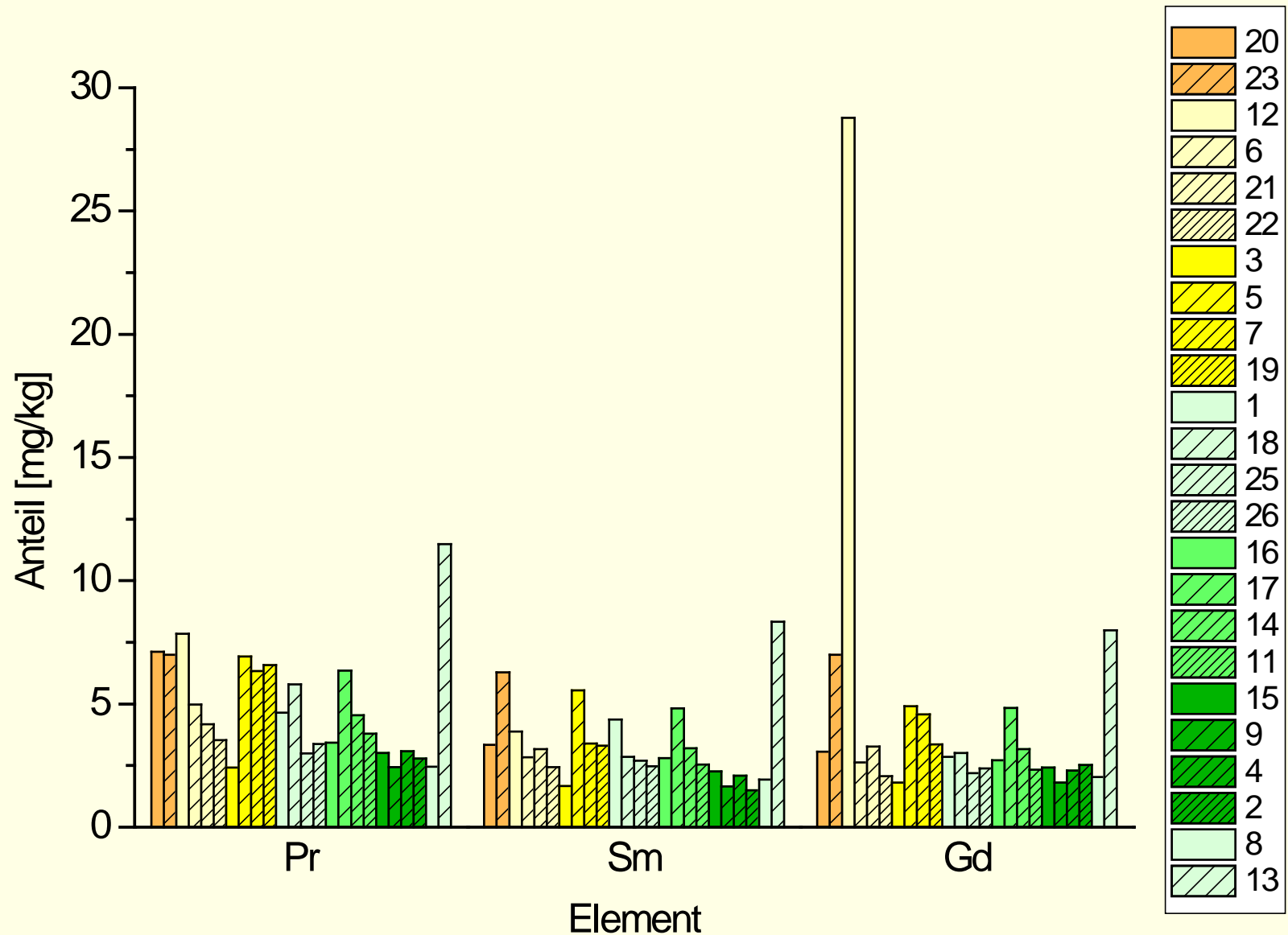




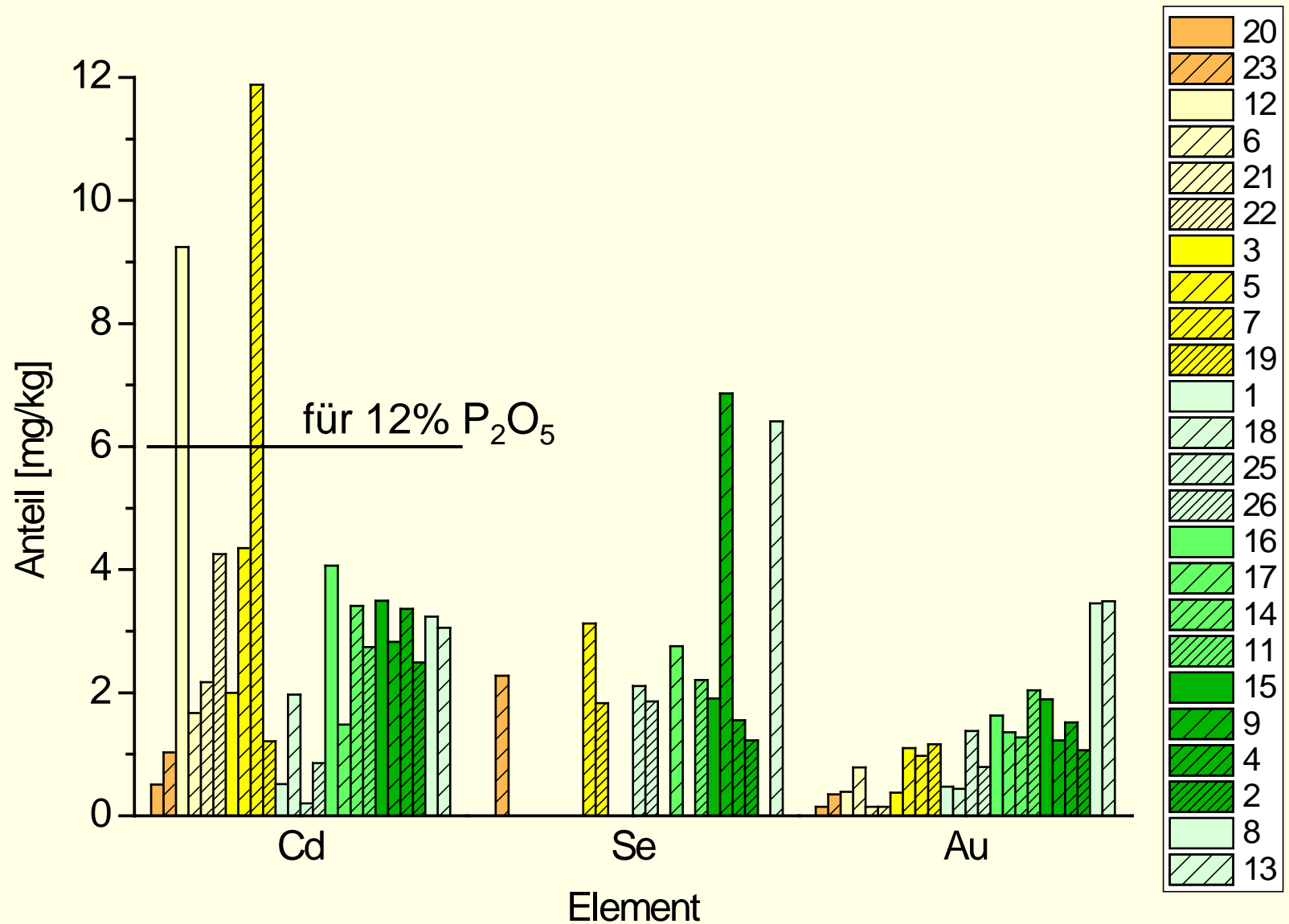
Elementzusammensetzung

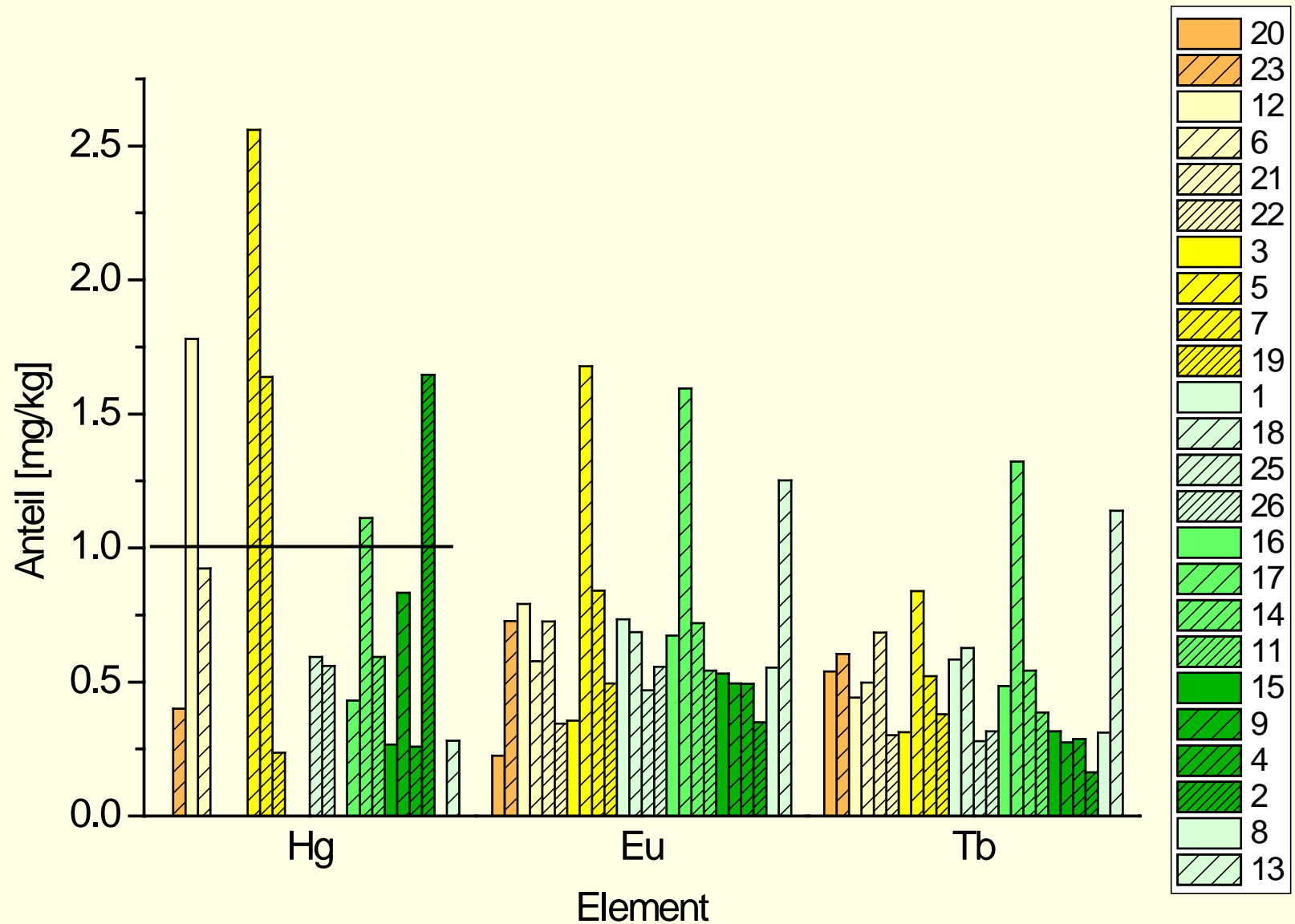


Elementzusammensetzung



Elementzusammensetzung





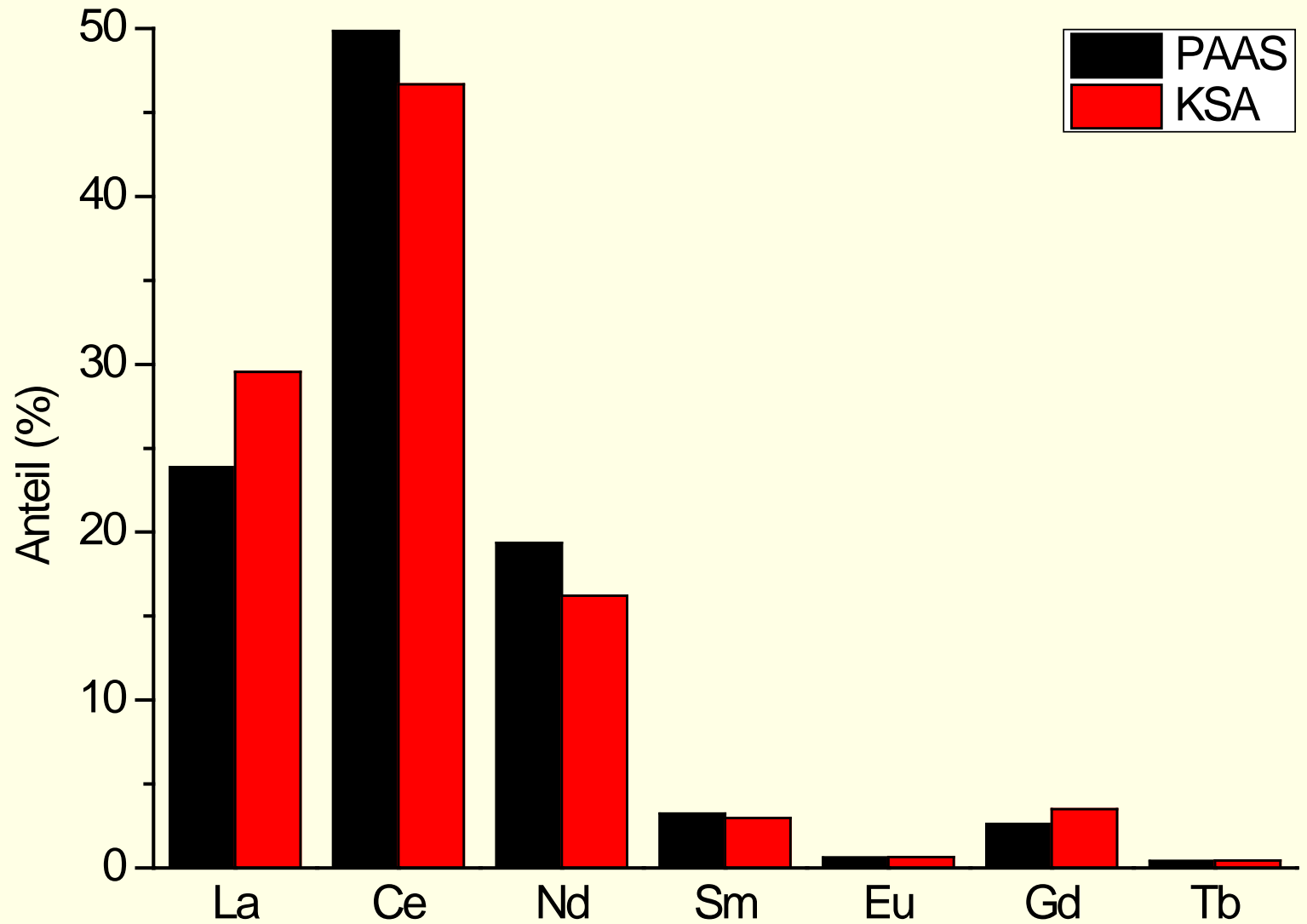
- Einige Aschen liegen über den Grenzwerten der Düngemittelverordnung und wären ohne weitere Behandlung nicht verwendbar

Über GW DüMVO	Ni	Pb	As	Hg	Cd	Insgesamt
Anlagen	10	8	1	5	2	13
Asche [t/a]	204.564	167.244	19.972	114.485	83.000	233.244
P [t/a]	10.043	9.437	1.863	6.185	3.807	12.718

Seltene Erden [mg/kg]

Element	Min	Max	Ø	Median
La	9,8	269	32,0	25,5
Ce	15,7	169	49,2	42,8
Nd	4,7	60,9	17,2	15,6
ΣREE	45,3	454	136	117

Seltene Erden - Verteilung



(PAAS: post archean australian shale)

Platingruppenelemente wurden in 19 Proben in Doppelbestimmung gemessen
(Tellursammelfällung nach DIN 19741)

[µg/kg]	Min	Max	Ø	Median	Potential [kg/a]
Rh	1,1	42,0	10,0	5,9	4,1
Pd	21,0	629	147	109	56,0
Pt	38,0	1.036	169	108	32,0

Wertstoffpotential [t/a]

Al	14.999	Co	7,2	Cd	1,4	Er	0,4
Ca	42.669	Ni	58,0	Sn	87,2	Tm	0,1
Fe	29.049	Cu	395	Sb	12,6	Yb	0,4
K	2.227	Zn	763	Ba	749	Lu	0,1
Mg	4.061	Ga	3,6	La	11,9	Hf	1,5
Na	2.416	Ge	1,9	Ce	15,3	Ta	1,1
P	18.812	As	6,7	Pr	1,6	W	16,5
S	6.028	Se	0,5	Nd	5,3	Au	0,3
Si	38.637	Sr	166	Sm	1,1	Hg	0,3
Ti	1.264	Y	3,6	Eu	0,2	Pb	62,0
Sc	2,0	Zr	58,2	Gd	2,3	Th	1,6
V	96,0	Nb	8,0	Tb	0,2	U	1,6
Cr	107	Mo	10,5	Dy	0,7		
Mn	531	Ag	3,6	Ho	0,2		

Rohstoff - CRM 14	Menge [t/a]	Import 2011 [t] (BGR 2013)
Mg	4.061	520.546 (Magnesit)
Ga	3,6	62 (Ga, In, Tl)
Ge	1,9	11,0
Nb	8,0	753 (Nb, Ta, Re, ohne Ferroniob)
Sb	12,6	447 (ohne Oxide)
Seltene Erden	45,2	1.105 (ohne SE- Verbindungen)

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (EPA-PAK) wurden in 6 Proben nach Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt (nach LUA NRW, Merkblatt 1)

PAK [mg/kg]	Min	Max	Ø	Median
Aceton	0,001	0,333	0,110	0,040
Acetonitril	0,824	1,527	1,110	1,080
Methanol	0,003	0,054	0,020	0,010
Toluol	1,331	1,885	1,510	1,460

GC-MS Screening nach organischen Substanzen wurde in 6 Proben nach Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Gefunden wurden unter anderem:

- Alkane
- Alkylalkohole
- Amide
- Biphenyle
- Phthalate

- Klärschlammmaschen haben ein bedeutendes Phosphor-Rückgewinnungspotential
- Technologiemetallrückgewinnung vermutlich nicht wirtschaftlich (Synergien mit P-Rückgewinnung sollten untersucht werden)
- Zunehmende Verbrennung des KS wird die Bedeutung der KSA als Sekundärrohstoff erhöhen

Danke, Danke, Danke!!!



FB 4.3 & 4.4

**Vielen Dank für die
Aufmerksamkeit!**