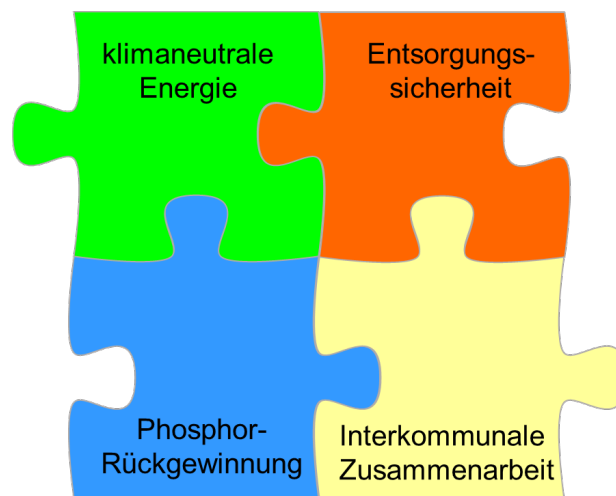


**Wissenschaftliche Begleitung einer
großmaßstabstechnischen Versuchsdurchführung mit
Original-Schlämmen vom Klärwerk Schlitz
im Drehrohrofen der Ems-Vechte-Klärschlammverwertung
(EVKV) GmbH**



Endbericht

**Gefördert mit Mitteln des Hessischen Ministeriums
für Umwelt, Klimaschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz**

**Zuwendungsbescheid vom 09.04.2021, Geschäftszeichen I1 - 003d 10
Bewilligungszeitraum: bis 31.10.2021**

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	V
1 Veranlassung und Ziele	1
2 Großmaßstäblicher Versuch zur Klärschlammverbrennung im Drehrohrofen der Ems-Vechte-Klärschlammverwertungs-GmbH (EVKV)	3
2.1 Versuchsdurchführung	3
2.2 Additivierung, Patentrecherche	8
2.3 Probenahme und Probenhandling	9
2.4 Prozessbegleitendes Analysen- und Monitoring-Programm, Analysen durch AgroLAB GmbH	11
2.5 Detailliertes prozessbegleitendes Analysen- und Monitoring-Programm mittels Röntgenfluoreszenzanalytik	13
3 Überprüfung / Analyse der Pflanzenverfügbarkeit des Phosphats im Klärschlamm sowie in den Klärschlammaschen	17
3.1 Einleitung und Problemstellung	17
3.2 Material und Methoden	17
3.3 Analysen	19
3.4 Ergebnisse	19
3.5 Fazit aus den Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit	22
4 Effekte auf den Anlagenbetrieb und Konsequenzen für die weitere Planung	23
4.1 Auswertung und Bewertung der Analysendaten des Versuchs bei der EVKV GmbH	23
4.2 Ziele des Klärschlammverwertungsverbundes Region Schlitz	23
4.3 Mögliche Szenarien für den Klärschlammverwertungsverbund Schlitz	24
4.4 Verfahrenstechnische Konzeptionen der verschiedenen Szenarien	25
4.4.1 Szenario 1: Trocknung bis ca. 50 %, Verbrennung im Drehrohrofen, Phosphor-Recycling als direkte Ascheverwertung in der Düngemittelindustrie (System EuPhoRe® GmbH)	25

4.4.2	Szenario 2: Trocknung bis ca. 85 %, Verbrennung im Drehrohren, Phosphor-Recycling als direkte Ascheverwertung in der Düngemittelindustrie (System Werkstätten heating-systems GmbH)	26
4.5	Empfehlung für die Ableitung eines Realisierungsvorschlags	27
5	Literatur	30
6	Anhang, Analysenwerte Röntgenfluoreszenzanalytik	31

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 2-1: Anlieferung Klärschlamm der Kläranlage Schlitz bei der EVKV GmbH, Schüttdorf 4
- Abb. 2-2: Luftbild Klärschlammverbrennungsanlage der EVKV GmbH, Schüttdorf, Foto: Werkstätten heating-systems GmbH 5
- Abb. 2-3: Klärschlammverbrennungsanlage der EVKV GmbH (Hallen-Innenansicht), Schüttdorf, Foto: Werkstätten heating-systems GmbH 5
- Abb. 2-4: Fotodokumentation des vollmaßstäblichen Verbrennungsversuchs.
Oben: Anlieferung des Klärschlammes Schlitz (a) und Abkippen in den Klärschlamm bunker (b) Additivsilo, mit Schrägkörperschnecke (c).
Mitte: Zusammenführung Additiv und Brennstoff (d), Schauglas zum Brennraum (e), Kamin mit Aschesilo im Vordergrund (f).
Unten: Probenahmestellen getrockneter Klärschlamm (g), Klärschlammmasche (h), Abgasreinigungsrückstand (i) 7
- Abb. 2-5: Längsschnitt durch den Brennraum des Drehrohrofens Werkstätten heating-systems GmbH und Temperaturprofil des Glutbetts während des Versuchs am 04.05.2021 8
- Abb. 2-6: Auf Basis der Normanalytik errechnete prozentuale Ausschöpfung der Höchst- und Grenzwerte der deutschen bzw. europäischen Düngemittelverordnung durch die virtuelle Asche der Region Schlitz sowie durch die im vollmaßstäblichen Verbrennungsversuch ohne Additivierung („Asche –“) bzw. bei Zugabe von 17 kg/h NaHCO_3 („Asche +“) hergestellte Asche 13
- Abb. 3-1: Einfluss der Phosphor-Düngung (75 mg /kg Boden/Sand-Gemisch) in Form von Klärschlamm (KST) aus Schlitz sowie der daraus in Schüttdorf hergestellten Klärschlammmasche ohne (KSA-) und mit NaHCO_3 -Additiv (KSA+) im Vergleich zu $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ auf das Wachstum von Welschem Weidelgras direkt vor dem 1. Schnitt. 20
- Abb. 3-2: Einfluss der Phosphor-Düngung (75 mg /kg Boden/Sand-Gemisch) in Form von Klärschlamm (KST) aus Schlitz sowie der daraus in Schüttdorf hergestellten Klärschlammmasche ohne (KSA-) und mit NaHCO_3 -Additiv (KSA+) im Vergleich zu $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ auf die Phosphataufnahme von Welschem Weidelgras in drei aufeinanderfolgenden Schnitten. 21
- Abb. 4-1: Szenario 1: Aufstellungsvorschlag EuPhoRe® mit Vorlagebunker, Klärschlamm-trocknung, Abluftbehandlung und Drehrohrofen, 26
- Abb. 4-2: Szenario 2: Aufstellungsvorschlag Werkstätten heating-systems GmbH mit Vorlagebunker, Klärschlamm-trocknung, Abluftbehandlung und Drehrohrofen, 28

Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1:	Klärschlammtransporte von der Kläranlage Schlitz-Hutzdorf zur EVKV GmbH Schüttofen (TS i.M. 24 %)	3
Tab. 2-2:	Brennstoffmix (Klärschlamm, Additiv, Holzpellets) während des vollmaßstäblichen Verbrennungsversuchs	6
Tab. 2-3:	Probenahmeprotokoll	10
Tab. 2-4:	Analysenergebnisse von getrocknetem Klärschlamm, Kläranlage Schlitz, sowie von Aschen der Versuche zur thermischen Behandlung im Drehrohrofen der EVKV GmbH (Werkstätten heating-systems GmbH), Analysen AGROLAB LUFA GmbH, Kiel	12
Tab. 2-5:	Ergebnisse der RFA-Analysen für die Parameter Natrium, Phosphor und Nickel im getrockneten Klärschlamm (KST), der Klärschlammmasche ohne bzw. mit Additiveffekt (KST-/KST+) sowie in den betreffenden Abgasreinigungsrückständen (AGR-/AGR+). Alle Angaben als arithmetisches Mittel \pm Standardabweichung; BG = Bestimmungsgrenze. Dargestellt sind die Ergebnisse der Versuchstage 05.05.2021 und 06.05.2021; der Additiveffekt wurde an der signifikanten Zunahme des Natriumgehaltes in der Klärschlammmasche festgestellt. KSA+ und AGR+ kennzeichnen die Proben ab 12:30 des jeweiligen Versuchstages	15
Tab. 3-1:	Gesamt-Phosphat-Konzentrationen (P _{ges}) sowie absolute und relative P-Konzentrationen in 2%iger Zitronensäure- (Pzitro) und Neutralammoniumzitratlösung (PNAC) sowie die Gesamt-Eisen-Konzentration (Fe) im Ausgangsklärschlamm der Kläranlage Schlitz (KST) und in den ohne und mit Additivierung (KSA-/KSA+) erzeugten Aschen aus diesem Klärschlamm	17
Tab. 3-2:	Einfluss der Phosphor-Düngung (75 mg P/kg Boden/Sand-Gemisch) in Form von Klärschlamm (KST), Klärschlammmasche (KSA-), Klärschlamm mit NaHCO ₃ (KSA+) und Ca(H ₂ PO ₄) ₂ auf die Sprossstrockenmasse von Welschem Weidelgras des 1., 2. und 3. Schnitts; Mittelwerte von 4 Wiederholungen, \pm Fehler des Mittelwerts.	20
Tab. 3-3:	Einfluss der Phosphor-Düngung (75 mg P/kg Boden/Sand-Gemisch) in Form von Klärschlamm (KST), Klärschlammmasche (KSA-), Klärschlamm mit NaHCO ₃ (KSA+) und Ca(H ₂ PO ₄) ₂ auf die Gesamt Phosphataufnahme von Welschem Weidelgras (Summe der drei Schnitte) und die apparente Ausnutzung des gedüngten Phosphats.	21

1 Veranlassung und Ziele

In der Machbarkeitsstudie „Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm – Klärwerk Schlitz“, vorgelegt durch die TransMIT GmbH am 30.09.2020, wurde eine Verfahrenskombination aus vorgeschalteter Klärschlamm-trocknung und Verbrennung im Drehrohrofen zur Produktion eines Vorproduktes für die Düngemittelproduktion als technisch und ökonomisch machbares Szenario beschrieben.

Kritisch ist gemäß bis dato vorliegender Analysen v.a. der im Einzugsgebiet Schlitz geogen erhöhte Parameter Nickel aber auch weitere Elemente (z.B. Kupfer, Zink), die in der Klärschlamm-masche aufkonzentriert werden und im Hinblick auf die deutsche und europäische Düngemittel-verordnung zu analysieren sind. Ohne eine Abreicherung insbesondere des Nickels (nach aktuell gültiger deutscher DüMV) sowie perspektivisch der Parameter Kupfer und Zink (nach europäischer DüMV) wird eine direkte Verwertung der Asche in der Düngemittelindustrie aufgrund Überschreitungen der jeweiligen Grenzwerte nicht möglich sein.

Ohne eine Lösung dieser Fragestellung ist ein dezentrales Projekt zur Klärschlammverwertung und Phosphorrückgewinnung wie in Schlitz geplant nicht möglich.

Die Machbarkeit der in der Studie vorgeschlagenen Verfahrenskombination hängt daher an der Qualität der erzeugten Aschen und damit an der Abreicherung von Nickel (Volatilisierung) im Verbrennungsprozess. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, wurde gemeinsam ein großtechnischer Verbrennungsversuch mit Original-Klärschlamm aus Schlitz bei der Fa. Werkstätten heating-systems GmbH konzipiert.

Der Versuch fand in der 17. und 18. Kalenderwoche 2021 bei der EVKV Ems-Vechte Klärschlammverwertung GmbH in Schüttdorf (Betreiber eines Drehrohrofens der Fa. Werkstätten heating-systems GmbH) statt. Mit dem Versuch sollte geprüft werden, ob und inwieweit sich durch eine Additivierung des getrockneten Klärschlammes vor Eintrag in den Drehrohrofen eine Volatilisierung des geogen im Klärschlamm enthaltenen Nickels auf Werte unterhalb der Vorgaben der Düngemittelverordnung erzielen lässt. Des Weiteren sollten mit der erzeugten Klärschlamm-masche Pflanzenaufwuchsexperimente mit Welschem Weidelgras durchgeführt werden, um die Düngewirksamkeit der Aschen zu bewerten. Somit verfolgte das Vorhaben insgesamt das Ziel, die Drehrohrofen erzeugte Asche aus der rechtlichen Perspektive und aus Perspektive der Pflanzenernährung auf ihre Verwendbarkeit als Düngemittel bzw. als Input in die Düngemittelproduktion zu prüfen.

Die TransMIT GmbH wurde nach Angebot vom 30.03.2021 mit Datum 20.04.2021 durch die Stadtwerke Schlitz mit der Durchführung der „Wissenschaftlichen Begleitung einer großmaßstabstechnischen Versuchsdurchführung an Original-Schlamm vom Klärwerk Schlitz im Drehrohrofen der Ems-Vechte-Klärschlammverwertung (EVKV) GmbH in Kooperation mit der Werkstätten heating-systems GmbH in Schüttdorf/Emsland“ beauftragt.

Die wissenschaftliche Begleitung der Versuche wurde in 3 Arbeitspaketen von den jeweils spezialisierten TransMIT-Zentren bzw. Projektbereichen durchgeführt.

Arbeitspaket 1:

Wissenschaftliche Begleitung und Auswertung des großtechnischen Versuchs inkl. Auswertung und Bewertung der Analysendaten, Vorschlag zum weiteren Vorgehen

Ausführung: TransMIT-Zentrum für Siedlungswasserwirtschaft, Biogastechnologie und regenerative Energien (Prof. Dr.-Ing. Ulf Theilen, Technische Hochschule Mittelhessen)

Arbeitspaket 2:

Detailliertes prozessbegleitendes Analysen- und Monitoring-Programm mittels Röntgenfluoreszenzanalytik

- angelieferter Klärschlamm = Input Trocknung
- getrockneter Klärschlamm = Input Verbrennung
- Asche als angestrebter Input in die Düngemittelproduktion
- Abgasreinigungsprodukte (= fester Behandlungsrückstand, Reststoffstrom).

Ausführung: TransMIT-Projektbereich für Reaktionssysteme in porösen Medien (Prof. Dr. Harald Weigand, Technische Hochschule Mittelhessen)

Arbeitspaket 3:

Überprüfung / Analyse der Pflanzenverfügbarkeit des Phosphats des Klärschlammes sowie der Klärschlamm-Asche

Ausführung: TransMIT-Projektbereich für Nährstoffrecycling und Bodenfruchtbarkeit (Prof. Dr. Diedrich Steffens)

Die Inhalte und Ergebnisse der Arbeitspakete 1 bis 3 werden in den nachfolgenden Kapiteln detaillierter erläutert.

2 Großmaßstäblicher Versuch zur Klärschlammverbrennung im Drehrohrofen der Ems-Vechte-Klärschlammverwertungs-GmbH (EVKV)

Versuche auf der genannten großmaßstäblichen Skala sind geeignet, eine belastbare Einschätzung der Aschezusammensetzung zu liefern und deren ggfs. zu berücksichtigende zeitliche Variabilität auf Inputschwankungen und / oder auf Schwankungen in der Prozessführung (Trocknung, Verbrennung) zurückzuführen. Der Versuch war ausgehend vom vollständig entleerten System (Trockner, Ofen, Abgasreinigung) zur Vermeidung von Memory-Effekten auf die Dauer von ca. 1,5 Wochen angelegt. Er beinhaltete den Anfahrvorgang bis zum stationären Betrieb, der durch die alleinige und zeitkonstante Beschickung mit Klärschlamm der Kläranlage Schlitz charakterisiert ist. Um die Auswirkungen einer Additivzugabe – in diesem Fall Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 auf die Volatilisierung der im Klärschlamm enthaltenen Schwermetalle bewerten zu können, wurde zunächst ein Versuchsabschnitt ohne Additiv und anschließend ein Abschnitt mit Additiv durchgeführt.

Der Versuch selbst wurde durch die Werkstätten heating-systems GmbH an der Anlage der Ems-Vechte-Klärschlammverwertung (EVKV) GmbH mit Unterstützung durch das Projektteam der TransMIT GmbH durchgeführt und getrennt durch die Stadtwerke Schlitz beauftragt. Die Anlieferung der benötigten Klärschlamm mengen erfolgte in Verantwortung der Stadtwerke Schlitz.

2.1 Versuchsdurchführung

Für die Versuche wurden im Zeitraum vom 27.04. bis 05.05.2021 insgesamt ca. 161,1 Tonnen Klärschlamm entwässerter Klärschlamm mit einem TS-Gehalt von ca. 24 % (entsprechend ca. 38,66 t TS) aus Schlitz nach Schüttorf transportiert (siehe Tab. 2-1).

Tab. 2-1: Klärschlammtransporte von der Kläranlage Schlitz-Hutzdorf zur EVKV GmbH Schüttorf (TS i.M. 24 %)

Datum	Transport (t)
27.04.2021	26,54
27.04.2021	27,90
29.04.2021	26,64
03.05.2021	25,74
04.05.2021	26,46
05.05.2021	27,82

Der Versuch an der Anlage der Ems-Vechte-Klärschlammverwertung (EVKV) GmbH erfolgte mit folgenden Arbeitsschritten:

1. Vorbereitung (Kalenderwoche 17, 2021)

- Annahmehunker leerfahren und reinigen
- Trockner leerfahren und reinigen
- Trockenschlammhunker (vor Drehrohrofen) leerfahren und TS entsorgen

2. Versuch mit Klärschlamm der Kläranlage Schlitz (Kalenderwoche 17, 2021)
 - Klärschlamm Schlitz in Annahmehunker abkippen
 - Trockner mit Trockenschlamm aus Schlitz manuell befüllen (2,5 Tonnen)
3. Versuchsdurchführung ohne Additivzugabe (Kalenderwoche 18, 2021)
 - Verbrennung umstellen auf KS Verbrennung (KS Schlitz)
 - Durchführung der Verbrennungsversuche ohne Additiv-Dosierung
 - Beprobung von Klärschlamm (KST), Asche (KSA) und Filterstaub (AGR)
4. Versuchsdurchführung mit Additivzugabe (Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3) (Kalenderwoche 18, 2021)
 - Test der NaHCO_3 -Dosierung über Schrägförderschnecke
 - Durchführung der Verbrennungsversuche mit NaHCO_3 -Dosierung
 - Beprobung von Klärschlamm (KST), Asche (KSA) und Filterstaub (AGR)
5. Begleitende Analytik und Untersuchungen
 - Beauftragung von 3 Vollanalysen gem. DüMV für KST, KSA ohne und mit Additiveinsatz erzeugter KSA (KSA+)
 - Begleitanalytik aller Prozessproben mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie
 - Gefäßversuche mit Weidelgras zur Düngewirksamkeit von KST, KSA und KSA+



Abb. 2-1: Anlieferung Klärschlamm der Kläranlage Schlitz bei der EVKV GmbH, Schüttorf



Abb. 2-2: Luftbild Klärschlammverbrennungsanlage der EVKV GmbH, Schüttorf, Foto: Werkstätten heating-systems GmbH

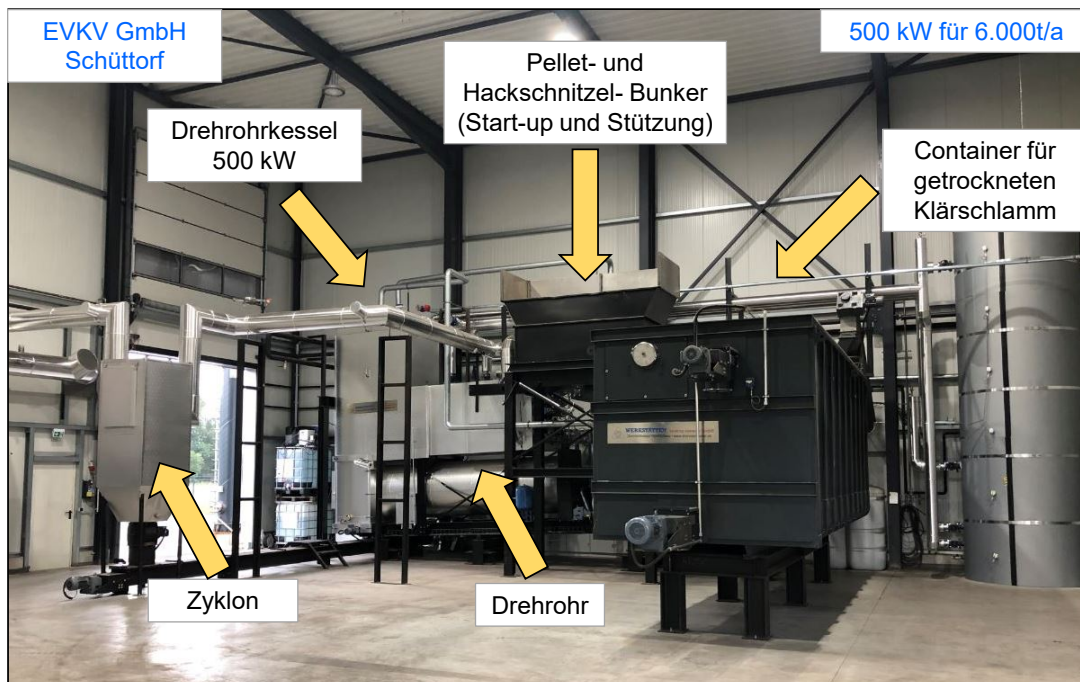


Abb. 2-3: Klärschlammverbrennungsanlage der EVKV GmbH (Hallen-Innenansicht), Schüttorf, Foto: Werkstätten heating-systems GmbH

Die Arbeiten in KW 18 wurden durch das Projektteam am Standort Schüttorf praktisch begleitet. Die Tätigkeiten beinhalteten u.a. die versuchsbegleitende Probenahme für das Röntgenfluoreszenz-Screeningprogramm und für die Normanalytik bei Agrolab LUFA, die Bereitstellung der Proben für die Pflanzversuche sowie die Verfolgung des Anlagenbetriebszustands während der Additivbeaufschlagung. Eine fotografische Dokumentation des Verbrennungsversuchs zeigt die Abb. 2-4.

In der KW 18 waren 3 Betriebstage der Verbrennung des Klärschlammes aus der Region unter Additivzusatz gewidmet. Die Massenströme der drei unter diesen Bedingungen realisierten Inputkomponenten trockener Klärschlamm, Holzpellets und NaHCO_3 zeigt die nachstehende Tab. 2-2. Die Additivmassenströme wurden vor Ort durch Auswiegen der Zugabemenge ermittelt, die anderen Massenströme wurden durch den Betreiber auf Basis der Förderleistung der jeweiligen Schneckensysteme unter Berücksichtigung von deren Laufzeiten sowie Start/Stopp-Rampenzeiten bestimmt. Bei dem Versuch vom 04.05.2021 ergaben sich nach Zuschaltung der Additivdosierung Probleme mit der Stabilität der Feuerung infolge zu langer On/Off-Intervalle der Additivförderschnecke; entsprechend waren die Daten dieses ersten Verbrennungsversuchs nicht auswertbar und werden nachstehend auch nicht diskutiert.

Tab. 2-2: Brennstoffmix (Klärschlamm, Additiv, Holzpellets) während des vollmaßstäblichen Verbrennungsversuchs

Datum		04.05.2021	05.05.2021	06.05.2021
Klärschlamm-OS (91,8% TR)	kg/h	125	117	104
Klärschlamm-TR	kg/h	114,75	107,4	95,5
Holz	kg/h	15	15	27,5
NaHCO_3	kg/h	13,5	13,5	17
Summe (bez. auf OS)	kg/h	153,5	145,5	148,5
Zugaben bezogen auf Klärschlamm-TR-Dosierung				
Holz	%	13,1	14,0	28,8
NaHCO_3	%	11,8	12,6	17,8

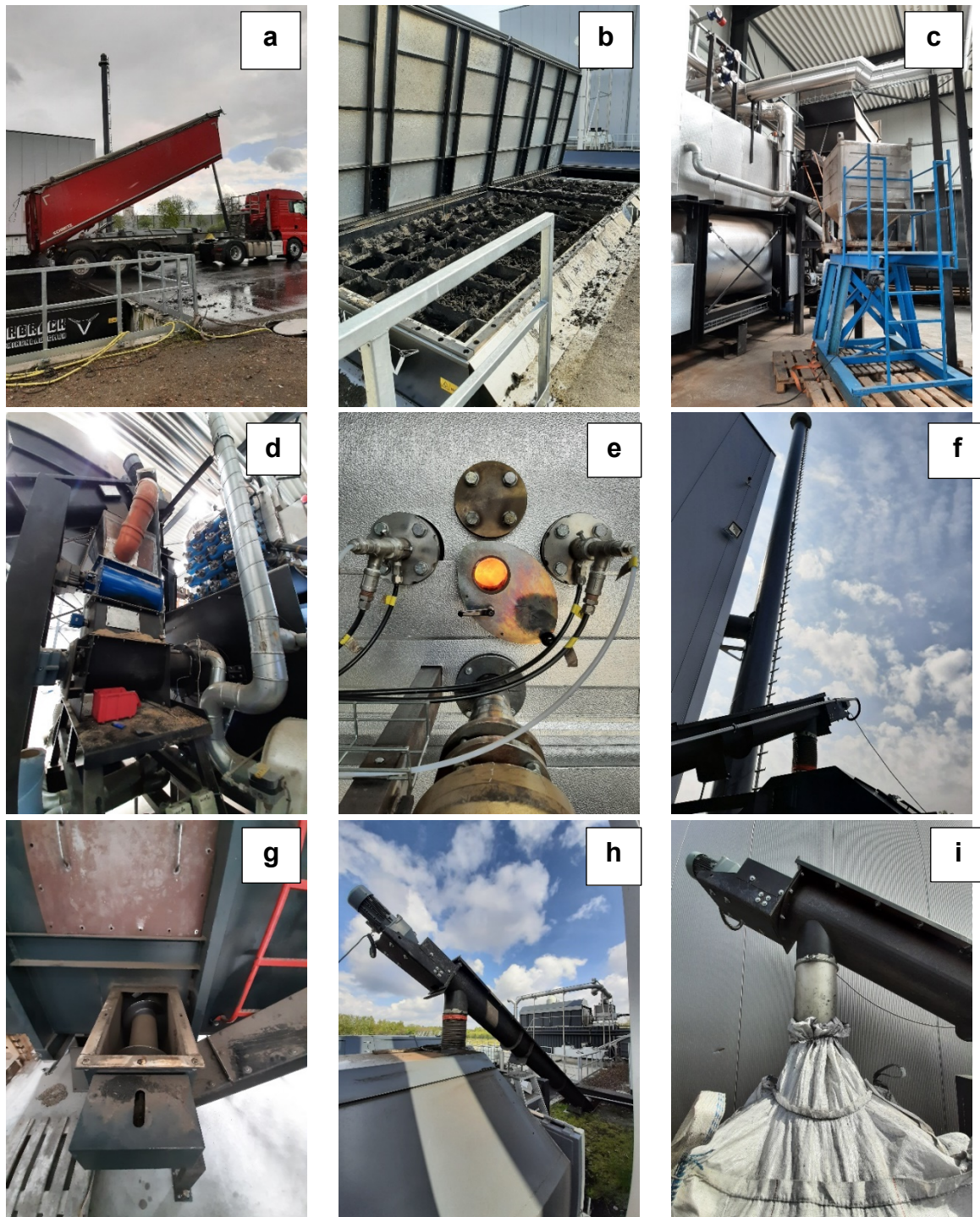


Abb. 2-4: Fotodokumentation des vollmaßstäblichen Verbrennungsversuchs.
Oben: Anlieferung des Klärschlamm Schlitz (a) und Abkippen in den Klärschlamm bunker (b) Additivsilos, mit Schrägkörperschnecke (c).
Mitte: Zusammenführung Additiv und Brennstoff (d), Schauglas zum Brennraum (e), Kamin mit Aschesilo im Vordergrund (f).
Unten: Probenahmestellen getrockneter Klärschlamm (g), Klärschlamm asche (h), Abgasreinigungsrückstand (i)

Der Drehrohrofen wird grundsätzlich im Gleichstrom mit dem Klärschlamm (und Holzpellets) sowie mit der Primärluft betrieben. Entsprechend dieser Fahrweise ist die Glutbetttemperatur auf der Eintragsseite gegenüber der Austragsseite erhöht (vgl. Abb. 2-5, Temperaturprofil vom 04.05.2021)

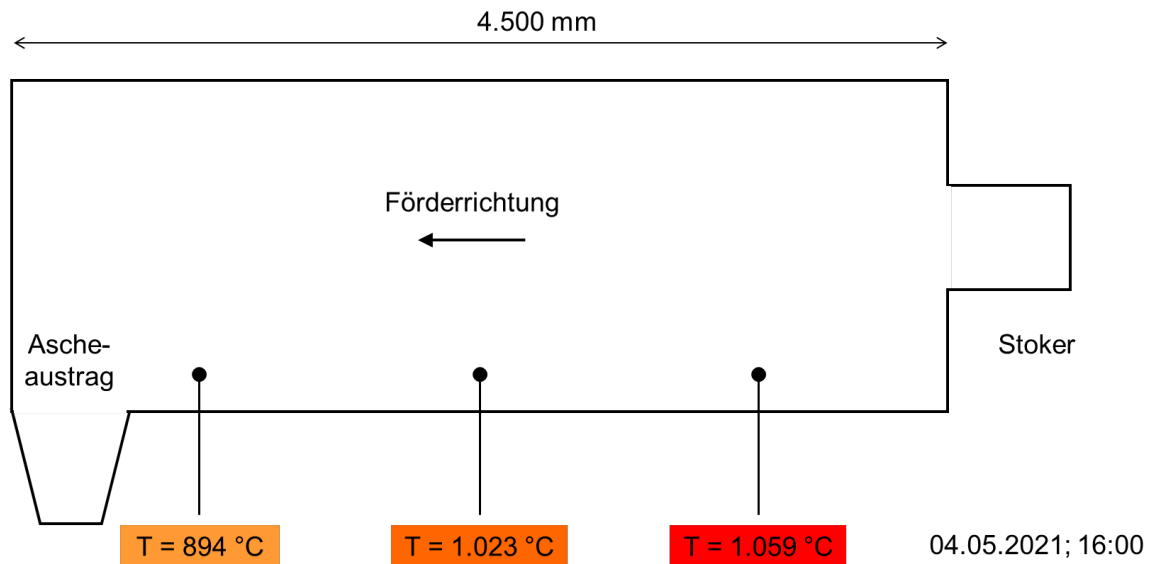


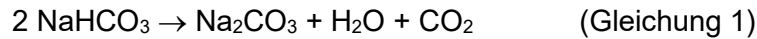
Abb. 2-5: Längsschnitt durch den Brennraum des Drehrohrofens Werkstätten heating-systems GmbH und Temperaturprofil des Glutbetts während des Versuchs am 04.05.2021

2.2 Additivierung, Patentrecherche

Mit der Drehrohrfeuerung wird in jüngerer Zeit verstärkt eine Additivierung des Klärschlammes bzw. des Feuerraums verknüpft. Von den eingesetzten Zuschlagstoffen (z.B. $MgCl_2$, $CaCl_2$, Na_2SO_4 oder $NaCO_3$) verspricht man sich einen verbesserten Austrag von Schadstoffen aus der Asche in die Abgasreinigungsprodukte sowie eine höhere Düngewirksamkeit der Asche [Wittstock und Thiess, 2021, [6]]. Zu diesem Zweck bildet der patentrechtlich geschützte Einsatz von Alkali- und Erdalkalichloriden einen wesentlichen Baustein des EuPhoRe®-Prozesses [Klose und Zepke, 2010, [4]]. Ein weiteres Patent zur Additivierung mit Chlorträgern bezieht sich auf die nachgelagerte Volatilisierung von Spurenmetallen aus der Klärschlamm-*asche* [Brenneis et al., 2002, [3]] und ist im Zusammenhang mit dem hier beschriebenen Projekt unkritisch.

Alternativ zu dem im Patent von Klose und Zepke (2010) [4] beschriebenen Ansatz erfolgte während des vollmaßstäblichen Verbrennungsversuchs eine Additivierung mit Natriumhydrogencarbonat ($NaHCO_3$), sodass eine Schutzrechtsverletzung nach aktuellem Wissensstand auszuschließen ist. Die Additivierungsstrategie ist dem chemiehistorischen Prozess der Produktion des sog. Rhenaniaphosphates entlehnt [Messerschmitt, 1922, [5]].

Das NaHCO_3 unterliegt nach Eintrag in den Ofen einer zweistufigen Zersetzungsreaktion, in deren Folge der Großteil des Additivs in Form der Reaktionsprodukte Wasser und Kohlenstoffdioxid in die Gasphase übertreten (s. Gleichung 1 und 2).



Beide Reaktionen sind endotherm mit Reaktionsenthalpien von 139 kJ/Mol bzw. 321 kJ/Mol. Je Mol NaHCO_3 entstehen netto 1,5 Mol gasförmiges CO_2 , 0,5 Mol gasförmiges H_2O und 0,5 Mol Na_2O . Stöchiometrisch entsteht so aus 1 kg NaHCO_3 0,369 kg Na_2O .

Es kann erwartet werden, dass ferner ein Teil des feststoffbürtigen Na anstelle des Calciums in Phosphate eingebaut wird bzw. ebenfalls durch Volatilisierung in den Abgasweg gelangt.

Für die Additivbeaufschlagung wurde durch den Anlagenbetreiber ein separates Silo mit angeschlossener Schrägförderschnecke bereitgestellt (Abb. 2-4, oben). Die Beschickung erfolgte mit als Sackware vorgehaltenem NaHCO_3 (20 kg Säcke, Reinstqualität Ph. Eur.) Die Fördereinrichtung war nicht drehzahl geregelt sondern wurde im On/Off-Betrieb manuell auf den gewünschten Additiv-Massenstrom eingestellt. Grundlage dessen war die zuvor durchgeführte Kalibrierung der Schnecke. Diese wurde während des Versuchsbetriebs am 05. und 06.05.2021 durch Auswaage des portionsweise zugegebenen NaHCO_3 regelmäßig überprüft.

2.3 Probenahme und Probenhandling

Das Probenahmeprotokoll samt der in den Fremd- und Eigenanalysen verwendeten Nomenklatur ist in Tab. 2-3 wiedergegeben. Beprobte wurde sowohl die Klärschlammasche (das zu bewertende Produkt) als auch der getrocknete Klärschlamm und der Abgasreinigungsrückstand. Der Klärschlamm wurde in das Untersuchungsprogramm einbezogen, um prüfen zu können, ob etwaige Schwankungen in der Output-Zusammensetzung ggfs. auf eine Variabilität des Brennstoffs zurückzuführen sind. Das Abgasreinigungsprodukt war Bestandteil der Probenahme, um zu prüfen wie sich die Additivierung auf die Zusammensetzung dieses Rückstands auswirkt, und ob eine Schwermetallvolatilisierung sich in diesem analytisch belegen lässt. Die Probenahmestellen sind in Abb. 2-4 g, h und i wiedergegeben.

Insgesamt wurden während des Versuchsbetriebs 48 Einzelproben entnommen. Davon entfielen 17 Proben auf den getrockneten Klärschlamm (KST), 19 auf die Klärschlammasche (KSA), und 11 auf den Filterstaub (AGR). Klärschlammasche und getrockneter Klärschlamm wurden mittels eines Scheffels als Bandproben an den jeweiligen Förderschnecken genommen, die Gewinnung des Filterstaubs erfolgte direkt aus dem Bigbag; beprobt wurde bei letzterem jeweils die oberste Schicht.

Die Proben wurden vor Ort je nach erforderlicher Probenmenge entweder in 5 L PE-Gefäße mit verschließbarem Deckel oder in 2 L PE-Gleitverschlussbeutel abgepackt und entsprechend der Nomenklatur aus Tab. 2-3 beschriftet.

Tab. 2-3: Probenahmeprotokoll

Datum	Uhrzeit	Beprobungsort	Probenbezeichnung
04.05.2021	08:00	Austrag Brennstoffbunker	KST_04.05. 08:00
		Austrag Aschesilo	KSA_04.05. 08:00
		Austrag Filterstaub	AGR_04.05. 08:00
	14:00	Austrag Brennstoffbunker	KST_04.05. 14:00
		Austrag Aschesilo	KSA_04.05. 14:00
		Austrag Filterstaub	AGR_04.05. 14:00
	15:30	Austrag Brennstoffbunker	KST_04.05. 15:30
		Austrag Aschesilo	KSA_04.05. 15:30
		Austrag Filterstaub	AGR_04.05. 15:30
17:00	Austrag Brennstoffbunker	KST_04.05. 17:00	
	Austrag Aschesilo	KSA_04.05. 17:00	
21:00	Austrag Aschesilo	KSA_04.05. 21:00	
05.05.2021	08:00	Austrag Brennstoffbunker	KST_05.05. 08:00
		Austrag Aschesilo	KSA_05.05. 08:00
		Austrag Filterstaub	AGR_05.05. 08:00
	09:30	Austrag Brennstoffbunker	KST_05.05. 09:30
		Austrag Aschesilo	KSA_05.05. 09:30
		Austrag Filterstaub	AGR_05.05. 11:00
	11:00	Austrag Brennstoffbunker	KST_05.05. 11:00
		Austrag Aschesilo	KSA_05.05. 11:00
		Austrag Filterstaub	AGR_05.05. 11:00
	12:30	Austrag Brennstoffbunker	KST_05.05. 12:30
		Austrag Aschesilo	KSA_05.05. 12:30
		Austrag Filterstaub	AGR_05.05. 14:00
	14:00	Austrag Brennstoffbunker	KST_05.05. 14:00
		Austrag Aschesilo	KSA_05.05. 14:00
		Austrag Filterstaub	AGR_05.05. 14:00
	15:30	Austrag Brennstoffbunker	KST_05.05. 15:30
		Austrag Aschesilo	KSA_05.05. 15:30
		Austrag Filterstaub	AGR_05.05. 17:00
17:00	Austrag Brennstoffbunker	KST_05.05. 17:00	
	Austrag Aschesilo	KSA_05.05. 17:00	
	Austrag Filterstaub	AGR_05.05. 17:00	
06.05.2021	08:00	Austrag Brennstoffbunker	KST_06.05. 08:00
		Austrag Aschesilo	KSA_06.05. 08:00
		Austrag Filterstaub	AGR_06.05. 08:00
	11:00	Austrag Brennstoffbunker	KST_06.05. 11:00
		Austrag Aschesilo	KSA_06.05. 11:00
		Austrag Filterstaub	AGR_06.05. 11:00
	12:30	Austrag Brennstoffbunker	KST_06.05. 12:30
		Austrag Aschesilo	KSA_06.05. 12:30
		Austrag Filterstaub	AGR_06.05. 14:00
	14:00	Austrag Brennstoffbunker	KST_06.05. 14:00
		Austrag Aschesilo	KSA_06.05. 14:00
		Austrag Filterstaub	AGR_06.05. 14:00
	15:30	Austrag Brennstoffbunker	KST_06.05. 15:30
		Austrag Aschesilo	KSA_06.05. 15:30
		Austrag Filterstaub	AGR_06.05. 17:00
	17:00	Austrag Brennstoffbunker	KST_06.05. 17:00
		Austrag Aschesilo	KSA_06.05. 17:00
		Austrag Filterstaub	AGR_06.05. 17:00
18:00	Austrag Aschesilo	KSA_06.05. 18:00	

Aliquote der Proben

- KSA_05.05. 08:00 (Klärschlammasche ohne Additivierung),
- KSA_06.05. 18:00 (Additivierung in Höhe von 17 kg NaHCO₃/h) und
- KST_04.05. 08:00 (getrockneter Klärschlamm)

wurden dem Institut für Pflanzenernährung der Justus-Liebig-Universität Gießen wie der Agrolab LUFA GmbH Kiel übergeben. Mit diesen erfolgten die Pflanzversuche zur Düngewirksamkeit bzw. die Normanalytik gem. Düngemittelverordnung für die Bewertung der düngemittelrechtlich zulässigen Verwendbarkeit. Alle Proben wurden an der Technischen Hochschule Mittelhessen mittel Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA) hinsichtlich ihrer Elementarzusammensetzung untersucht. Dazu wurden die Proben auf eine Korngröße < 100 µm vermahlen. Die RFA-Messung [Spectroscout, SPECTRO Analytical Instruments GmbH] erfolgte unter Probenrotation und Heliumspülung.

2.4 Prozessbegleitendes Analysen- und Monitoring-Programm, Analysen durch AgroLAB GmbH

Das Analysenprogramm wurde durch das akkreditierte Labor der AgroLAB GmbH durchgeführt, um eine exakte Vergleichbarkeit mit den im Rahmen der Machbarkeitsstudie der TransMIT GmbH vom 30.09.2020 [1] durchgeführten Analysen zu ermöglichen. Es umfasste folgende Parameter:

Klärschlamm:

TS, oTS, P_{ges}, P mineralsäurelöslich, P zitronensäure-/neutral-ammoncitrat-/wasserlöslich, N_{ges}, S_{ges}, Cl, Fe, Cu, Mn, Se, Zn, As, Pb, Cd, Cr, Cr (VI), Ni, Hg, Tl, basisch wirksame Bestandteile als CaO, MgO, K₂O

Klärschlammaschen:

P_{ges}, P mineralsäurelöslich, P zitronensäure-/neutral-ammoncitrat-/wasserlöslich, N_{ges}, S_{ges}, Cl, Fe, Cu, Mn, Se, Zn, As, Pb, Cd, Cr, Cr (VI), Ni, Hg, Tl, C_{ges}, basisch wirksame Bestandteile als CaO, MgO, K₂O.

Die Analysenergebnisse der bei Agrolab LUFA durchgeführten Normanalytik sind in Tab. 2-4 aufgeführt. Im Sinne einer kompakten Darstellung ist in Abb. 2-6 wiedergegeben, inwieweit die virtuelle Asche der Region Schlitz, bzw. die realen im Verbrennungsversuch erzeugten Aschen ohne Additivierung (Asche -) bzw. mit Additivierung (Asche +) die Höchst- und Grenzwerte gem. deutschem und europäischem Düngemittelrecht ausschöpfen. Die Darstellung basiert aus den Analyseergebnissen der Proben *KSA_05.05. 08:00*, *KSA_06.05. 18:00* und *KST_04.05. 08:00*. Der Berechnung der virtuellen Asche wurde der Glührückstand des trockenen Klärschlammes und dessen Elementarzusammensetzung zugrunde gelegt.

Tab. 2-4: Analysenergebnisse von getrocknetem Klärschlamm, Kläranlage Schlitz, sowie von Aschen der Versuche zur thermischen Behandlung im Drehrohrföfen der EVKV GmbH (Werkstätten heating-systems GmbH), Analysen AGROLAB LUFA GmbH, Kiel

Analysen Klärschlamm Schlitz (04.05.2021)				Klärschlamm (teilgetrocknet)			Aschen Versuchsvarianten Drehrohr ohne und mit Additiv (NaHCO ₃)					
Versuchsvariante				FM	TM	GR	ohne Additiv		mit NaHCO ₃		DüMV-D	DüMV-EU
Physikalisch-chemische Parameter				91,8 % TM	rechn.	rechn.	100 % TM		100 % TM			
Organische Substanz			%	52,4	57,1							Anorganisches
Glührückstand			%	39,4	42,9							Makro-Nährstoff
Kohlenstoff gesamt (TC)			%	27,0	29,4		7,9		14,0			Düngemittel
Wertbestimmende Bestandteile								% P-lösl.		% P-lösl.		
mineralsäurelösliches Phosphat	P ₂ O ₅	%		5,80	6,3	14,72	14,7		12,0			
2%-Zitronensäure lösliches Phosphat	P ₂ O ₅	%		4,80	5,2	12,18	10,5	71,4%	9,5	79,2%	-9,5%	
neutral-ammonicitratlösliches Phosphat	P ₂ O ₅	%		5,50	6,0	13,96	10,9	74,1%	7,9	65,8%	-27,5%	
wasserlösliches Phosphat	P ₂ O ₅	%		<1,0	<1,0		<1,0		<1,0			
Kalium gesamt	K ₂ O	%		0,36	0,39	0,91	0,9		1,1			
basisch wirksame Stoffe	CaO	%		2,80	3,05	7,11	11,8		14,1			
Magnesium	MgO	%		0,87	0,95	2,21	2,6		1,9			
Schwefel	S	%		0,86	0,94	2,18	0,3		0,5			
Spurennährstoffe								Änderung gegenüber GR rechn.		Änderung gegenüber GR rechn.	Probe ohne Additiv	
Eisen	Fe	mg/kg		43.300	47.168	109.898	107.000	-2,6%	79.700	-27,5%	-25,5%	
Kupfer	Cu	mg/kg		286	312	726	640	-11,8%	593	-18,3%	-7,3%	900
Mangan	Mn	mg/kg		342	373	868	1010	16,4%	933	7,5%	-7,6%	
Zink	Zn	mg/kg		903	984	2.292	513	-77,6%	391	-82,9%	-23,8%	5000
Schwermetalle								Reduktion		Reduktion		
Arsen	As	mg/kg		7,98	8,69	20,3	19,7	-2,7%	10,9	-46,2%	-44,7%	40
Blei	Pb	mg/kg		35,4	38,6	89,8	21,0	-76,6%	11,5	-87,2%	-45,2%	150
Cadmium	Cd	mg/kg		0,78	0,85	2,0	0,72	-63,6%	0,49	-75,2%	-31,9%	1,5 mg/kg TM 50 mg/kg P ₂ O ₅
Chrom	Cr	mg/kg		48,4	52,7	122,8	92,0	-25,1%	104	-15,3%	13,0%	300 (Kennz.)
Chrom VI	Cr	mg/kg		<0,1	<0,1	<0,25	<0,1		<0,1			2
Nickel	Ni	mg/kg		33,9	36,9	86,0	80,4	-6,6%	73,3	-14,8%	-8,8%	80
Quecksilber	Hg	mg/kg		0,18	0,20	0,5	0,15	-67,2%	<0,05	-89,1%	-66,7%	1
Thallium	Tl	mg/kg		0,12	0,13	0,30	<0,1		<0,1			1

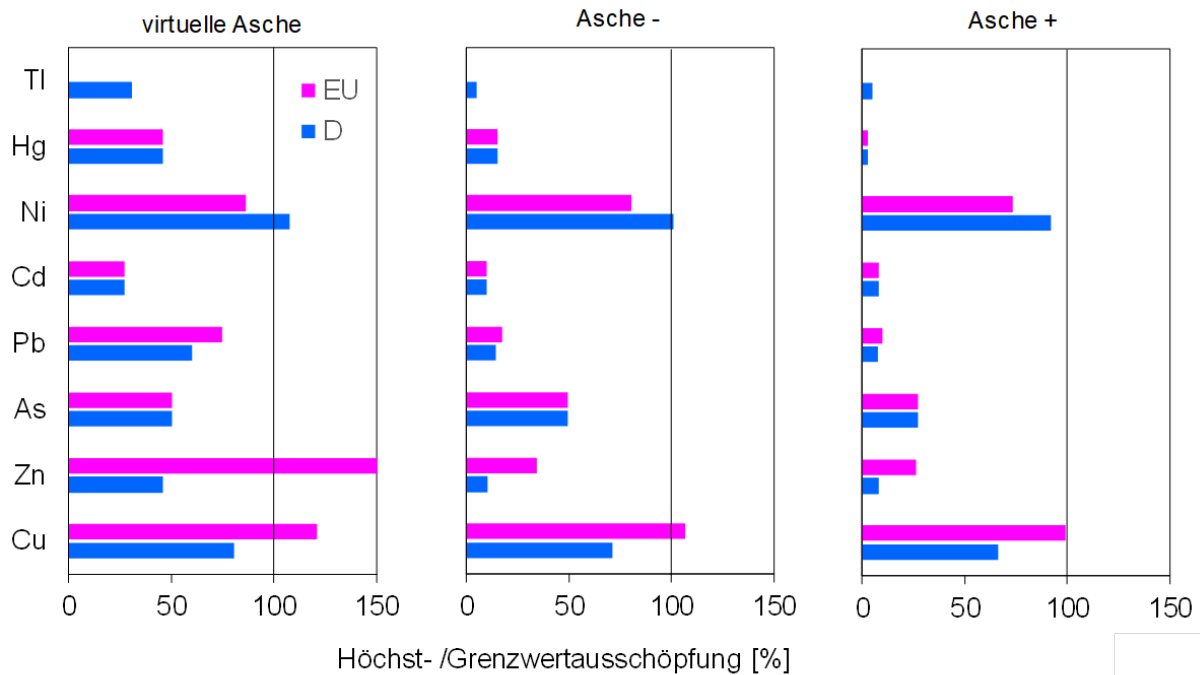


Abb. 2-6: Auf Basis der Normanalytik errechnete prozentuale Ausschöpfung der Höchst- und Grenzwerte der deutschen bzw. europäischen Düngemittelverordnung durch die virtuelle Asche der Region Schlitz sowie durch die im vollmaßstäblichen Verbrennungsversuch ohne Additivierung („Asche –“) bzw. bei Zugabe von 17 kg/h NaHCO_3 („Asche +“) hergestellte Asche

Es zeigt sich, dass sowohl die Ergebnisse der unter Additivierung wie auch die bei der konventionellen Verbrennung erzeugten Aschen bez. der Grenzwertausschöpfung günstiger ausfallen, als entsprechend der virtuellen Asche vorhergesagt. Dies liegt daran, dass beim rechnerischen Ansatz die real stattfindende Volatilisierung grenzwertrelevanter Metalle unberücksichtigt bleibt. Deren Ausmaß ist elementspezifisch und wesentlich mit den Verdampfungstemperaturen der Metalle verknüpft. Daraus resultiert, dass unabhängig von einer Additivierung das Ausmaß der Grenzwertausschöpfung für die einzelnen Elemente gegenüber der virtuellen Asche unterschiedlich stark zurückgeht. In der ohne Additivierung erzeugten Asche ist der Parameter Kupfer (gem. EU Düngemittelverordnung) grenzwertkritisch; eine geringfügige Überschreitung des deutschen Grenzwertes ist zudem für den Parameter Nickel zu erkennen. Die unter NaHCO_3 -Additivierung erzeugte Asche hält sämtliche Grenzwerte der deutschen wie auch der EU-Düngemittelverordnung ein. Dies gilt auch für das in der Region Schlitz geogen im Klärschlamm erhöhte Element Nickel.

2.5 Detailliertes prozessbegleitendes Analysen- und Monitoring-Programm mittels Röntgenfluoreszenzanalytik

Für den großtechnischen Versuch zur Verbrennung von Klärschlämmen des Klärwerks Schlitz im Drehrohrofen der Ems-Vechte-Klärschlammverwertung (EVKV) GmbH in Kooperation mit der vom Auftraggeber beauftragten Werkstätten heating-systems GmbH in Schüttorf/Emsland wurde

ein prozessbegleitendes hochauflösendes Analysen- und Monitoring-Programm durchgeführt, mit dem die Verfolgung der chemischen Zusammensetzung des Klärschlammes sowie der jeweiligen Zwischen- und End-Produkte in den einzelnen Prozessschritten der Verfahrenskette möglich wird.

Die Analysen mittels Röntgenfluoreszenzanalytik dienen der Überwachung der Massenströme in der Verfahrenskette inkl. der jeweiligen Zwischen- und End-Produkte

- getrockneter Klärschlamm = Input Verbrennung
- Asche als angestrebter Input in die Düngemittelproduktion
- Abgasreinigungsprodukte (= fester Behandlungsrückstand, Reststoffstrom).

Damit kann sowohl der Anfahrvorgang als auch der stationäre Betrieb mit den beiden geplanten Einstellungen „ohne Additiv“ und „mit Additiv“ sehr genau begleitet werden und die chemische Zusammensetzung insbesondere hinsichtlich der kritischen Schwermetalle überwacht werden.

Die Vorzüge eines prozessbegleitenden Monitorings umfassen:

- Deutliche Verdichtung der Datengrundlage gegenüber der einmaligen Probenahme und Analyse der o.g. Teilströme mittels Stichprobe und konventioneller Verfahren
- Differenzierung der Bedingungen des Anfahrvorganges gegenüber dem stationären Betrieb der Feuerungsanlage
- Absicherung von Verteilungskoeffizienten der Elemente zwischen Asche und Abgasreinigungsrückständen bezüglich des Volatilisierungsverhaltens von Schwermetallen
- Korrelationsfähigkeit der Eigenschaften von Produktströmen mit den zum jeweiligen Probenahme-Zeitpunkt vorherrschenden Betriebszuständen der Anlage

Die Analysen erfolgten anhand von Prozessproben, die zu definierten Zeitpunkten am Input Verbrennung, am Output Verbrennung und vom Abgasreinigungsprodukt entnommen wurden. Es wurden mittels Monoplanetenmühle zerkleinerte Analysenproben erzeugt und mittels Röntgenfluoreszenzanalytik inkl. Helium-Spülung und Probenrotation untersucht. Die Analysen mit der RFA erfolgen durch den TransMIT-Projektbereich für Reaktionssysteme in porösen Medien im Labor der Technischen Hochschule Mittelhessen, wo der Projektbereich angesiedelt ist.

Eine vor-Ort Analyse hätte umfangreicher Sicherheitsvorkehrungen mit entsprechender behördlicher Genehmigung seitens des Regierungspräsidiums Gießen bedurft, die kurzfristig nicht zu erreichen war. Die Qualität der Analysen wurde durch die Verlagerung der Messungen ins Labor nicht beeinträchtigt.

Die Ergebnisse werden dann mit den Analysen des akkreditierten Labors (siehe Arbeitspaket 1) korreliert.

Die Ergebnisse des Screeningprogrammes mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) fasst die Tab. 2-5 anhand der Untersuchungsparameter Natrium, Phosphor und Nickel zusammen. Die Phosphor- und Nickelgehalte des trockenen Klärschlammes (Spalte KST) wiesen über den gesamten Versuchszeitraum vergleichsweise geringe Schwankungen auf. Dies erlaubt die Schlussfolgerung, dass Effekte der Variabilität des Brennstoffs bei der Interpretation der Gehalte in der Klärschlamm-Asche (Spalten KSA) bzw. im Abgasreinigungsrückstand (Spalten AGR) eine untergeordnete Rolle spielen. Natrium lag in allen KST-Proben sowie in den ersten KSA-Proben beider

Versuchstage unterhalb der Bestimmungsgrenze. Daher kann das im weiteren Verlauf auftretende Na-Signal als Tracer für die Additivbeaufschlagung genutzt werden. Auf dieser Grundlage wurde bei der Auswertung des Screenings zwischen Proben der Kategorie „-“ (Natrium in den KSA-Proben < Bestimmungsgrenze) und „+“ (Natrium in den KSA-Proben > Bestimmungsgrenze) unterschieden.

Tab. 2-5: Ergebnisse der RFA-Analysen für die Parameter Natrium, Phosphor und Nickel im getrockneten Klärschlamm (KST), der Klärschlammasche ohne bzw. mit Additiveffekt (KST-/KST+) sowie in den betreffenden Abgasreinigungsrückständen (AGR-/AGR+). Alle Angaben als arithmetisches Mittel \pm Standardabweichung; BG = Bestimmungsgrenze. Dargestellt sind die Ergebnisse der Versuchstage 05.05.2021 und 06.05.2021; der Additiveffekt wurde an der signifikanten Zunahme des Natriumgehaltes in der Klärschlammasche festgemacht. KSA+ und AGR+ kennzeichnen die Proben ab 12:30 des jeweiligen Versuchstages

	KST	KSA-	KSA+	AGR-	AGR+
Na [%]	< BG	< BG	2,31 \pm 1,16	31,25 \pm 1,02	32,94 \pm 1,18
P [%]	2,85 \pm 0,03	6,97 \pm 0,11	6,44 \pm 0,48	0,90 \pm 0,12	0,93 \pm 0,15
Ni [mg/kg]	35,14 \pm 0,97	90,62 \pm 1,78	82,56 \pm 5,93	14,08 \pm 1,57	12,28 \pm 1,23

Anhand der Mittelwerte ist zu erkennen, dass die Additivierung sich in einer geringfügigen Abnahme der Phosphorgehalte in der Klärschlammasche niederschlug. Auch die Nickelwerte waren in den KSA+ Proben gegenüber der ohne Additivzugabe erzeugten Klärschlammasche (KSA-) niedriger. Allerdings wiesen sie eine vergleichsweise hohe Standardabweichung auf und lagen im Mittel oberhalb der Grenzwerte der deutschen Düngemittelverordnung.

Bei der eingesetzten RFA handelt es sich anders als bei der Untersuchungsmethodik, die bei Agrolab LUFA zu Einsatz kam, nicht um das Normverfahren zur Bewertung der Düngemittelqualität. Es ist bekannt, dass die Analysewerte der RFA teils systematisch von denen des Normverfahrens abweichen.

Um dies bez. des grenzwertkritischen Parameters Nickel zu berücksichtigen, wurden die RFA-Werte gegen die LUFA-Werte aufgetragen; es wurde eine Ausgleichsfunktion $Ni_{RFA} = 1,06 \cdot Ni_{LUFA}$ ermittelt. Auf dieser Basis erfolgte eine Korrektur der Nickelgehalte in den Screeningproben. Damit hielten eine von vier „KSA +“-Analysen vom 05.05.2021 (Additivmassenstrom 13,5 kg/h) sowie drei von fünf „KSA +“-Analysen vom 06.05.2021 (Additivmassenstrom 17 kg/h) den Nickelgrenzwert der deutschen Düngemittelverordnung rechnerisch ein. Dies traf auf keine der nicht korrigierten „KSA+“-Analysen vom 05.05.2021 zu; bei den nicht korrigierten „KSA+“-Analysen vom 06.05.2021 hielten zwei von fünf Proben den Grenzwert ein.

Die schwankende Outputqualität in Bezug auf die Nickelgehalte ist neben der (geringen) Inputvariabilität möglicherweise auf die Art der Additivbeaufschlagung zurückzuführen. Zwar erfolgte der On/Off-Betrieb der Additivförderschnecke in möglichst kurzen Intervallen, dennoch geschah

die Additivdosierung faktisch portionsweise und entsprechende Auswirkungen auf die Produktqualität können nicht ausgeschlossen werden.

Erwartungsgemäß kam es im Verbrennungsprozess infolge der Umsetzung des organischen Anteils im Klärschlamm zu einer Aufkonzentrierung des Phosphors. Jedoch führte die Verbrennung auch zu einer Phosphor-Volatilisierung, die sich in entsprechenden Phosphor-Gehalten im Abgasreinigungsrückstand niederschlug. Dies ist vor dem Hintergrund der in der Klärschlammverordnung verankerten mindestens 80 %igen P-Rückgewinnungsquote zu berücksichtigen. Unter der worst-case-Annahme, dass der Massenstrom des Abgasreinigungsreinigungsprodukts maximal 5% desjenigen der Bettasche ausmacht, ergeben sich Gewichtungsfaktoren von 0,95 und 0,05 für die Gehalte der Proben KSA+ und AGR+. Die geforderte Rückgewinnungsquote von 80% wäre damit bei einer düngemitteltechnischen Verwendung der Asche aus der Region SchlitZ sicher eingehalten.

3 Überprüfung / Analyse der Pflanzenverfügbarkeit des Phosphats im Klärschlamm sowie in den Klärschlammaschen

3.1 Einleitung und Problemstellung

In Pilot-Versuchen zur thermischen Behandlung von Klärschlamm aus der Region Schlitiz zur P-Rückgewinnung nach dem EuPhoRe®-Verfahren (siehe Machbarkeitsstudie „Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm – Klärwerk Schlitiz“ [1]) war das Unterschreiten des Nickel-Grenzwertes der deutschen Düngemittelverordnung von 80 mg/kg Asche nicht gesichert nachgewiesen. Demzufolge hätten derartige Aschen bzw. Phosphor-Rezyklate nicht als Düngemittel verwendet werden können.

Daher wurde alternativ die Verbrennung von Klärschlämmen des Klärwerks Schlitiz im Drehrohrofen der Fa. Werkstätten heating-systems GmbH unter Zusatz von NaHCO_3 in der 17. Und 18. Kalenderwoche 2021 untersucht.

Dieser großtechnische Versuch zur Verbrennung von Klärschlämmen im Drehrohrofen wurde – vergleichbar mit den Versuchen im Rahmen der Machbarkeitsstudie [1] durch Analysen zur Pflanzenverfügbarkeit des Phosphats im Klärschlamm sowie den produzierten Klärschlammaschen flankiert.

Damit ist der durchgeführte großtechnische Versuch mit den im Rahmen der Machbarkeitsstudie [1] erzielten Ergebnissen vergleichbar.

Proben des dabei beprobten Materials wurden Hinsicht der P-Pflanzenverfügbarkeit im Vergleich zu Tripelsuperphosphat im Gefäßversuch mit Weidelgras untersucht und bewertet.

Die Pflanzversuche wurden in Klimakammern unter definierten Bedingungen mit Weidelgras mit einem P-armen Substrat bzw. Boden durchgeführt.

Es erfolgten drei Ernte-Schnitte, um die Biomasseproduktion in Abhängigkeit von der Düngungsvariante sicher bestimmen zu können und die Wirksamkeit der Recycling-Phosphate im Vergleich zu herkömmlichen P-Düngern zu bewerten

3.2 Material und Methoden

Wichtige Kenngrößen zur Charakterisierung der Phosphat-Eigenschaften im Klärschlamm sowie in den Aschen sind in der Tab. 3-1 aufgeführt.

Tab. 3-1: Gesamt-Phosphat-Konzentrationen (P_{ges}) sowie absolute und relative P-Konzentrationen in 2%iger Zitronensäure- (P_{zitro}) und Neutralammoniumzitat-Lösung (P_{NAC}) sowie die Gesamt-Eisen-Konzentration (Fe) im Ausgangsklärschlamm der Kläranlage Schlitiz (KST) und in den ohne und mit Additivierung (KSA-/KSA+) erzeugten Aschen aus diesem Klärschlamm

	P_{ges} [% OS]	P_{zitro} [% OS]	P_{NAC} [% OS]	Fe [g kg ⁻¹]
KST	2,53 (= 100%)	2,09 (= 82,6%)	2,40 (= 94,9%)	43,3
KSA-	6,42 (= 100%)	4,58 (= 71,3%)	4,76 (= 74,1%)	107,0
KSA+	5,24 (= 100%)	4,16 (= 79,4%)	3,45 (= 65,8%)	79,7

Die Gesamt-P-Konzentration der Prüfprodukte schwankte zwischen 2,53 und 6,42% in der Originalsubstanz, wobei die Gesamt-P-Konzentration im getrocknetem Klärschlamm (KST) 2,53% betrug. Dieser Klärschlamm wurde dann im Drehrohrofen zunächst ohne Zugabe von NaHCO_3 (KSA-) und dann mit Zugabe von NaHCO_3 zur Schwermetallvolatilisierung (KSA+) verbrannt. Die Additivierung erhöhte die Extrahierbarkeit von Phosphor in 2%-iger Zitronensäure gegenüber der Asche ohne Additivierung (KSA-), wogegen die Extrahierbarkeit in Neutralammoniumzitratlösung vermindert wurde.

Für den Gefäßversuch wurden die Prüfprodukte zunächst mit einer Schlagkreuzmühle [Ika GmbH] und dann weiter mit einer Kugelmühle zerkleinert. Anschließend wurden die gemahlene Aschen auf $< 0,063$ mm gesiebt. Das Überkorn wurde verworfen, der Siebdurchgang im Gefäßversuch für die Weidelgrasdüngung verwendet.

Die Untersuchungen wurden mit einer Null-Probe (ohne Zuführung von Phosphat) sowie vier verschiedenen Düngungsvarianten durchgeführt:

1. Variante: P0, Kontrolle ohne Zuführung von Phosphat
2. Variante: P-Düngung mit trockenem Klärschlamm (KST)
3. Variante: P-Düngung mit Klärschlamm-Asche ohne Zusatz von NaHCO_3 (KSA-)
4. Variante: P-Düngung mit Klärschlamm-Asche mit Zusatz von NaHCO_3 (KSA+)
5. Variante: P-Düngung mit $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, entspricht der P-Form in Super- und Tripelsuperphosphat

Die Überprüfung der Pflanzenverfügbarkeit von P in den Prüfprodukten erfolgte mit Welschem Weidelgras (*Lolium multiflorum* L., cv. Zebu), welches dreimal geschnitten wurde, in einem Gefäßversuch mit einem Boden/Quarzsand-Gemisch. Der Versuchsboden war ein nährstoffarmer Unterboden (40 – 100 cm Tiefe) einer Braunerde aus Löss mit einem pH-Wert von 5,4 (CaCl_2) sowie 44,2% Sand, 34,6% Schluff und 21,2% Ton. Der Boden wurde, um eine geringe P-Versorgung zu erzielen, mit Quarzsand im Verhältnis 1:1 gemischt. Die Zugabe der Prüfprodukte erfolgte in einer Höhe von 0,45 g P/Gefäß (P-Konzentration 75 mg P/kg Boden). Alle anderen Nährstoffe (N, K, Mg, S, B, Cl, Cu, Mn, Mo, Zn) wurden in ausreichender Menge in das Boden/Sand-Gemenge eingemischt. Ferner wurden 3 g CaCO_3 /Gefäß gedüngt, um den pH-Wert auf 6,5 anzuheben. Nach dem Befüllen wurde das Boden/Sandgemisch mit deionisiertem Wasser auf 60% der Wasserhaltekapazität angefeuchtet. Der Versuch wurde in einem Gewächshaus des iFZ der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt. Jede der o.g. Düngungsvarianten wurde in vierfacher Wiederholung angelegt.

Am 01.07.2021 wurde das Substrat aufgelockert, um 1 g Weidelgrassamen pro Gefäß auszusäen. Nach dem Auflaufen wurden die Pflanzen täglich mit deionisiertem Wasser auf 60% der Wasserhaltekapazität gegossen.

Das Weidelgras wurde am 21.07.2021, 16.08.2021 und am 30.08.2021 geschnitten. Nach dem 1. und 2. Schnitt erfolgte zur Gewährleistung eines schnellen Wiederaustriebs eine Flüssig-Düngung mit 0,5 g N (NH_4NO_3) und 0,5 g K (K_2SO_4) pro Gefäß.

3.3 Analysen

Die Weidelgras-Sprosse wurden nach dem Schnitt zur Erfassung der Frischmasse gewogen und für die Bestimmung der Trockenmasse bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach der Rückwaage wurden die Biomasse auf < 1 mm gemahlen. In der feingemahlene Sprossmasse erfolgte die Bestimmung der P-Konzentration nach trockener Veraschung mit der P-Gelb-Methode.

3.4 Ergebnisse

In der nachstehenden Abb. 3-1 ist das Wachstum von Weidelgras in Abhängigkeit von P-Düngungsvariante dargestellt. In Folge der P-Düngung wurde das Wachstum von Weidelgras im Vergleich zur Kontrolle verbessert. Zwischen den gedüngten Varianten war kaum ein Unterschied zu erkennen.

Die in Tab. 3-2 aufgeführten Erträge des ersten Schnittes, zeigen ein Maximum in der Variante mit $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ -Düngung, gefolgt von den Klärschlamm-Asche-Produkten KSA+ und KSA- und dem Ausgangs-Klärschlamm KST. Setzt man den Ertrag der $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ -Variante als 100%, so lag der relative Ertrag in der KS-Asche-Variante ohne Additiv KSA- bei 79,1% und der der KS-Asche-Variante mit Additiv (NaHCO_3) KSA+ bei 80,6%. Demzufolge hatte die Additivierung des Klärschlammes keinen signifikanten Einfluss auf den Trockenmasseertrag von Weidelgras. In der Klärschlamm-Variante KST wurde ein niedrigerer Ertrag erzielt als in den Asche-Varianten.

In den darauffolgenden Schnitten verstärkte sich der Ertragsunterschied. Im Durchschnitt der drei Schnitte erzielten die Asche-Produkte einen relativen Ertrag zwischen 71,2 und 82,4% (Bezugsgröße: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ -Variante), wobei auch hier kein signifikanter Effekt der NaHCO_3 -Additivierung zu verzeichnen war.



Abb. 3-1: Einfluss der Phosphor-Düngung (75 mg /kg Boden/Sand-Gemisch) in Form von Klärschlamm (KST) aus Schlitz sowie der daraus in Schüttdorf hergestellten Klärschlammmasche ohne (KSA-) und mit NaHCO₃-Additiv (KSA+) im Vergleich zu Ca(H₂PO₄)₂ auf das Wachstum von Welschem Weidelgras direkt vor dem 1. Schnitt.

Tab. 3-2: Einfluss der Phosphor-Düngung (75 mg P/kg Boden/Sand-Gemisch) in Form von Klärschlamm (KST), Klärschlammmasche (KSA-), Klärschlamm mit NaHCO₃ (KSA+) und Ca(H₂PO₄)₂ auf die Sprosstrockenmasse von Welschem Weidelgras des 1., 2. und 3. Schnitts; Mittelwerte von 4 Wiederholungen, ± Fehler des Mittelwerts.

	Düngungsvariante	Trockenmasseertrag [g /Gefäß]	Relativertrag [%]
1. Schnitt	P0	5,0 ± 0,6	55,0
	KST	6,6 ± 0,1	72,2
	KSA-	7,2 ± 0,3	79,1
	KSA+	7,4 ± 0,4	80,6
	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	9,4 ± 0,2	100,0
2. Schnitt	P0	4,8 ± 0,5	37,3
	KST	8,2 ± 0,2	63,8
	KSA-	10,5 ± 0,4	80,7
	KSA+	10,7 ± 0,5	82,4
	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	13,0 ± 0,2	100,0
3. Schnitt	P0	2,4 ± 0,2	18,1
	KST	4,2 ± 0,8	31,8
	KSA-	9,4 ± 0,2	71,2
	KSA+	10,0 ± 0,5	75,8
	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	13,2 ± 0,2	100,0

Aus der Phosphat-Konzentration im Weidelgras-Spross und den Erträgen wurde die Phosphat-Aufnahme des Weidelgrases berechnet. Infolge der Phosphatdüngung nahm diese bei allen drei Schnitten im Vergleich zur Kontroll-Variante deutlich zu. In der Ca(H₂PO₄)₂-Variante war diese bei allen drei Schnitten doppelt so hoch wie in den Asche-Varianten, s. Abb. 3-2.

Dieser deutliche Unterschied in der Phosphataufnahme spiegelte sich aber nicht unbedingt in doppelt so hohen Erträgen vom Weidelgras wider, s. Tab. 3-2.

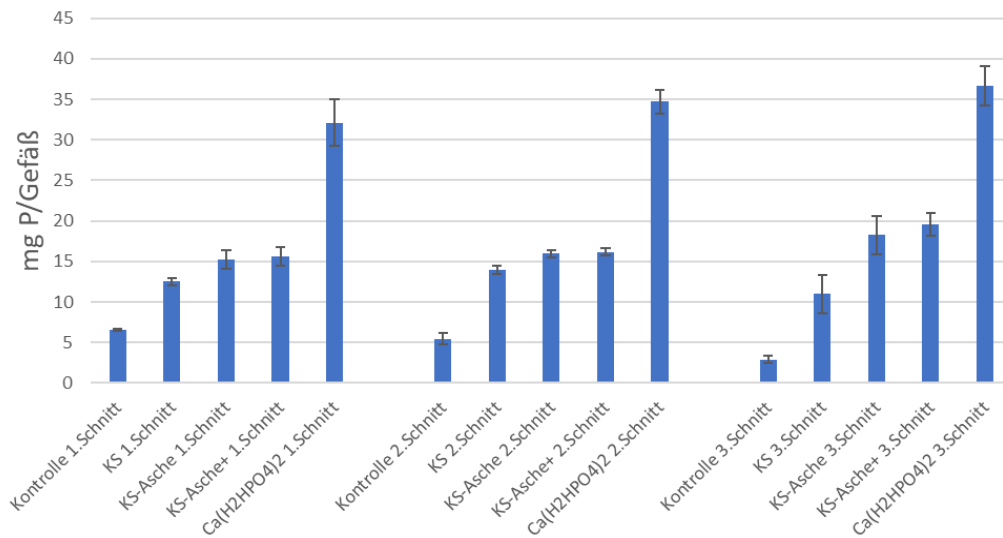


Abb. 3-2: Einfluss der Phosphor-Düngung (75 mg /kg Boden/Sand-Gemisch) in Form von Klärschlamm (KST) aus Schlitz sowie der daraus in Schüttdorf hergestellten Klärschlamm-Asche ohne (KSA-) und mit NaHCO₃-Additiv (KSA+) im Vergleich zu Ca(H₂PO₄)₂ auf die Phosphataufnahme von Welschem Weidelgras in drei aufeinanderfolgenden Schnitten.

In Tab. 3-3 sind die Gesamt-Phosphataufnahmen von Weidelgras sowie die apparente Ausnutzung des gedüngten Phosphats dargestellt. Interessanterweise ist das Phosphat im Ausgangsklärschlamm (KST) deutlich weniger für die Pflanzen verfügbar als in den entsprechenden Klärschlamm-Asche-Varianten. Auch hier zeigte sich, dass die NaHCO₃-Zugabe zum Verbrennungsprozess von Klärschlamm die apparente Ausnutzung des gedüngten Phosphats nicht erhöhte. Die höchste Ausnutzung wurde erwartungsgemäß bei der Variante mit wasserlöslichem Ca(H₂PO₄)₂ erzielt.

Tab. 3-3: Einfluss der Phosphor-Düngung (75 mg P/kg Boden/Sand-Gemisch) in Form von Klärschlamm (KST), Klärschlamm-Asche (KSA-), Klärschlamm mit NaHCO₃ (KSA+) und Ca(H₂PO₄)₂ auf die Gesamt Phosphataufnahme von Welschem Weidelgras (Summe der drei Schnitte) und die apparente Ausnutzung des gedüngten Phosphats.

Düngungsvariante	Gesamt-Phosphataufnahme ∑ 3 Schnitte [mg P/Gefäß]	Apparente P-Dünger- ausnutzung ¹ [%]
P0	14,9	
KST	37,4	5,0
KSA-	49,5	7,7
KSA+	51,3	8,1
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	103,5	19,7

¹ = (P-Aufnahme in gedüngter Variante – P-Aufnahme der Kontroll-Variante) / 450 mg P × 100%.

3.5 Fazit aus den Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit

Die in dieser Studie geprüften Klärschlammaschen aus dem vollmaßstäblichen Verbrennungsversuch im Drehrohrofen der Werkstätten heating-systems GmbH mit und ohne NaHCO_3 -Additivierung zeigten in einem Boden/Sandgemisch ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ 6,5) eine deutliche Wirkung auf das Wachstum und die Phosphat-Aufnahme von Welschem Weidelgras. Die Wirkung lag in den ersten beiden Weidelgrasschnitten bei 80% und beim dritten Schnitt bei 75% der Variante mit wasserlöslichem $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Die Zugabe von NaHCO_3 zum Verbrennungsprozess von Klärschlamm erhöhte die Phosphat-Verfügbarkeit in der Klärschlammasche für Welsches Weidelgras nicht.

4 Effekte auf den Anlagenbetrieb und Konsequenzen für die weitere Planung

4.1 Auswertung und Bewertung der Analysendaten des Versuchs bei der EVKV GmbH

Die NaHCO_3 -Additivierung bringt eine heizwertfreie Komponente in den Brennraum ein, die zudem einer zweistufigen endothermen Zersetzung mit den gasförmigen Produkten CO_2 und Wasser unterliegt. Damit ist die Additivierung heizwertnegativ und stellt in Konsequenz eine Belastung des Verbrennungsprozesses dar. Beim Versuch vom 06.05.2021 (NaHCO_3 -Massenstrom von 17 kg/h) wurde daher die Holzbeifeuerung erhöht. Dennoch war auch unter diesen Bedingungen mit Beginn des Additiveintrags ein deutlicher Rückgang der Feuerraumtemperatur festzustellen, in dessen Folge es auch zu einer kurzfristigen Zunahme der Sauerstoffgehalte kam. Auch das Erscheinungsbild der Flamme veränderte sich dahingehend, dass diese sich in Richtung des Eintragsbereichs (Stoker in Abb. 2-5) zurückzog. Möglicherweise sind auch diese Effekte auf den On/Off-Betrieb der Additivförderschnecke zurückzuführen, der ein langsames Hochfahren des Additivmassenstroms und damit einen sanfteren Übergang in den heizwertgeminderten Betrieb verhinderte. Diesem Aspekt sollte bei einer Umsetzung der Drehrohrfeuerung am Standort Schlitz durch Verwendung einer drehzahlregulierten Additivförderschnecke Rechnung getragen werden.

Ein weiterer Effekt der Additivdosierung war der Rückgang der SO_x -Rohgaswerte auf Konzentrationen nahe 0 ppm, was darauf hindeutet, dass die sauren Abgaskomponenten bereits im Feuerraum durch die NaHCO_3 -Dosierung neutralisiert wurden. Dieser Umstand hatte merkliche Konsequenzen für den Betrieb der Trockensorption mittels Aktivkohle/ NaHCO_3 -Dosierung mit nachgelagerter Abscheidung am Gewebefilter: Führungsgröße für die Dosierung ist die Konzentration von SO_x im Rohgas. Deren Rückgang führte zu einer entsprechenden Drosselung der Aktivkohle/ NaHCO_3 -Dosierung. Aus wirtschaftlicher Perspektive erscheint dies auf den ersten Blick vorteilhaft, da ein geringerer Bedarf an Trockensorptionsmittel sowie eine geringere Menge zu entsorgender Abgasreinigungsprodukte die Folge ist. Allerdings gilt es für eine zukünftige Umsetzung des Verfahrens am Standort Schlitz zu klären, ob die niedrigere Dosierung rückwirkungsfrei bez. der Konzentration anderer ggfs. grenzwertbehafteter Abgaskomponenten ist. Gegebenenfalls wäre die MIN-Einstellung der Trockensorptionsmittelzugabe zu prüfen bzw. anzupassen oder eine andere Führungsgröße zu wählen.

4.2 Ziele des Klärschlammverwertungsverbundes Region Schlitz

Die vorrangigen Ziele des Klärschlammverwertungsverbundes Region Schlitz sind:

- eine hohe Entsorgungssicherheit für die beteiligten Kläranlagenbetreiber,
- stabile marktgerechte Entsorgungspreise für die beteiligten Kläranlagenbetreiber,
- eine weitgehende thermische Verwertung des organischen Anteils der Klärschlämme
- eine weitestgehende Phosphorrückgewinnung mit Rückgewinnungsquoten > 80 %
- eine Rückführung des Phosphor-Rezyklats in die regionale Landwirtschaft

Die nachfolgenden Szenarien orientieren sich an diesen Zielen.

4.3 Mögliche Szenarien für den Klärschlammverwertungsverbund Schlitz

Nachfolgend werden – ausgehend von den Ergebnissen der Machbarkeitsstudie „Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm – Klärwerk Schlitz“ [1], vorgelegt am 30.09.2020, in Verbindung mit den Ergebnissen des hier dokumentierten Großversuchs zur Klärschlammverbrennung mit dem System der Werkstätten heating-systems GmbH folgende Szenarien weiter betrachtet:

- Szenario 1: Trocknung bis ca. 50 % sowie thermochemische Verbrennung im Drehrohrofen am Standort Schlitz, Phosphor-Recycling als direkte Ascheverwertung in der Düngemittelindustrie (System EuPhoRe GmbH)
- Szenario 2: Trocknung bis ca. 85 %, Verbrennung im Drehrohrofen am Standort Schlitz, Phosphor-Recycling als direkte Ascheverwertung in der Düngemittelindustrie (System Werkstätten heating-systems GmbH)

In beiden Szenarien soll die Asche als Grundstoff für die regionale Düngemittelindustrie verwertet werden, sofern die Kriterien der DüMV eingehalten werden.

Sofern eine Klärschlammverwertungsanlage am Standort Schlitz realisiert werden soll (Szenario 1 und 2), wird empfohlen, die gesamte Verfahrenskette ab der Entwässerung an einen Anlagenbauer zu vergeben, um Schnittstellen zu vermeiden. Diese umfasst die folgenden Punkte:

- Übergabe des entwässerten Schlammes des Klärwerks Schlitz an den Annahmehunker (25-27 % TR)
- Annahme von entwässerten Schlämmen externer Kläranlagen (25-27 % TR)
- Realisierung Vorlagebunker
- Beschickung der Trocknungsanlage
- Trocknungsanlage, angepasst auf den für die Verbrennung erforderlichen TR-Gehalt, je nach Verbrennungstechnologie
- Thermische bzw. thermochemische Anlage zur Bereitstellung eines Grundstoffs für die Nutzung als Düngemittel
- Rauchgasreinigung
- Entaschung
- Bereitstellung der Asche für die Düngemittelindustrie

Diese Verfahrensgruppen für die Szenarien 1 und 2 können auf der Fläche der vorhandenen Trocknungsanlage sowie der östlich benachbarten Freifläche installiert werden.

4.4 Verfahrenstechnische Konzeptionen der verschiedenen Szenarien

4.4.1 Szenario 1: Trocknung bis ca. 50 %, Verbrennung im Drehrohrofen, Phosphor-Recycling als direkte Ascheverwertung in der Düngemittelindustrie (System EuPhoRe® GmbH)

Im Szenario 1 wird davon ausgegangen, dass die gesamte Klärschlammmenge (5.414 t/a (Auslegung der Anlage auf 6.000 t/a) mit 27 % TS) zunächst auf 50 % TM getrocknet wird. Dies entspricht einer erforderlichen Wasserverdampfung von ca. 2.490 t/a entspr. ca. 310 kg/h (Auslegung 345 kg/h) (bei 8.000 h/a).

Aus dem nachgeschalteten Drehrohrofen zur thermischen Schlammbehandlung steht nach dem Massen- und Energiestromdiagramm eine Wärmemenge von ca. 460 kWh/h zur Verfügung

Bei Ansatz eines spezifischen Wärmebedarfs von ca. 850 – 900 kWh/h für eine Wasserverdampfungsleistung von 1 t/h ließe sich mit diesem Wärmeangebot ca. 500 bis 540 kg/h Wasser verdampfen.

Für die Auslegungsgröße der Anlage des Szenarios 1 mit 6.000 t/a ist zur Trocknung des Klärschlammes von 27 % TS auf 50 % TS (Wasserverdampfung 345 kg/h bei 8.000 h/a) ein Wärmeangebot von ca. 290 bis 310 kW/h erforderlich. Der Anbieter gibt eine benötigte thermische Energie von 311 kWh/h an.

Für das Konzept des Szenarios 1 ist also ein neuer Trockner erforderlich. Hier wird ein Kontakt-trockner (Dünnschicht-, Scheiben-, Schnecken-trockner) konzipiert, der mit der Abwärme des Drehrohrofens betrieben wird. Die Wasserverdampfungsleistung muss nur bei ca. 2.490 t/a liegen statt 3.690 t/a bei einer Volltrocknung bis ca. 85 % TM.

Die Asche wird als Grundstoff für die Düngemittelindustrie eingesetzt und bei Unterschreiten der Grenzwerte der Düngemittelverordnung direkt zur Herstellung eines Multi-Komponenten Düngers z.B. in der erdfeuchten Düngekalkkette verwendet.

Insgesamt erfordert das Konzept des Szenarios 1 folgende Maßnahmen und besteht aus den nachfolgend erläuterten Baugruppen:

- Rückbau der vorhandenen kleinen Trocknungshalle, um diesen Platz für die Aufstellung der neuen Anlagentechnik nutzbar zu machen
- Annahmehunker, ca. 150 m³ (in den Boden eingelassen) neben der Anlagentechnik
- Beschickung Trockner (Schnecken-trogförderung), Nutzung und Anpassung des vorhandenen pneumatischen Systems für die entwässerten Schlämme der Kläranlage Schlitz
- Trocknungsanlage, mit einer Wasserverdampfungsleistung von ca. 2.490 t/a entspr. i.M. ca. 310 kg/h.
- Abluftwäsche und Biofilter in Außenaufstellung
- Vorlage und Beschickung für getrockneten Klärschlamm
- Drehrohrtechnik zur Klärschlammverbrennung, Verrohrung, Heizgasgebläse, Brennkammer, Combustor,
- Dosiertechnik für Additive und Rauchgasreinigungs-Chemikalien

- Rauchgasreinigung (Multizyklon, Filtereinheiten),
- Warmwasserkessel
- Entaschung
- Rauchgasführung und Kamin
- Elektrotechnik, Steuerung und Messtechnik
- Stahlhalle für die Verbrennungstechnik ca. 8 * 18 m, ca. 10 m hoch

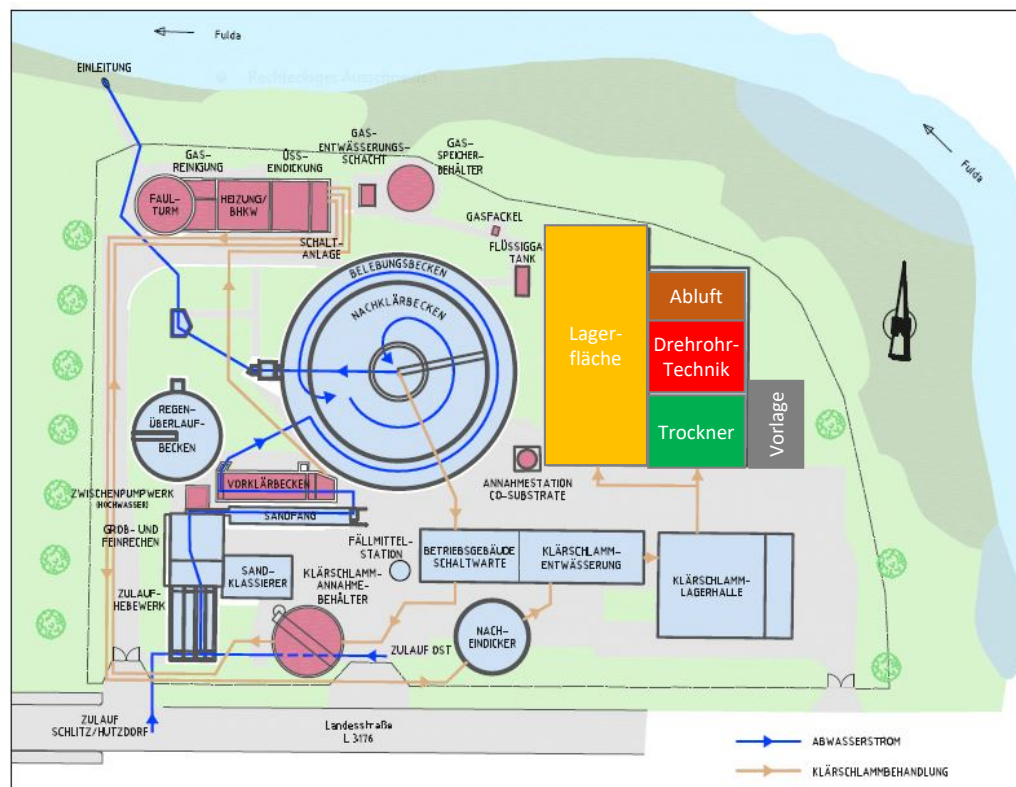


Abb. 4-1: Szenario 1: Aufstellungsvorschlag EuPhoRe® mit Vorlagebunker, Klärschlamm-trocknung, Abluftbehandlung und Drehrohrföfen,

4.4.2 Szenario 2: Trocknung bis ca. 85 %, Verbrennung im Drehrohrföfen, Phosphor-Recycling als direkte Ascheverwertung in der Düngemittelindustrie (System Werkstätten heating-systems GmbH)

In diesem Szenario wird ein Rührwerkstrockner mit Volltrocknung bis auf ca. 85 % TS sowie ein Drehrohrföfen eingesetzt, dessen Abwärme für die Trocknung des Klärschlammes im Trockner ausreicht und verwendet wird. Die vorhandene solare Trocknung wird ebenso nicht weiter verwendet.

Das Konzept würde vergleichbar mit der Anlage der EVKV GmbH in Schüttorf realisiert.

Die Asche wird als Grundstoff für die Düngemittelindustrie eingesetzt und bei Unterschreiten der Grenzwerte der Düngemittelverordnung direkt zur Herstellung eines Multi-Komponenten Düngers z.B. in der erdfeuchten Düngekalkkette verwendet.

Insgesamt sind folgende Maßnahmen mit den nachfolgend erläuterten Baugruppen erforderlich:

- Umbau der vorhandenen Trocknungshallen (Werkstätten heating-systems GmbH schlägt vor, die Trocknungs- und P-Rückgewinnungstechnik etwas weiter auseinander zu installieren, um eine bessere Zugänglichkeit gewährleisten zu können, siehe Abb. 4-2)
- Annahmehunker, ca. 150 m³ (in den Boden eingelassen) neben der Anlagentechnik
- Beschickung Trockner (Schneckenrotorförderung), Nutzung und Anpassung des vorhandenen pneumatischen Systems für die entwässerten Schlämme der Kläranlage Schlitz
- Trocknungsanlage inkl. Eintragsschnecke und Filtereinheit als Containeranlage, Trocknungsleistung (Auslegung) ca. 4.570 t/a entspr. i.M. ca. 520 kg/h.
- Abluftwäsche und Biofilter
- Vorlage und Beschickung für getrockneten Klärschlamm
- Drehrohrkessel, Nachbrennkammer, Feuerungswärmeleistung 0,59 MW_{th},
- Rauchgasreinigung (Multizyklon, Filtereinheiten),
- Entaschung
- Rauchgasführung und Kamin
- Elektrotechnik, Steuerung und Messtechnik
- Additiv-Dosierung (NaHCO₃)

4.5 Empfehlung für die Ableitung eines Realisierungsvorschlags

Auf der Basis der Ergebnisse der Machbarkeitsstudie vom 30.09.2020 [1], insbesondere der Kostenunterschiede der dort betrachteten Szenarien wird vorgeschlagen, eine Anlage zur thermischen Verwertung und Bereitstellung einer P-haltigen Asche nach dem Drehrohr-Verfahren zu realisieren. Die produzierte Klärschlamm-Asche kann – bei Einhaltung der gültigen Grenz- bzw. Höchstwerte – direkt in der regionalen Düngemittelindustrie verwertet werden und dort in einem Mischdünger für die Landwirtschaft verarbeitet werden.

Im Nachgang zu der o.a. Machbarkeitsstudie wurden noch Gespräche mit der Fa. Wehrle Werk AG geführt, die mittlerweile auch Wirbelschicht-Verbrennungsanlagen im kleinen Maßstab anbieten. Die dort kleinste Baugröße erfordert aber einen Input von ca. 12.000 t/a entwässerten Klärschlamm für eine Feuerungswärmeleistung von ca. 1 MW_{th}. Daher ist das Verfahren für die Durchsatzleistung in Schlitz nicht geeignet.

Bei den Verbrennungsversuchen (Pilotversuche nach dem EuPhoRe[®]-Verfahren [1], großtechnischer Versuch nach dem Verfahren der Werkstätten heating-systems GmbH) konnten keine signifikanten Unterschiede bei den beiden Verfahren in der Aschequalität herausgearbeitet werden. Die Schwermetall-Konzentrationen der Aschen ohne und mit jeweilig anbieterspezifischer Additivdosierung lagen – bis auf Nickel – deutlich unterhalb der Grenzwerte der DüMV.

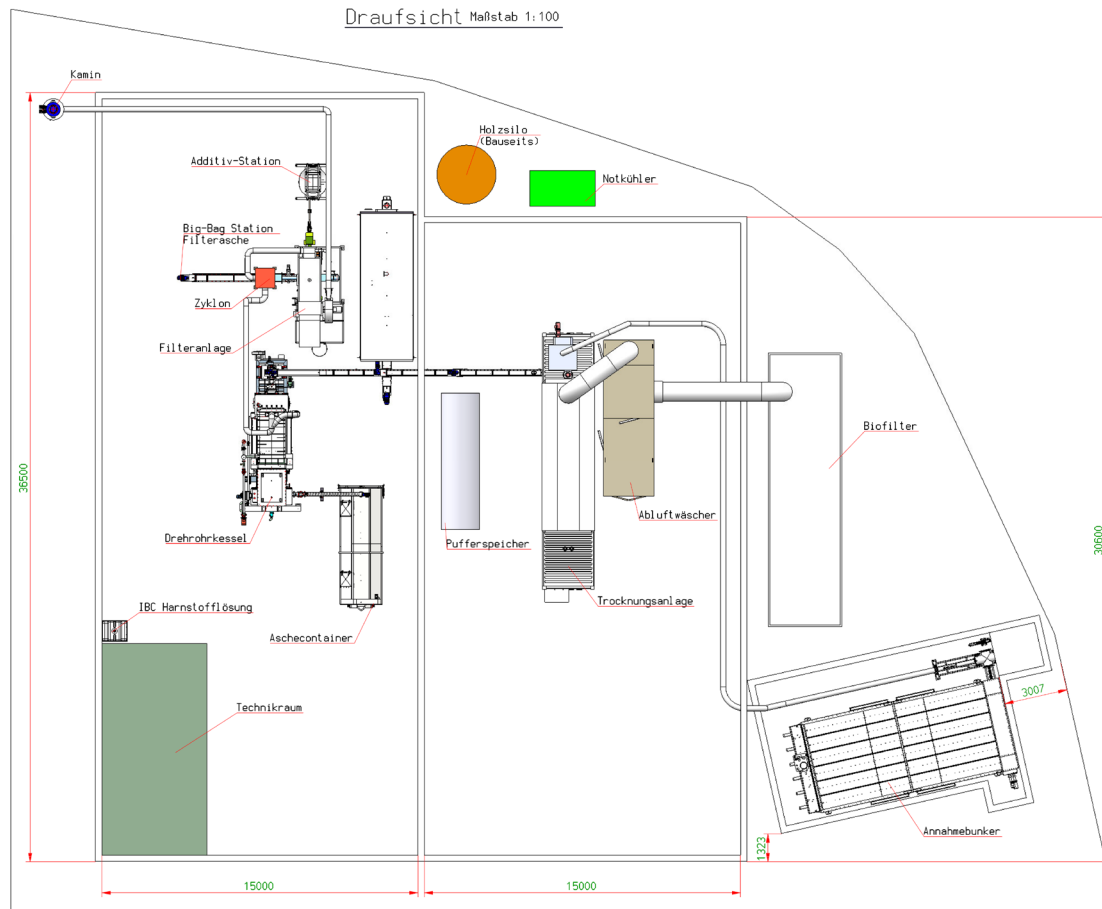


Abb. 4-2: Szenario 2: Aufstellungsvorschlag Werkstätten heating-systems GmbH mit Vorlagebunker, Klärschlamm-trocknung, Abluftbehandlung und Drehrohrföfen,

Die Nickelkonzentrationen wurden durch die thermische Behandlung geringfügig reduziert (volatilisiert); die für die Versuche eingesetzten Klärschlämme wiesen jeweils 36,9 mg Ni/kg TM (getrockneter Klärschlamm) auf und führten mit 82,8 bzw. 86 mg Ni/kg TM in der rechnerischen „virtuellen“ Asche zu Ni-Konzentrationen, die den Grenzwert der DÜMV nur geringfügig überschritten.

In der realen Asche der Versuche wurde der gültige Grenzwert der DÜMV von 80 mg Ni/kg TM unter Additivzugabe bei beiden Versuchen jeweils unterschritten. Nimmt man den Grenzwert der EU-DÜMV von 100 mg/kg lagen alle Asche-Analysen deutlich unterhalb dieses Grenzwertes.

Es erscheint eine intensive Input-Kontrolle insbesondere der angenommenen Fremdschlämme erforderlich, um den Grenzwert von 80 mg Ni/kg TM in der Asche langfristig sicher zu unterschreiten.

Die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphats in der Asche nach dem Werkstätten-Verfahren erscheint besser als nach dem EuPhoRe®-Verfahren (anhand der Analytik zitronensäurelösliches Phosphat sowie ammoncitrat-lösliches Phosphat).

Daher müssen konkrete Gespräche und Vereinbarungen mit der Düngemittelindustrie geführt werden, um eine Verwertung der Asche als Grundstoff Düngemittelproduktion sicherzustellen.

Es werden daher folgende Arbeitsschritte vorgeschlagen:

- Konkretisierung und Fixierung der Massenströme für die über die bereits bestehenden kommunalen Kooperationen (Interkommunale Zusammenarbeit) hinausgehenden Klärschlämme, welche für den wirtschaftlichen Betrieb einer Phosphorrückgewinnungsanlage erforderlich werden und daher noch zusätzlich generiert werden müssen,
- Schaffung einer Planungs- und Kostensicherheit für die Stadtwerke Schlitz aber auch für die Anliefer- und Partnerkommunen und -verbände, die in eine Kooperation eintreten möchten, über entsprechende Lieferverträge,
- Kritische Bewertung der Klärschlammzusammensetzung potentieller Anliefer- und Partnerkommunen und -verbände,
- Führen von Gesprächen mit der regionalen Düngemittelindustrie zur Abnahme der Aschen, langfristige vertragliche Fixierung eines Abnahmevertrages,
- Durchführung eines Scoping-Termins bei der Genehmigungsbehörde zur Fixierung der Auflagen zu Emissionen und Anlagensicherheit,
- Erstellung einer konkreten Leistungsbeschreibung mit den erforderlichen Baugruppen,
- Festlegung des Vergabeverfahrens durch einen Fachanwalt für Vergaberecht unter Berücksichtigung des EU-Vergaberechts,
- Durchführung eines nichtoffenen Vergabeverfahrens, ggf. Verhandlungsverfahren, zur schlüsselfertigen Ausschreibung der Anlage inkl. Bau- und Verfahrenstechnik, aller erforderlicher Planungsleistungen inkl. Erstellen eines Genehmigungsantrags sowie Einholen der Genehmigung, mit Garantieabfrage der Betriebsmittelverbräuche sowie Garantie der Unterschreitung der Grenzwerte der DüMV,
- Ausschreibung und Vergabe eines Betreiber- oder Betriebsführungsvertrages, ggf. mit verlängertem Probetrieb

5 Literatur

- [1] TransMIT GmbH, Machbarkeitsstudie „Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm – Klärwerk Schlitz“, vorgelegt am 30.09.2020, https://umwelt.hessen.de/sites/umwelt.hessen.de/files/2021-08/20200930_endbericht_swschlitz_anonymisiert_inkl_anlagen.pdf
- [2] TransMIT GmbH, Machbarkeitsstudie „Klärschlammverwertung und Phosphorrecycling für die Region Nord-Ost-Hessen (RePhoNOH)“, <https://umwelt.hessen.de/sites/umwelt.hessen.de/files/2021-08/endbericht-rephonoh-geschuetzt-.pdf>,
- [3] Brenneis R, Kley G, Köcher P: Verfahren zur Abtrennung von umweltrelevanten Schwermetallen aus Klärschlammasche. Patent DE10243840B4, 13.09.2002, 5 S.
- [4] Klose I, Zepke F: Verfahren zur Eliminierung von Schadstoffen aus Klärschlamm und Verfahren zur Herstellung von Phosphaten und phosphathaltigen Verbindungen. Patent WO 2010/108630 A1, 30.09.2010, 19 S.
- [5] Messerschmitt A: Das Rhenaniaphosphat. Zeitschrift für angewandte Chemie 35 (1922), S 537-544
- [6] Wittstock R, Thiess, J: Einsatz eines Drehrohrofens zur dezentralen Klärschlammverbrennung am Beispiel einer Kläranlage < 50.000 EW. Müll und Abfall 5-2021, 250 – 256.

6 Anhang, Analysenwerte Röntgenfluoreszenzanalytik

Element	Einheit	KST 0405 0800	KST 0405 1200	KST 0405 1530	KST 0505 0800	KST 0505 0930	KST 0505 1100	KST 0505 1230	KST 0505 1400
Na	%	<0,0056	<0,0057	<0,0056	<0,0056	<0,0056	<0,0056	<0,0055	<0,0057
Mg	%	0,404	0,387	0,385	0,388	0,392	0,391	0,391	0,387
Al	%	2,858	2,825	2,939	3,128	3,181	3,138	3,067	3,088
Si	%	4,967	5,003	5,117	5,366	5,405	5,327	5,267	5,256
P	%	2,732	2,71	2,775	2,841	2,861	2,845	2,792	2,797
S	%	1,103	1,097	1,106	1,134	1,119	1,123	1,099	1,102
Cl	%	<0,00037	<0,00037	<0,00038	<0,00038	<0,00038	<0,00038	<0,00037	<0,00037
K	%	0,6478	0,6434	0,6493	0,6364	0,6475	0,6408	0,6436	0,6466
Ca	%	2,478	2,473	2,446	2,379	2,352	2,392	2,362	2,358
Ti	%	0,2172	0,2147	0,2201	0,2276	0,2262	0,2266	0,2257	0,2245
V	%	0,00543	0,00568	0,00548	0,00586	0,00637	0,00612	0,00574	0,00652
Cr	%	0,01066	0,01078	0,01061	0,01136	0,01099	0,01145	0,01151	0,01097
Mn	%	0,03693	0,03725	0,03805	0,03737	0,03722	0,03754	0,03645	0,03661
Fe	%	4,67	4,686	4,684	4,683	4,664	4,694	4,627	4,678
Co	%	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015
Ni	%	0,00337	0,00351	0,0033	0,0034	0,00351	0,00352	0,00336	0,00349
Cu	%	0,03346	0,03366	0,03471	0,0357	0,03607	0,03555	0,03524	0,03597
Zn	%	0,09024	0,09083	0,09047	0,0923	0,09315	0,09232	0,09206	0,09271
As	%	0,00095	0,00097	0,00094	0,00082	0,00082	0,00081	0,00084	0,00077
Se	%	0,00024	0,00041	0,00042	0,00035	0,00035	0,00035	0,00036	0,0004
Rb	%	0,0022	0,00214	0,00216	0,00226	0,00226	0,00223	0,00224	0,00222
Sr	%	0,01562	0,01545	0,0159	0,01638	0,01655	0,01639	0,01626	0,01643
Y	%	0,0024	0,00235	0,00264	0,00286	0,00305	0,00294	0,00292	0,00293
Zr	%	0,00558	0,00545	0,00571	0,00578	0,00656	0,00588	0,00584	0,00603
Nb	%	0,00056	0,00052	0,00055	0,00055	0,00058	0,00058	0,00059	0,00057
Mo	%	0,00053	0,00048	0,00047	0,00047	0,00051	0,00051	0,00051	0,00052
Cd	%	<0,00021	<0,00021	<0,00021	<0,00021	<0,00021	<0,00021	<0,00021	<0,00021
Hg	%	0,00176	0,00188	0,00205	0,00216	0,00208	0,00209	0,00213	0,00205
Tl	%	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010
Pb	%	0,00248	0,00239	0,0025	0,00257	0,00253	0,00256	0,00249	0,00255

Großmaßstäbliche Versuchsdurchführung Klärschlammverbrennung Endbericht wissenschaftliche Begleitung

Element	Einheit	KST 0505 1530	KST 0505 1700	KST 0605 0800	KST 0605 1100	KST 0605 1230	KST 0605 1400	KST 0605 1530	KST 0605 1700
Na	%	<0,0056	<0,0056	<0,0056	<0,0056	<0,0056	<0,0056	<0,0056	<0,0057
Mg	%	0,376	0,414	0,412	0,378	0,413	0,369	0,379	0,374
Al	%	3,144	3,13	3,099	3,266	3,233	3,252	3,19	3,213
Si	%	5,349	5,275	5,281	5,536	5,435	5,429	5,362	5,396
P	%	2,871	2,857	2,848	2,9	2,894	2,867	2,814	2,841
S	%	1,124	1,123	1,124	1,135	1,127	1,113	1,097	1,108
Cl	%	<0,00038	<0,00038	<0,00038	<0,00039	<0,00038	<0,00038	<0,00037	<0,00038
K	%	0,6478	0,648	0,6456	0,6508	0,645	0,6327	0,6402	0,6407
Ca	%	2,383	2,401	2,411	2,351	2,356	2,331	2,304	2,319
Ti	%	0,2317	0,2273	0,2282	0,2362	0,2333	0,2314	0,2308	0,232
V	%	0,00589	0,00664	0,00585	0,00642	0,00587	0,00643	0,00684	0,00606
Cr	%	0,01156	0,011	0,01182	0,01219	0,01247	0,01139	0,0111	0,01124
Mn	%	0,03702	0,03737	0,04047	0,03702	0,03749	0,03802	0,03737	0,03668
Fe	%	4,669	4,707	4,787	4,686	4,699	4,703	4,638	4,677
Co	%	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015	<0,0015
Ni	%	0,00362	0,00343	0,00335	0,00357	0,00355	0,0037	0,00354	0,00353
Cu	%	0,03615	0,03595	0,03571	0,03658	0,03682	0,03728	0,03668	0,0369
Zn	%	0,09314	0,09315	0,09404	0,09476	0,09412	0,09536	0,09394	0,09531
As	%	0,00079	0,0009	0,00087	0,00081	0,00087	0,0008	0,00076	0,00081
Se	%	0,00039	0,00039	0,00038	0,00036	0,00033	0,0003	0,00035	0,00035
Rb	%	0,00222	0,00224	0,00225	0,00228	0,00226	0,00234	0,00232	0,00232
Sr	%	0,01652	0,01653	0,01661	0,01686	0,0169	0,01699	0,01673	0,01685
Y	%	0,00309	0,00301	0,00299	0,00329	0,00328	0,00325	0,00326	0,00327
Zr	%	0,00606	0,00581	0,00577	0,00637	0,00627	0,00646	0,0065	0,00631
Nb	%	0,00058	0,00057	0,00056	0,00061	0,00062	0,00055	0,00059	0,00059
Mo	%	0,00053	0,00055	0,00051	0,00056	0,00053	0,00047	0,00048	0,00048
Cd	%	<0,00021	<0,00021	<0,00021	<0,00021	<0,00021	<0,00021	<0,00021	<0,00021
Hg	%	0,00223	0,00208	0,00216	0,00227	0,00216	0,00237	0,00242	0,00238
Tl	%	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010
Pb	%	0,00266	0,00258	0,0026	0,00271	0,00252	0,0027	0,00268	0,00259

Element	Einheit	KSA 0405 0800	KSA 0405 1400	KSA 0405 1530	KSA 0405 1700	KSA 0405 2100	KSA 0505 0800	KSA 0505 0930	KSA 0505 1100
Na	%	<0,51	1,146	2,728	1,037	<0,51	<0,51	<0,51	<0,51
Mg	%	1,744	1,473	1,22	1,415	1,589	1,539	1,541	1,566
Al	%	9,037	8,57	7,462	8,445	9,562	9,63	9,457	9,544
Si	%	13,59	12,89	10,97	12,54	13,52	13,68	13,89	14,01
P	%	7,269	6,886	6,075	6,584	7,073	6,999	7,025	7,136
S	%	0,5573	0,6437	0,875	0,7061	0,5193	0,4647	0,4519	0,3509
Cl	%	<0,00039	<0,00041	<0,00045	<0,00042	<0,00038	<0,00036	<0,00036	<0,00033
K	%	1,649	1,666	1,478	1,628	1,658	1,59	1,636	1,632
Ca	%	6,806	6,349	5,777	6,337	6,664	6,271	6,244	6,199
Ti	%	0,5248	0,5055	0,4724	0,5023	0,5399	0,5418	0,5399	0,5389
V	%	0,01299	0,01372	0,01138	0,01334	0,01548	0,01611	0,01513	0,01412
Cr	%	0,02644	0,02617	0,02381	0,0257	0,02673	0,02686	0,02797	0,02682
Mn	%	0,1084	0,09692	0,09153	0,1032	0,1048	0,09855	0,09948	0,09822
Fe	%	12,04	11,26	9,884	11,13	11,82	11,47	11,58	11,59
Co	%	<0,0034	<0,0032	<0,0028	<0,0031	<0,0033	<0,0032	<0,0033	<0,0033
Ni	%	0,00885	0,00854	0,00747	0,00848	0,00876	0,00893	0,00889	0,00915
Cu	%	0,08261	0,07662	0,0688	0,07796	0,08427	0,08381	0,08779	0,08861
Zn	%	0,065	0,112	0,09025	0,07031	0,04017	0,04257	0,04666	0,03883
As	%	0,00259	0,00197	0,00174	0,00209	0,00184	0,00165	0,00168	0,00149
Se	%	0,00057	0,00053	0,00042	0,00048	0,00062	0,00054	0,0006	0,00052
Rb	%	0,00593	0,00593	0,00509	0,00574	0,00606	0,00593	0,00615	0,00601
Sr	%	0,04531	0,04126	0,03702	0,04153	0,04531	0,04505	0,04426	0,04443
Y	%	0,00722	0,0069	0,0063	0,00713	0,00775	0,00816	0,00822	0,00832
Zr	%	0,0162	0,01597	0,0139	0,01538	0,0172	0,01738	0,01797	0,0176
Nb	%	0,00184	0,00186	0,0016	0,00178	0,00192	0,00194	0,00198	0,00199
Mo	%	0,00138	0,00123	0,0011	0,00125	0,00138	0,00132	0,00122	0,00132
Cd	%	<0,00037	<0,00036	<0,00034	<0,00036	<0,00037	<0,00036	<0,00037	<0,00037
Hg	%	0,00068	0,00241	0,00185	0,001	<0,00024	<0,00023	<0,00023	<0,00023
Tl	%	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010
Pb	%	0,00109	0,00057	<0,00016	0,00108	<0,00018	<0,00018	0,00028	<0,00017

Element	Einheit	KSA 0505 1230	KSA 0505 1400	KSA 0505 1530	KSA 0505 1700	KSA 0605 0800	KSA 0605 1100	KSA 0605 1230	KSA 0605 1400
Na	%	0,953	1,527	1,32	3,108	<0,51	<0,51	1,861	1,55
Mg	%	1,344	1,409	1,516	1,528	1,566	1,614	1,284	1,193
Al	%	9,021	8,547	8,993	8,88	10,11	9,912	8,515	8,518
Si	%	12,9	12,39	13,06	13,24	14,08	14,14	12,61	12,28
P	%	6,86	6,42	6,746	6,88	6,811	6,873	6,633	6,619
S	%	0,5718	0,6121	0,5642	0,4673	0,3078	0,2965	0,7563	0,7647
Cl	%	<0,00039	<0,00039	<0,00039	<0,00036	<0,00031	<0,00030	<0,00043	<0,00043
K	%	1,58	1,498	1,605	1,642	1,535	1,558	1,524	1,509
Ca	%	5,974	5,727	6,052	5,977	6,211	6,133	5,578	5,445
Ti	%	0,5278	0,5089	0,5238	0,5315	0,5597	0,5508	0,5079	0,5114
V	%	0,01418	0,01436	0,01476	0,01443	0,01634	0,01629	0,01372	0,01379
Cr	%	0,02726	0,02706	0,0275	0,0285	0,02843	0,02974	0,02605	0,02588
Mn	%	0,09499	0,09302	0,1061	0,1029	0,1009	0,1018	0,09773	0,08885
Fe	%	10,9	10,56	11,2	11,21	11,69	11,69	10,56	10,27
Co	%	<0,0031	<0,0030	<0,0032	<0,0032	<0,0033	<0,0033	<0,0030	<0,0029
Ni	%	0,00878	0,00804	0,00882	0,00862	0,00897	0,00937	0,00855	0,00848
Cu	%	0,07696	0,07786	0,08586	0,08286	0,0907	0,09362	0,08344	0,07558
Zn	%	0,0845	0,03843	0,0657	0,04172	0,0216	0,03764	0,1145	0,1044
As	%	0,00158	0,0015	0,00192	0,00158	0,00098	0,00094	0,00164	0,00143
Se	%	0,00053	0,00045	0,0006	0,00054	0,00057	0,00056	0,00052	0,00051
Rb	%	0,00606	0,00527	0,00588	0,00581	0,00573	0,00575	0,00556	0,00557
Sr	%	0,04282	0,04111	0,04357	0,04391	0,04665	0,04671	0,04085	0,04111
Y	%	0,00843	0,00752	0,00817	0,00829	0,00944	0,00933	0,00815	0,00848
Zr	%	0,01608	0,0163	0,01692	0,01694	0,019	0,01833	0,01731	0,01637
Nb	%	0,00193	0,00181	0,00189	0,00193	0,00216	0,0021	0,00181	0,00182
Mo	%	0,00116	0,00115	0,00129	0,00128	0,00129	0,00134	0,00116	0,00107
Cd	%	<0,00036	<0,00035	<0,00036	<0,00037	<0,00037	<0,00037	<0,00035	<0,00035
Hg	%	0,00112	<0,00021	0,00037	<0,00023	<0,00025	<0,00025	0,00263	0,00221
Tl	%	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010
Pb	%	<0,00017	<0,00016	0,00139	<0,00018	<0,00016	<0,00018	0,00105	<0,00016

Element	Einheit	KSA 0605 1530	KSA 0605 1700	KSA 0605 1800
Na	%	2,26	3,436	4,737
Mg	%	1,288	1,011	1,097
Al	%	8,601	6,847	7,396
Si	%	12,34	9,74	10,91
P	%	6,616	5,347	5,875
S	%	0,7621	0,9492	0,8284
Cl	%	<0,00043	<0,00044	<0,00043
K	%	1,52	1,36	1,476
Ca	%	5,541	4,981	5,23
Ti	%	0,5123	0,4816	0,5016
V	%	0,01488	0,01305	0,01408
Cr	%	0,02492	0,02541	0,02768
Mn	%	0,09257	0,09371	0,09575
Fe	%	10,26	8,835	9,395
Co	%	<0,0029	<0,0026	<0,0027
Ni	%	0,00851	0,00696	0,00754
Cu	%	0,07377	0,0676	0,07267
Zn	%	0,06596	0,02671	0,03524
As	%	0,00158	0,00147	0,00143
Se	%	0,0005	0,00043	0,00041
Rb	%	0,00548	0,00471	0,00505
Sr	%	0,04116	0,03555	0,03787
Y	%	0,00827	0,00711	0,00771
Zr	%	0,01639	0,01315	0,01442
Nb	%	0,00183	0,00151	0,00166
Mo	%	0,00117	0,00103	0,00104
Cd	%	<0,00035	<0,00031	<0,00033
Hg	%	0,00036	<0,00019	<0,00020
Tl	%	<0,00010	<0,00010	<0,00010
Pb	%	<0,00015	<0,00014	<0,00014

Großmaßstäbliche Versuchsdurchführung Klärschlammverbrennung Endbericht wissenschaftliche Begleitung

Element	Einheit	AGR 0405 0800	AGR 0405 1530	AGR 0505 0800	AGR 0505 1100	AGR 0505 1400	AGR 0505 1700	AGR 0605 0800	AGR 0605 1100
Na	%	26,07	29,64	29,89	30,68	31,15	34,11	32,48	31,95
Mg	%	<0,51	<0,51	<0,51	<0,51	<0,51	<0,51	<0,51	<0,51
Al	%	0,394	0,2062	0,09853	0,09738	0,05482	0,041	0,04486	0,02116
Si	%	0,8161	0,3903	0,2543	0,2207	0,1549	0,02724	0,05397	0,05965
P	%	1,582	1,058	0,769	0,8165	0,7603	0,8078	0,921	1,087
S	%	16,4	17,52	18,46	18,6	18,67	18,51	18,12	18,69
Cl	%	2,677	1,639	1,276	1,355	1,361	1,383	1,375	1,561
K	%	0,501	0,2552	0,1284	0,1503	0,1431	0,206	0,2344	0,2548
Ca	%	2,287	1,581	1,153	1,224	1,142	1,23	1,297	1,305
Ti	%	0,08515	0,0537	0,03419	0,03985	0,0363	0,03998	0,0426	0,04437
V	%	0,00095	<0,00064	<0,00054	<0,00057	<0,00055	<0,00058	<0,00059	<0,00060
Cr	%	0,00433	0,00175	0,0008	0,00116	0,00042	0,00108	0,0008	0,00123
Mn	%	0,03982	0,02418	0,01436	0,01609	0,0143	0,01667	0,01787	0,01881
Fe	%	1,889	1,12	0,6761	0,7439	0,6841	0,7826	0,8516	0,8949
Co	%	<0,0013	<0,00099	<0,00076	<0,00081	<0,00078	<0,00084	<0,00087	<0,00089
Ni	%	0,00366	0,00201	0,00117	0,00137	0,00125	0,00142	0,00151	0,00158
Cu	%	<0,00043	<0,00032	<0,00025	<0,00027	<0,00026	<0,00028	<0,00029	<0,00030
Zn	%	3,412	2,221	1,569	1,712	1,625	1,773	1,837	1,906
As	%	0,0604	0,02932	0,01578	0,0177	0,01591	0,01828	0,02089	0,02558
Se	%	0,00663	0,00383	0,00255	0,00278	0,0027	0,00307	0,00327	0,00344
Rb	%	0,01134	0,0066	0,00414	0,0046	0,00442	0,00496	0,00526	0,00588
Sr	%	0,00332	0,00226	0,00156	0,00152	0,00132	0,00129	0,00159	0,00197
Y	%	<0,00015	<0,00012	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00011	<0,00011	<0,00011
Zr	%	<0,00013	<0,00011	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010
Nb	%	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010	<0,00010
Mo	%	0,00165	0,00107	0,00085	0,00092	0,00088	0,00094	0,00095	0,00102
Cd	%	0,00181	0,00088	0,00119	0,00128	0,00078	0,00109	0,00097	0,00085
Hg	%	0,0074	0,00455	0,00307	0,00325	0,00317	0,00344	0,00365	0,0038
Tl	%	<0,00021	<0,00015	<0,00011	<0,00012	<0,00012	<0,00012	<0,00013	<0,00014
Pb	%	0,1196	0,08344	0,06198	0,06681	0,06427	0,06697	0,06968	0,07118

Element	Einheit	AGR 0605 1400	AGR 0605 1700
Na	%	32,6	33,88
Mg	%	<0,51	<0,51
Al	%	0,01766	0,0485
Si	%	<0,00016	<0,00016
P	%	1,09	1,058
S	%	18,9	18,4
Cl	%	1,399	1,383
K	%	0,2067	0,2361
Ca	%	1,079	1,099
Ti	%	0,03595	0,03821
V	%	<0,00055	<0,00056
Cr	%	0,00075	0,00141
Mn	%	0,01458	0,01466
Fe	%	0,6869	0,7102
Co	%	<0,00078	<0,00079
Ni	%	0,00112	0,00112
Cu	%	<0,00027	<0,00027
Zn	%	1,58	1,567
As	%	0,01273	0,01335
Se	%	0,00281	0,00302
Rb	%	0,00483	0,00466
Sr	%	0,00115	0,00125
Y	%	<0,00010	<0,00010
Zr	%	<0,00010	<0,00010
Nb	%	<0,00010	<0,00010
Mo	%	0,00084	0,00086
Cd	%	0,001	0,00135
Hg	%	0,0031	0,00299
Tl	%	<0,00012	<0,00012
Pb	%	0,06331	0,06628