



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Integrative Research Center Campus Straubing für Biotechnologie und Nachhaltigkeit

# Untersuchungen zur Mitverwertung von Klärschlammmaschen bei der nasschemischen Phosphorsäureherstellung

Patrick Alexander Herr

Vollständiger Abdruck der von der promotionsführenden Einrichtung Campus Straubing für Biotechnologie und Nachhaltigkeit der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Jakob Burger

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr. Cordt Zollfrank
2. Prof. Dr. Matthias Gaderer
3. Prof. Dr. Mario Mocker

Die Dissertation wurde am 31.05.2019 bei der Technischen Universität München eingereicht und von der promotionsführenden Einrichtung Campus Straubing für Biotechnologie und Nachhaltigkeit am 07.02.2020 angenommen.

## **Kurzfassung**

### **Gegenstand und wesentliches Ergebnis der Arbeit**

Diese Arbeit untersucht einen innovativen Ansatz der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammmasche. Dieser besteht darin, den phosphorhaltigen Verbrennungsrückstand bei der industriellen Phosphorsäureherstellung aus Phosphatgestein als Teilsubstitut für den Primärrohstoff einzusetzen (Mitverwertung). Im Fokus steht die Untersuchung der Auswirkungen der Mitverwertung auf die Verfahrensstufe der Calciumsulfat-Filtration. Zentrales Ergebnis der Arbeit ist ein neuartiges verfahrenstechnisches Konzept zur Integration der Aschenmitverwertung in eine industrielle Produktionsanlage, welches die verschiedenen in der Arbeit gewonnenen Erkenntnisse nutzt und Vorteile gegenüber dem Stand der Technik bietet.

### **Motivation zur Phosphorrückgewinnung**

Das Element Phosphor ist für Pflanzen, Tiere und Menschen als Nährstoff essenziell und nicht substituierbar. Die bedeutendste Nutzung besteht in der Produktion von Mineraldüngern und Futtermittelzusätzen aus Phosphatgestein. Hier verläuft die Mehrzahl der Herstellungsrouten über das Zwischenprodukt Phosphorsäure. Da Phosphor ein endlicher, nicht erneuerbarer Rohstoff ist, rückt in Wissenschaft und Politik ein verantwortungsvoller Umgang mit der Ressource zunehmend in den Fokus. Konsens ist, dass ein nachhaltiges Phosphormanagement eine hohe Ressourceneffizienz bei der Nutzung sowie Recycling aus relevanten Reststoffströmen umfasst. Vor allem Rückgewinnungsverfahren aus den phosphorreichen Stoffströmen der Abwasserreinigung standen in den vergangenen Jahren im Mittelpunkt von Forschungsarbeiten.

### **In der Arbeit behandelte grundsätzliche Fragestellungen**

Rückstände der Klärschlammmonoverbrennung weisen häufig relevante Phosphorgehalte auf. Daneben enthalten die Aschen aber auch Metallverbindungen in Art und Ausmaß, die im konventionellen Rohstoff für die Phosphorsäureherstellung nicht auftreten. Dies stellt für die Mitverwertung eine Herausforderung dar, da gelöste Metallverbindungen im Herstellungsverfahren potenziell den Filtrationsschritt von Calciumsulfat, das als Nebenprodukt anfällt, negativ beeinflussen und so die Wirtschaftlichkeit herabsetzen können.

Daraus ergeben sich für die Arbeit folgende zwei Leitfragen:

- Wie verhält sich Klärschlammmasche unter Bedingungen, wie sie im Aufschlussreaktor einer industriellen Phosphorsäureanlage vorherrschen?
- Wie beeinflussen klärschlammstypische Metalle unter Bedingungen der industriellen Phosphorsäureherstellung den Vorgang der Calciumsulfatkristallisation bzw. die Filtrationseigenschaften des entstehenden Kristallisats?

### **In der Arbeit durchgeführte Untersuchungen**

Es wurden Laborversuche zum Verhalten von Klärschlammmasche bei Säurekontakt durchgeführt, wobei der Fokus auf dem Freisetzungsverhalten von Phosphor und Metallen unter simulierten Industriebedingungen lag. Versuchsparametervariationen ermöglichten Einblicke in die Gesetzmäßigkeiten der Asche-Säure-Reaktion. Weiter wurde im Labormaßstab ebenfalls unter simulierten Industriebedingungen Calciumsulfat in metallhaltiger Phosphorsäure erzeugt und der Einfluss der klärschlammstypischen Metalle Aluminium, Eisen, Magnesium, Kupfer, Zink und Mangan auf Säureeigenschaften, Kristallisationsvorgang und Filtrationseigenschaften des resultierenden Kristallisats untersucht.

## Ergebnisse der sauren Extraktion von Klärschlammasche

Die Versuche zur sauren Extraktion wurden mit Verbrennungsrückständen durchgeführt, die repräsentativ für in Deutschland anfallende Aschen sind. Sie ergeben die folgenden Erkenntnisse:

- Bei Asche-Säure-Kontakt kommt es zu einer schnell verlaufenden Auflösungsreaktion von Aschebestandteilen. Es verbleibt ein säureunlöslicher Rückstand von ca. 30 % bis 50 % der Ausgangsmasse.
- Eine kurze Säurebehandlung (10 s) reduziert die Beständigkeit der Aschepartikel gegen mechanische Einwirkung deutlich.
- Auch bei niedrigen Säurekonzentrationen erfolgt die Phosphorfreisetzung schnell. Die Geschwindigkeit der Phosphorextraktion nimmt bei über 50 °C Säuretemperatur nicht mehr wesentlich zu. Der Vorgang geht mit der Auflösung einer kristallinen Calciumphosphatverbindung (Whitlockit) einher, eine unbekannte Calcium-Phosphor-Eisen-Verbindung widersteht dagegen dem Säureangriff.
- Unter simulierten Industriebedingungen kommt es zur fast vollständigen Freisetzung von Phosphor, aber auch zur ausgeprägten Metallextraktion. Die Metalle Chrom, Eisen, Nickel und Zink weisen im Vergleich mit anderen Elementen, insbesondere Phosphor, eine verzögerte Freisetzung auf.
- Grobe Aschepartikel aus der Klärschlammverbrennung in Rostfeuerungen neigen bei Sulfatgehalten der Extraktionsssäure, wie sie typisch für die Phosphorsäureherstellung sind, zur Ausbildung reaktionsinhibierenden Gipseinhüllungen. Feinkörnige Aschen aus Wirbelschichtöfen zeigen dieses Verhalten nicht.
- Eine Extraktionsparametervariation ergibt Hinweise auf eine durch Diffusion limitierte Makrokinetik in 50 %iger Phosphorsäure. Dagegen sind die Ergebnisse in geringer konzentrierten Lösungen nicht eindeutig und lassen sich sowohl mit einer Limitierung durch den Stofftransport als auch durch die chemische Reaktion erklären.
- Ein Abgleich der mit Messungen ermittelten Freisetzungskinetik von Calcium bzw. Phosphor aus Rostaschen zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Vorhersagen eines Modells zu Beschreibung von nichtkatalytischen Fest-Flüssig-Reaktionen (Shrinking Core Model). Auch die Kinetik der Metallfreisetzung (Cr, Fe, Ni, Zn) aus Wirbelschichtaschen stimmt mit den Modellvorhersagen überein. Geschwindigkeitsbestimmend ist jeweils die Porendiffusion im Inneren des Aschepartikels. Weiter zeigt sich für die saure Extraktion von Metallen bei 25 °C und 50 °C, dass die Übereinstimmung mit den Modellvorhersagen zunimmt, wenn „frühe“ Messwerte unberücksichtigt bleiben.
- In sauren Klärschlammaschenextrakten bildet sich während der Lagerung ein kolloidaler Feststoff, bei dem es sich vermutlich um Silikophosphat bzw. polymere Kieselsäure handelt.

Auf Basis der experimentellen Befunde wird ein vorteilhaftes Parameterset für die saure Extraktion von Klärschlammasche vorgeschlagen (SMART-Extraction). Es zeichnet sich aus durch eine kurze Asche-Säure-Kontaktzeit im Temperaturbereich um 50 °C, bei Säurekonzentrationen, die nicht höher sind, als für eine weitgehende Phosphorextraktion nötig ist. Seine Anwendung kann die unerwünschte Extraktion einiger Metalle begrenzen, ohne dabei die Phosphorextraktion wesentlich zu vermindern.

Weiter wird aus den Ergebnissen die Hypothese abgeleitet, dass die Asche-Säure-Reaktion in Phasen verläuft. Hier kommt es erst zu einer Auflösung von phosphorreicher Matrixmaterial, gefolgt von der Metallfreisetzung aus metallreichen Körnern. Als mögliche Erklärung für die festgestellte Verbesserung der Modellpassung durch Begrenzung des Auswertungsumfangs wird vermutet, dass es bei Säurekontakt zu einer Überlagerung von verschiedenen Extraktionsvorgängen mit unterschiedlicher

Geschwindigkeit kommt, die in der Freisetzung desselben Metalls resultieren. Die Begrenzung des Passungsprüfungsumfangs bewirkt, dass ein Reaktionsabschnitt ausgewertet wird, der ein geringeres Ausmaß der Überlagerung aufweist.

### **Ergebnisse der Fremdstoffwirkung auf die Kristallisation**

Die Untersuchung des Fremdstoffeinflusses auf die Säureeigenschaften ergibt, dass geringe Metallkonzentrationen die Löslichkeit von Calciumsulfat in Phosphorsäure erhöhen. Bei hohen Metallgehalten verkehrt sich der Effekt ins Gegenteil. Kupfer entfaltet einen besonders starken löslichkeitssenkenden Effekt. Unterschiede beim Löslichkeitseinfluss der untersuchten Klärschlammascheextrakte sind vermutlich auf deren verschiedene kumulierte Fremdstoffgehalte zurückzuführen und nicht auf Unterschiede hinsichtlich des Gehalts an Verunreinigungen mit besonders starkem Löslichkeitseinfluss. Es zeigt sich weiter, dass gelöste Fremdstoffe die Viskosität der Säure erhöhen.

In den Kristallisationsexperimenten bildet sich meist Calciumsulfat-Dihydrat. Nur stark konzentrierte Aluminium- und Eisenlösungen führen zu einer in Hinblick auf die Reaktionsbedingungen unerwarteten Hemihydratbildung. Letzteres ist vermutlich in erster Linie auf die hohen Chloridgehalte der Lösung zurückzuführen. Diese resultieren aus der Zugabe von Metallchloriden zur Einstellung von definierten Metallgehalten in den Lösungen. Deutliche Fremdstoffeffekte auf die Kristallform sind nur im Fall eines Mineralphasenwechsels zu beobachten (nadelförmig statt plättchenförmig).

Der verwendete Versuchsaufbau zur Untersuchung des Fremdstoffeinflusses auf die Calciumsulfat-kristallisation hat sich als nur bedingt geeignet erwiesen. Dies zeigte sich vor allem darin, dass auch hohe Metallgehalte nur in wenigen Ausnahmen, nämlich wenn es zu einer Änderung einer entstehenden Calciumsulfat-Phase kommt, Effekte auf die Kristallmorphologie zeigen. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen anderer Forschungsarbeiten. Die Ursache für die unerwartete Abwesenheit von Effekten ist unklar, denkbar ist ein Einfluss des pH-Wertes oder der Betriebsweise des Labor-Kristallisationsreaktors. Zudem stößt die angewandte Methode zur Ermittlung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei stark gestörtem Kristallwachstum an Ihre Grenzen, was die Versuchsauswertung zusätzlich erschwert.

Trotz der Einschränkungen ergeben sich folgende Erkenntnisse zur Fremdstoffwirkung auf die Calciumsulfatkristallisation:

- Die Anwesenheit von Fremdstoffen reduziert die mittlere Kristallgröße.
- Für die Fremdstoffwirkung von Aluminium und Eisen ergeben sich Hinweise, dass neben dem löslichkeitsverändernden Effekt (thermodynamischer Effekt) auch eine Wirkung über Kristallflächenadsorption von Fremdstoffen auftritt (kinetischer Effekt).
- Kupfer, Zink und Mangan scheinen dagegen hauptsächlich einen thermodynamischen Effekt zu entfalten.
- Magnesium scheint den Kristallisationsvorgang über ausgeprägte viskositätssteigernde Eigenschaft zu verlangsamen.
- Die Kristallisation in den Klärschlammascheextrakten ergibt Hinweise auf die Wirkung des thermodynamischen und des kinetischen Effekts, hier traten jedoch Probleme bei den Wachstumsratenmessungen auf.
- Hohe Übersättigungswerte in den industriellen Rohsäuren, die sich nicht mit erhöhter Viskosität oder veränderter Löslichkeit erklären lassen, deuten auf einen starken kinetischen Effekt der enthaltenen Fremdstoffe hin.

### **Ergebnisse zur Fremdstoffwirkung auf die Filtration**

Bei den Filtrationsversuchen der Kristallisate zeigt sich bei den Einzelmetalllösungen nur für hohe Aluminium- und Eisenkonzentrationen eine signifikante Veränderung der Filtrationseigenschaften, was eine Folge der nadelförmigen Kristalle ist (statt Plättchenform). Die anderen untersuchten Me-

talle zeigen keinen messbaren Einfluss. Das in Klärschlammascheextrakten erzeugte Calciumsulfat weist ungünstige Filtrationseigenschaften auf. Da hinsichtlich Kristallform und -größe keine wesentlichen Unterschiede zu den Versuchen in synthetischen Lösungen bestehen, wird vermutet, dass ein kolloidaler Feststoff ursächlich ist, der sich während der Extraktlagerung bildet. Eine vollständige Eliminierung des Feststoffeinflusses gelingt auch dann nicht, wenn eine Fest-Flüssig-Trennung mittels Zentrifugation vor den Filtrationsversuchen erfolgt.

Das in der magmatischen Rohsäure erzeugte Kristallinat weist deutlich schlechtere Filtrationseigenschaften auf als das Pendant aus der sedimentären Industrieprobe. Dies scheint eine Folge der geringeren mittleren Kristallgröße sowie der teilweisen Hemihydratbildung zu sein.

Die Beimischung von säureunlöslichen Ascheresten zu industriellem Phosphorgips verschlechtert dessen Filtrationseigenschaften bereits bei geringen Gehalten (5 Ma.-%) deutlich.

### **Schlussfolgerungen für die Mitverwertung von Klärschlammasche bei der industriellen Phosphorsäureherstellung und Präsentation des verfahrenstechnischen Konzepts der Rückstromextraktion**

Die Ergebnisse legen nahe, dass eine Mitverwertung metallhaltiger Klärschlammasche bei der Phosphorsäureherstellung aus verfahrenstechnischer Sicht möglich ist, insbesondere in Hinblick auf die Beeinträchtigung der Gipskristallisation. Grobe Aschepartikel sollten vor der Verwertung zerkleinert werden, um eine Einhüllung mit Calciumsulfat zu verhindern, welche die Phosphorfreisetzung reduzieren würde. Den in der Arbeit festgestellten Effekt der Herabsetzung der Calciumsulfat-Löslichkeit durch gelöste Aschebestandteile kann mit einer reduzierten Rohstoffzuführungsrate im industriellen Verfahren begegnet werden. Auch eine unerwartete Phasentransformation oder die in den Extrakten festgestellte Silikophosphatbildung ist in industriellen Anlagen nicht zu erwarten, da hier keine hohen Chloridgehalte auftreten bzw. aus der Asche freigesetztes Silizium mit rohpophosphatstämmigem Fluor reagieren würde.

Die in der Arbeit gewonnenen Erkenntnisse lassen den Schluss zu, dass die Mitverwertung über eine direkte Beimischung von Klärschlammasche zum Rohphosphat mit einer sowohl wesentlichen als auch vermeidbaren Metallfreisetzung ohne wesentliche Vorteile bei der Phosphorfreisetzung verbunden ist. Zudem kommt es zu einer starken Beeinträchtigung der Gipsfiltration aufgrund des verbliebenen mitabzutrennenden säureunlöslichen Ascherückstands.

Daher wird mit der „Rückstromextraktion“ als zentralem Ergebnis der Arbeit ein alternatives verfahrenstechnisches Konzept zur Umsetzung der Mitverwertung von Klärschlammaschen im Rahmen der konventionellen Phosphorsäureherstellung vorgeschlagen, das einige Vorteile gegenüber der direkten Aschebeimischung aufweist. Bei der Rückstromextraktion wird im bestehenden Verfahren ein separater Extraktionsschritt für Klärschlammasche mit prozessintern rezirkulierter heißer Rückstromsäure implementiert. Durch Verdünnung der Kreislaufsäure mit Prozesswasser kann das in der Arbeit als optimal identifizierte Parameterset (SMART-Extraction) für die Phosphorextraktion aus Klärschlammasche angewendet werden. Zudem kann so der säureunlösliche Ascherest als separater Stoffstrom ausgeschleust werden, was eine Beeinträchtigung der Gipsfiltration verhindert.

Eine grobe Abschätzung der mittels Rückstromextraktion maximal realisierbarer Beimischungsquote, welche zu keiner wesentlichen Beeinträchtigungen der Gipsfiltration führt, ergibt einen Wert von rund 10 Ma.-%, wenn eine phosphorreiche Klärschlammasche zur Teilsubstitution von fremdstoffarmen Rohphosphat genutzt wird. Dies stellt eine Verdoppelung der bisher maximal umsetzbaren Beimischungsquote gemäß Stand der Technik dar. Für die konkrete Festlegung des Rohphosphatsubstitutionsgrades sind jedoch Vorversuche mit den jeweiligen Rohstoffen notwendig.

Ob die Phosphorrückgewinnung über Mitverwertung von Klärschlammasche im industriellen Umfeld umgesetzt wird, hängt jedoch nicht nur von verfahrenstechnischen Aspekten ab. Es sind auch die wirtschaftlichen Auswirkungen zu betrachten.

## Danksagung

Vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des Graduiertenkolleg „Bereitstellung und Nutzung regenerativer Ressourcen für die chemische Industrie in Bayern bis zum Jahr 2050“ (*BayReChem 2050*), das von verschiedenen bayerischen Staatsministerien sowie Unternehmen der bayerischen chemischen Industrie finanziert wurde.

Während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter und auch danach hat mich eine ganze Reihe von Menschen unterstützt und damit wesentlich zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen. Gerne nutze ich die Möglichkeit, mich an dieser Stelle bei ihnen zu bedanken. Mein Dank gilt:

Herrn Professor Wolfgang Mayer, der als kommissarischer Leiter des Lehrstuhls für Rohstoff- und Energietechnologie stets ein offenes Ohr für meine Anliegen hatte und mich unterstützt hat, wo er nur konnte.

Herrn Professor Mario Mocker für seine Bereitschaft, die Arbeit federführend zu betreuen und als Berichterstatter zu fungieren sowie die fachlichen Diskussionen im Themenbereich Phosphorrückgewinnung. Danke auch für die aufmunternden Worte, wenn es mal nicht so lief.

Herrn Professor Cordt Zollfrank für die Übernahme der Rolle des Erstprüfers sowie die Möglichkeit, die Büros und Labore des Fachgebietes Biogene Polymere zu nutzen.

Herrn Professor Matthias Gaderer für die Übernahme der Rolle des Zweitprüfers und für seine Hilfsbereitschaft beim Überwinden bürokratischer Hürden zum Ende des Promotionsverfahrens.

Herrn Professor Martin Faulstich für die Anstellung am Lehrstuhl, die Überlassung des Themas und die Initiierung des Graduiertenkollegs.

Herrn Professor Klaus Menrad und Herrn Dr. Norbert Fröhlich, die mich in Ihrer Funktion als Direktor bzw. Geschäftsführer des Wissenschaftszentrum Straubing in vielerlei Hinsicht unterstützt und mir so erst den Abschluss meines Promotionsvorhabens ermöglicht haben.

Frau Christina Sagmeister und Frau Ing. Marlit Köstler für die gute Unterstützung und wertvollen Hinweise bei der Laborarbeit.

Frau Solveig Retzlaff und Herrn Christian Telger für die Anfertigung ihrer studentischen Abschlussarbeiten.

Danken möchte ich auch allen meinen ehemaligen Kollegen am Wissenschaftszentrum für die angenehme Zusammenarbeit und einfach auch für die schöne Zeit in Straubing, die ich sehr genossen habe. Stellvertretend für alle Freunde und Kollegen möchte ich mich hier bei Herrn Jörg Dörrstein und Herrn Wolfgang Krätschmer bedanken.

Danke an meine Schwiegereltern Renate und Theo Schäfler für die Hilfe und den Beistand während einer schweren Zeit in meinem Leben.

Ganz besonders danken möchte ich meinen lieben Eltern Shona und Toni Herr. Sie haben mich mein ganzes Leben lang unterstützt und stets an mich geglaubt. Danke dafür!

Hannover im April 2019

*Patrick Herr*

# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	1
Danksagung .....	5
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>11</b>
1.1 Bedeutung und Nutzung von Phosphor .....	11
1.2 Motivation zur Phosphorrückgewinnung .....	12
1.3 Gegenstand bzw. Ziel Arbeit .....	13
1.3.1 Identifikation von Forschungsbedarf .....	14
1.3.2 Formulierung von Forschungsfragen .....	15
<b>2 Stand des Wissens.....</b>	<b>16</b>
2.1 Theoretische Grundlagen.....	16
2.1.1 Nichtkatalytische Fest-Flüssig-Reaktionen .....	16
2.1.1.1 Heterogene Reaktionen .....	16
2.1.1.2 Shrinking Core Model .....	17
2.1.1.3 Shrinking Particle Model .....	18
2.1.1.4 Zeitabhängigkeit des Umsatzes beim Shrinking Core Model und Shrinking Particle Model .....	18
2.1.2 Grundbegriffe der Lösungskristallisation .....	19
2.1.2.1 Kristall und Kristallstruktur .....	20
2.1.2.2 Löslichkeit .....	20
2.1.2.3 Übersättigung .....	20
2.1.2.4 Polymorphie und Phasendiagramm .....	21
2.1.2.5 Keimbildung .....	22
2.1.2.6 Kristallwachstum .....	22
2.1.3 Kristallisation in fremdstoffhaltigen Lösungen .....	22
2.1.3.1 Einfluss von Fremdstoffen auf die Löslichkeit .....	22
2.1.3.2 Einfluss auf Wachstumsrate und Kristallhabitus .....	22
2.1.3.3 Kinetischer Effekt .....	23
2.1.3.4 Thermodynamischer Effekt .....	23
2.1.3.5 pH-Wert-Abhängigkeit der Fremdstoffwirkung von Metallen .....	24
2.1.4 Fremdstoffeinfluss auf die Calciumsulfatkristallisation mit Fokus auf die industrielle Phosphorsäureherstellung .....	25
2.1.4.1 Wirkung von Aluminium, Eisen und Magnesium .....	25
2.1.4.2 Wirkung von Kupfer, Zink und Mangan .....	26
2.2 Industrielle Phosphorsäureherstellung .....	27
2.2.1 Rohphosphat als Primärrohstoff für die Phosphorsäureherstellung .....	27
2.2.1.1 Abbau und Transport .....	27
2.2.1.2 Aufbereitung .....	27
2.2.2 Stoffeigenschaften der Phosphorsäure .....	29
2.2.3 Phosphorsäureherstellung nach dem Dihydrat-Verfahren .....	30
2.2.4 Verfahrenstechnische Apparate .....	31
2.2.4.1 Reaktor .....	31
2.2.4.2 Filtrationsstufe .....	33

2.2.5	Calciumsulfatkristallisation bei der Phosphorsäureherstellung	33
2.2.6	Inhibierung des Rohphosphataufschlusses durch Calciumsulfateinhüllung	36
2.2.7	Hemihydrat-Verfahren	36
2.2.8	Mehrstufige Varianten	38
2.2.9	Thermische Route	38
2.2.10	Reinigung von Rohphosphorsäure	40
<b>2.3</b>	<b>Phosphorhaltige Reststoffe insbesondere Klärschlammasche.....</b>	<b>42</b>
2.3.1	Klärschlammbehandlung und Arten der thermischen Klärschlammverwertung	42
2.3.2	Technik der Klärschlammmonoverbrennung	43
2.3.3	Bildung, Materialeigenschaften und Zusammensetzung von Klärschlammasche	44
2.3.4	Stand und Perspektiven der Klärschlammverbrennung in Deutschland	46
2.3.5	Mengenaufkommen und Verwertungspraxis von Klärschlammasche in Deutschland	47
2.3.6	Phosphorpotenziale von anderen Reststoffen als Klärschlamm(asche)	48
<b>2.4</b>	<b>Phosphorrückgewinnungsverfahren .....</b>	<b>49</b>
2.4.1	Definition	49
2.4.2	Einsatzstellen für Phosphorrückgewinnung bei der kommunalen Abwasserreinigung	49
2.4.3	Grundlegende Verfahrensprinzipien	51
2.4.4	Rezyklate	52
2.4.5	Großmaßstäbliche Verfahrensumsetzung	53
2.4.6	Beispiele für Phosphorrückgewinnungsverfahren	54
2.4.6.1	REMONDIS TetraPhos	54
2.4.6.2	PARFORCE	55
2.4.6.3	Phos4Life	56
2.4.6.4	EcoPhos-Phosphorsäure	57
2.4.6.5	RecoPhos ICL	58
2.4.6.6	RecoPhos P38	59
2.4.7	Phosphorrückgewinnung durch Mitverwertung von Klärschlammasche in industriellen Produktionsprozessen	61
2.4.7.1	Nasschemische Phosphorsäureherstellung	61
2.4.7.2	P <sub>4</sub> -Herstellung	61
2.4.7.3	Superphosphatherstellung	62
2.4.7.4	Dicalciumphosphatherstellung	62
2.4.8	Saure Extraktion von Klärschlammasche	63
2.4.8.1	Einfluss der Säureart	64
2.4.8.2	Einfluss der Temperatur	64
2.4.8.3	Einfluss des Protonen-Asche-Verhältnis	64
2.4.8.4	pH-Wert-Abhängigkeit der Phosphorextraktion und Einfluss basischer Aschebestandteile	64
2.4.8.5	Extraktion mit Basen und zweistufige Ansätze	65
2.4.8.6	Kinetik	66
<b>3</b>	<b>Materialien und Methoden .....</b>	<b>68</b>
<b>3.1</b>	<b>Materialien .....</b>	<b>68</b>
3.1.1	Chemikalien	68
3.1.2	Klärschlammaschen	68
3.1.3	Phosphorgips	69

3.1.4	Fremdstoffhaltige Phosphorsäuren	69
3.1.4.1	Industrielle Rohphosphorsäure und Rohphosphate	70
3.1.4.2	Klärschlammaschenextrakte und korrespondierende Modellösungen	70
3.1.5	Siliziumreicher kolloidaler Feststoff	71
<b>3.2</b>	<b>Methoden</b> .....	<b>71</b>
3.2.1	Mikrowellenaufschluss	71
3.2.2	Calcium-, Sulfat-, und Metallanalytik	71
3.2.3	Phosphoranalytik	72
3.2.4	Partikelgrößenmessung	72
3.2.5	Mineralphasenbestimmung	73
3.2.6	Rasterelektronenmikroskopie	73
3.2.7	Dichtebestimmung	73
<b>3.3</b>	<b>Versuchsaufbauten und Durchführung</b> .....	<b>74</b>
3.3.1	Überblicksmäßige Darstellung des Experimentaltails der Arbeit	74
3.3.2	Elementfreisetzung aus Klärschlammasche	75
3.3.3	Inhibierung des Ascheaufschlusses durch Calciumsulfat-Einhüllung	75
3.3.4	Bestimmung des Metalleinflusses auf die Calciumsulfatlöslichkeit	76
3.3.5	Einfluss der gelösten Metalle auf die Viskosität von Phosphorsäure	76
3.3.6	Semi-Batch Kristallisation von Calciumsulfat	76
3.3.7	Eignung des Versuchsaufbaus zur Simulation des kontinuierlichen Industrieprozesses	78
3.3.8	Filtrationsversuche	79
<b>3.4</b>	<b>Berechnungen</b> .....	<b>80</b>
3.4.1	Ermittlung der Kristallwachstumsrate	80
3.4.2	Ermittlung der Extraktionsrate von Phosphor	81
3.4.3	Ermittlung der Extraktionsraten der Metalle	81
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b> .....	<b>82</b>
<b>4.1</b>	<b>Charakterisierung von Materialien</b> .....	<b>82</b>
4.1.1	Klärschlammaschen	82
4.1.1.1	Mineralphasenanalyse	82
4.1.1.2	Partikelgrößenverteilung	82
4.1.1.3	Elementgehalte	83
4.1.1.4	Korngrößenabhängigkeit Elementgehalte	85
4.1.2	Klärschlammaschenextrakte und industrielle Rohsäuren	86
<b>4.2</b>	<b>Saure Extraktion von Klärschlammasche</b> .....	<b>86</b>
4.2.1	Veränderung von Masse und Partikelgröße im Reaktionsverlauf	86
4.2.2	Einfluss mechanischer Belastung auf Größenabnahme Aschepartikel	88
4.2.3	Veränderung der Beständigkeit der Aschepartikel gegen mechanische Belastung durch Säurekontakt	89
4.2.4	Veränderung der chemischen Zusammensetzung im Reaktionsverlauf	90
4.2.4.1	Phosphorfreisetzung	90
4.2.4.2	Veränderung des Mineralphasenbestandes	93
4.2.4.3	Räumliche Elementverteilung in Aschen und Extraktionsrückständen	94
4.2.4.4	Calciumfreisetzung als Indikator für Phosphorextraktion	95
4.2.5	Metallextraktion unter Industriebedingungen	96
4.2.5.1	Kinetik	97

4.2.5.2	Elementfreisetzung nach 45 Minuten Extraktionszeit	99
4.2.6	Einfluss der Reaktionsparametervariationen auf die Phosphor- und Metallextraktion	100
4.2.6.1	Partikelgröße	101
4.2.6.2	Säurekonzentration	102
4.2.6.3	Temperatur	104
4.2.6.4	Rührerdrehzahl	106
4.2.6.5	Säureart	107
4.2.6.6	Sulfatkonzentration	108
4.2.7	Vorläufige Schlussfolgerungen aus den Extraktionsparametervariati- onsversuchen	110
<b>4.3</b>	<b>Passungsprüfung von experimenteller Daten mit Modellen nichtkatalytischer Fest-Flüssig- Reaktionen.....</b>	<b>111</b>
4.3.1	Passungsprüfung Shrinking Core Model für Calciumextraktion	111
4.3.2	Passungsprüfung Shrinking Core Model für die Metallextraktion	112
4.3.3	Einfluss des Auswertungsumfangs auf Shrinking Core Model-Passungsprüfung	114
<b>4.4</b>	<b>Fremdstoffeinfluss auf die Phosphorsäureeigenschaften.....</b>	<b>115</b>
4.4.1	Calciumsulfatlöslichkeit	115
4.4.1.1	Einfluss einzelner Metalle	115
4.4.1.2	Einfluss realer Klärschlammaschenextrakte und deren Modelllösungen	116
4.4.2	Kinematische Viskosität	119
<b>4.5</b>	<b>Fremdstoffeinfluss auf die Calciumsulfatkristallisation.....</b>	<b>120</b>
4.5.1	Mineralphasenbestand	120
4.5.2	Kristallhabitus	121
4.5.3	Kristallgröße	123
4.5.4	Übersättigung und Wachstumsrate	127
4.5.4.1	Einzelmetalle	127
4.5.4.2	Klärschlammaschenextrakte	129
4.5.4.3	Industrielle Rohsäuren	130
<b>4.6</b>	<b>Filtrationseigenschaften.....</b>	<b>131</b>
4.6.1	Auswirkungen der Kristalleigenschaften	131
4.6.1.1	Einzelmetalle	131
4.6.1.2	Klärschlammascheextrakt	133
4.6.1.3	Industrielle Rohsäuren	134
4.6.2	Verbleib des säureunlöslichen Rückstands	135
4.6.3	Bildung eines kolloidalen Feststoffs in den Klärschlammascheextrakten	136
<b>5</b>	<b>Diskussion.....</b>	<b>140</b>
<b>5.1</b>	<b>Kurzzusammenfassung wichtiger Ergebnisse .....</b>	<b>140</b>
5.1.1	Saure Extraktion von Klärschlammasche	140
5.1.2	Calciumsulfatkristallisation in fremdstoffhaltiger Phosphorsäure	140
5.1.3	Filtration von Calciumsulfat, das in fremdstoffhaltiger Phosphorsäure erzeugt wurde	141
<b>5.2</b>	<b>Interpretation der Ergebnisse der Versuche zur sauren Extraktion von Klärschlammasche .....</b>	<b>142</b>
5.2.1	Abgleich qualitativer und quantitativer Befunde zur Makrokinetik	142
5.2.2	Einfluss des Auswertungsumfangs	143
5.2.3	Phaseneinteilung Asche-Säure-Reaktion	144

5.2.4	Metallverteilung auf Matrix und Körner	145
5.2.5	SMART-Extraction: Vorteilhafte Reaktionsbedingungen für Extraktion von Phosphor aus Klärschlammasche	146
<b>5.3</b>	<b>Interpretation der Ergebnisse der Kristallisationsversuche .....</b>	<b>148</b>
5.3.1	Einfluss von Verunreinigungen auf den Mineralphasenbestand	148
5.3.2	Metallinduzierte Morphologieveränderung	150
5.3.2.1	Aluminium, Eisen	151
5.3.2.2	Kupfer, Zink, Mangan	151
5.3.2.3	Widerspruch der Ergebnisse zu denen anderer Arbeiten	152
<b>5.4</b>	<b>Ursache der Bildung des kolloidalen Feststoff in den Klärschlammascheextrakten .....</b>	<b>153</b>
<b>5.5</b>	<b>Schlussfolgerungen für die Umsetzung der Mitverwertung .....</b>	<b>154</b>
5.5.1	Partikelgrößenabhängige Coating-Neigung und Phosphorextraktionskinetik	154
5.5.2	Verschiebung der metastabilen Zone durch fremdstoffinduzierte Veränderung der Calciumsulfatlöslichkeit sowie Viskositätserhöhung	154
5.5.3	Veränderung des Phasendiagramms durch gelöste Fremdstoffe	155
5.5.4	Bildung kolloidaler Silikophosphate	155
<b>5.6</b>	<b>Neuartiges verfahrenstechnisches Konzept für die Mitverwertung von Klärschlammasche .....</b>	<b>156</b>
5.6.1	Nachteile der Mitverwertung über die direkte Beimischung von Klärschlammasche zum Rohphosphat	156
5.6.2	Darstellung des verfahrenstechnischen Konzepts der Rückstromextraktion	156
5.6.3	Grobe Abschätzung realisierbarer Rohphosphatsubstitutionsgrade	158
<b>5.7</b>	<b>Zusammenfassung der Schlussfolgerungen zur Umsetzung der Mitverwertung.....</b>	<b>160</b>
<b>6</b>	<b>Fazit und Ausblick.....</b>	<b>162</b>
6.1	Zielerreichung.....	162
6.2	Kritische Methodenreflexion und Identifikation von weiterem Forschungsbedarf .....	163
6.2.1	Saure Extraktion von Klärschlammasche	163
6.2.2	Fremdstoffeinfluss klärschlammtypischer Metalle auf die Calciumsulfatkristallisation	164
6.3	Ausblick .....	165
<b>7</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>168</b>
7.1	Verzeichnisse .....	168
7.1.1	Literaturverzeichnis	168
7.1.2	Tabellenverzeichnis	183
7.1.3	Abbildungsverzeichnis	185
7.1.4	Formelzeichen- und Abkürzungsverzeichnis	190
7.2	Systematisierung von Phosphorrückgewinnungsverfahren .....	192
7.3	Phosphorrückgewinnungsverfahren nach Stoffströmen .....	195
7.4	Röntgendiffraktogramme von in der Arbeit untersuchten Aschen .....	196
7.5	Datentabellen zur Elementfreisetzung bei den Extraktionsversuchen und zu den Ergebnissen der Passungsprüfung auf Modelle für nichtkatalytische Fest-Flüssig-Reaktionen.....	197

# 1 Einleitung

## 1.1 Bedeutung und Nutzung von Phosphor

Phosphor ist für Pflanzen, Tiere und Menschen als Nährstoff essenziell und nicht substituierbar. Er ist in seiner elementaren Form reaktiv und liegt unter den oxidierenden Bedingungen der Atmosphäre fast ausschließlich in der Phosphatform ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) vor. Die Bedeutung von Phosphor für biologische Prozesse zeigt sich unter anderem in dessen Rolle als Knochenbestandteil oder in Form von Adenosintriphosphat, einem wichtigem Speicherstoff für den Energiestoffwechsel von Säugetieren. Die mengenmäßig bedeutendste anthropogene Nutzung des Elements ist die Herstellung von Mineraldüngern und Futtermittelzusätzen. Daneben entfallen etwa 6 % des Weltverbrauchs auf den industriellen Sektor (Abbildung 1) [1, 2]. Der einzige heute in relevantem Umfang genutzte Primärrohstoff für Phosphor ist Rohphosphat, ein bergmännisch abgebautes Erz, in dem das Element in der Mineralklasse der Apatite auftritt.

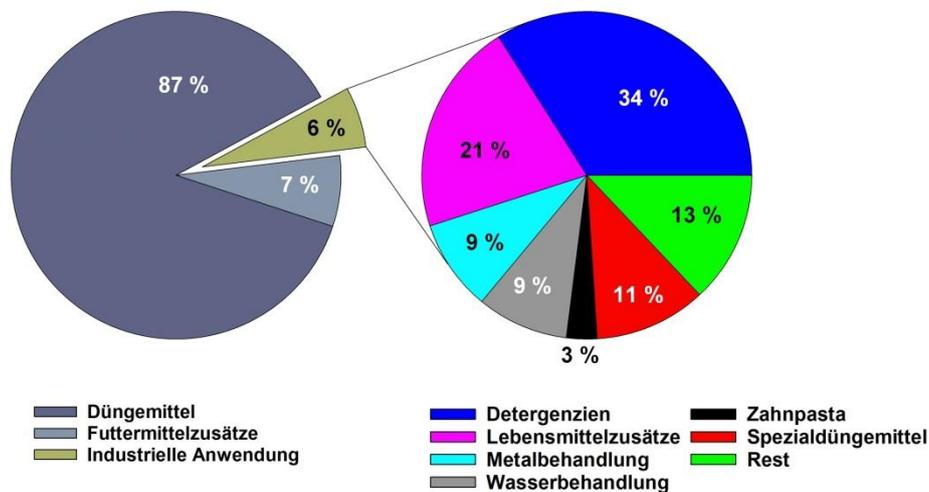


Abbildung 1 Weltweite Nutzung von Phosphor, Aufteilung nach Sektoren; eigene Darstellung nach [1, 2]

Die Verteilung des weltweiten Phosphorverbrauchs auf wichtige Anwendungsgebiete zeigt Abbildung 1. Mit 94 % gelangt der Großteil über Düngemittel oder mineralische Futtermittelzusätze in den Agrarsektor. Bei der industriellen Nutzung bilden die Herstellung von Detergenzien und Lebensmittelzusätzen die mengenmäßig wichtigsten Anwendungsfelder. Die Anteil-Verhältnisse der einzelnen Sektoren werden vom Entwicklungsstand der jeweils betrachteten Region beeinflusst. So liegt z. B. für Deutschland der Düngemittelanteil am Gesamtverbrauch nur bei rund 63 % statt des weltweit gültigen Werts von 87 %, während auf Futtermittelzusätze etwa 20 % statt 7 % entfallen [3]. Dies ist vermutlich auf den hohen Industrialisierungsgrad Deutschlands sowie die starke Verbreitung der Massentierhaltung zurückzuführen.

Abbildung 2 zeigt in vereinfachter Form die Wertschöpfungskette der Phosphatindustrie vom Rohstoff Rohphosphat zu den Produkten und Anwendungen. Es wird deutlich, dass viele Herstellungsrouten über das Zwischenprodukt Phosphorsäure verlaufen. Auch in Hinblick auf die verarbeiteten Rohphosphatmengen ist die Mineralsäure mit 90 % des Weltverbrauchs von herausragender Bedeutung für die Phosphorindustrie [4]. Nur etwa 2 % des weltweiten Phosphorbedarfs entfallen auf Produktionsprozesse, die elementaren bzw. „gelben“ Phosphor direkt für die Synthese von sogenannten  $\text{P}_4$ -Derivaten einsetzen [5]. Weitere ca. 8 % werden durch Mischung mit Schwefel- oder Phosphorsäure zum festen Dünger Superphosphat verarbeitet bzw. direkt ohne weitere Aufbereitung in der Landwirtschaft verwertet [4, 5].

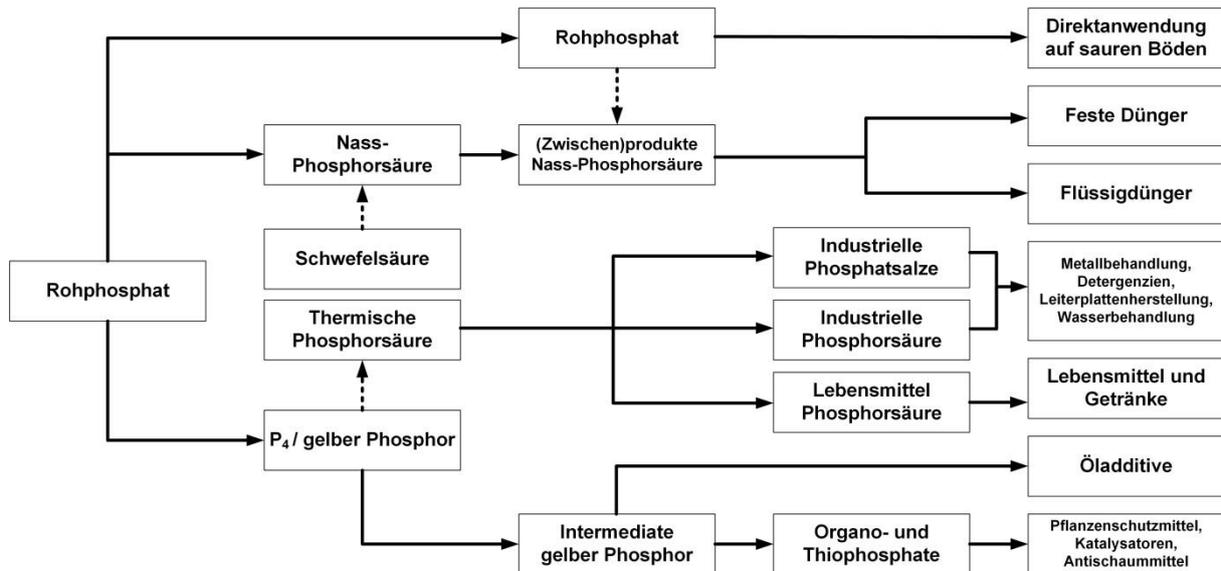


Abbildung 2 Vereinfachte Darstellung der Phosphor-Wertschöpfungskette mit ausgewählten Anwendungsgebieten; eigene Darstellung nach [2]

## 1.2 Motivation zur Phosphorrückgewinnung

Phosphor bzw. Rohphosphat ist eine endliche, nicht erneuerbare Ressource. In Verbindung mit der Bedeutung für die Nahrungsmittelbereitstellung ergibt sich daraus die Notwendigkeit eines nachhaltigen Umgangs mit dem Rohstoff [6 bis 8]. Eine wachsende Weltbevölkerung sowie ein steigender Lebensstandard in den Entwicklungsländern, der mit einer Änderung der Ernährungsgewohnheiten einhergeht, werden den zukünftigen Verbrauch der Ressource weiter steigern, verstärkt wird dies durch den weltweiten Trend zur vermehrten Nutzung biogener Energieträger [9, 10].

Bei der Einteilung von Rohstoffvorkommen beschreibt der Begriff „Reserven“ Vorkommen, die genau erfasst sind und die mit den heute zur Verfügung stehenden technischen Mitteln in wirtschaftlicher Art und Weise gefördert werden können. Mit einer statischen Reichweite der Reserven von derzeit über 350 Jahren ist auf absehbare Zeit nicht mit einer Verknappung von Rohphosphat bzw. Phosphor zu rechnen [6]. Die Datenqualität, auf der die Abschätzung vorhandener Reserven basiert, wird allerdings kontrovers diskutiert [11]. Zudem zeichnet sich bei der Qualität der verbliebenen Vorkommen ein abnehmender Trend ab, der in steigenden Förder- und Aufbereitungskosten resultiert. So ist z. B. im Zeitverlauf der letzten Jahre eine Abnahme der durchschnittlichen Phosphorgehalte der Erzkonzentrate zu verzeichnen [4], die begleitet wird durch steigende Abraum-Erz-Verhältnisse [12] sowie zunehmenden Aufbereitungsaufwand zu Phosphatkonzentraten, insbesondere durch Flotation [13]. Generell weisen Abbau und Aufbereitung des Rohstoffs einen hohen Flächen-, Wasser- und Energieverbrauch auf, was zu Umweltbelastungen in der Förderländern führt [14].

Ein weiteres häufig angeführtes Argument für die Notwendigkeit einer Phosphorrückgewinnung ist die Belastung von mineralischen Phosphordüngern mit Schadstoffen, insbesondere Cadmium [15 bis 23]. Vor allem sedimentäre Rohphosphate weisen hier relativ hohe Gehalte auf, die von den Düngemittelherstellungsprozessen nur unwesentlich reduziert werden [24]. Die mineralische Phosphordüngung ist neben der atmosphärischen Deposition als Folge der Nutzung fossiler Energieträger der mengenmäßig wichtigste Eintragungspfad für Cadmium in Ackerflächen [16, 19]. Neuere Untersuchungen zum Cadmiumhaushalt in landwirtschaftlich genutzten Böden der EU legen jedoch nahe, dass die Abfuhr durch Auswaschung und Erosion den Cadmiumeintrag in die Böden deutlich überschreitet und es somit auch bei Beibehaltung der derzeitigen Düngepraxis zu einer Abreicherung kommt [19]. Im Vergleich zu vielen Mineraldüngern weisen Stoffströme der kommunalen Abwasserreinigung, die im Zentrum der Diskussion zur Phosphorrückgewinnung stehen, geringe Cadmiumgehalte auf [25,

26]. Auch viele Rohphosphate magmatischen Ursprungs enthalten Cadmium lediglich in Spuren [18, 23, 27].

Ein aus europäischer bzw. deutscher Sicht wichtiges Argument für das Recycling ist die starke Importabhängigkeit sowie Konzentration von Reserven und Förderung in wenigen Ländern, die zum Teil in politisch instabilen Regionen liegen [9]. Dieses Versorgungsrisiko in Verbindung mit der Bedeutung von Phosphor für den landwirtschaftlichen und industriellen Sektor war der Grund für die Aufnahme von Rohphosphat bzw. elementarem Phosphor in die Liste der kritischen Rohstoffe durch die EU-Kommission in 2014 bzw. 2017 [28, 29]. Eine Beurteilung der Deutschen Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) sieht dagegen für die Versorgungssicherheit nur ein mäßiges Risiko. Auch die regionale Konzentration der Phosphatreserven sowie die unternehmerische Konzentration der Bergwerksförderung wird nur als mäßig eingestuft [7].

Zwischen den verschiedenen gesellschaftlichen Gruppen besteht Konsens, dass ein nachhaltiges Phosphormanagement aus zwei Säulen besteht: hohe Ressourceneffizienz bei der Phosphorverwendung und Kreislaufführung durch Rückgewinnung aus Reststoffen. Als Ansatzpunkt für Techniken zur Phosphorrückgewinnung werden insbesondere Stoffströme der kommunalen Abwasserreinigung wie z. B. Klärschlamm und Klärschlammasche diskutiert. Die bislang praktizierte Kreislaufführung von Phosphor durch die Ausbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftliche Flächen steht aus verschiedenen Gründen zunehmend in der Kritik und hat in Deutschland den letzten Jahren abgenommen [30]. Verschiedene gesetzliche Regelungen, die kürzlich auf den Weg gebracht wurden, wie beispielsweise die Novelle der Abfallklärschlammverordnung (AbfKlärV) werden aller Voraussicht nach in Zukunft die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung weiter einschränken.

### **1.3 Gegenstand bzw. Ziel Arbeit**

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, einen innovativen Ansatz zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche zu untersuchen. Dieser besteht darin, bei der konventionellen Phosphorsäureherstellung aus Rohphosphat phosphorhaltige Klärschlammasche als Teilsubstitut für das Erz zu verwenden. Das zugrundeliegende Prinzip der Mitverwertung abfallstämmiger Sekundärrohstoffe in Güterherstellungsprozessen ist wichtiger Bestandteil einer Kreislaufwirtschaft und wird in vielen Industriesektoren angewendet. Beispiele sind die Mitverwertung von Altpapier in der Papierherstellung oder die Teilsubstitution von Eisenerz durch Metallschrott bei der Stahlproduktion [31].

Die Mitverwertung von Aschen bei der Phosphorsäureherstellung bietet einige Vorteile gegenüber der Phosphorrückgewinnung mittels eigens für das Recycling entwickelter Verfahren. So entfällt die Notwendigkeit zur Neuerrichtung von Anlagen und zudem wird mit Phosphorsäure, anders als bei vielen bisher vorgeschlagenen Verfahren, ein Produkt erzeugt, für das bereits eine Nachfrage sowie etablierte Vertriebskanäle und Prozessrouten zur Weiterverarbeitung bestehen.

Folgende vereinfachte Abschätzung ermöglicht eine Einordnung des Potenzials zur Phosphorrückgewinnung über die Mitverwertung: Bei einer Beimischungsquote von 5 Ma.-% Klärschlammasche zum Rohphosphat könnte das gesamte jährliche Ascheaufkommen aus der Verbrennung kommunaler Klärschlämme in Deutschland (122.000 Mg Asche, 10.900 Mg P) in 3 Phosphorsäureanlagen mit durchschnittlicher Verarbeitungskapazität (220 Mg P/d) verwertet werden.

Das im Abschnitt 2.4.7.1 dargestellte Beispiel eines japanischen Phosphorsäureherstellers zeigt, dass eine Teilsubstitution von Rohphosphat bei der nasschemischen Phosphorsäureherstellung durch Klärschlammasche grundsätzlich möglich ist, wenn die Asche aus der Verbrennung von Klärschlamm stammt, der in Abwasserreinigungsanlagen mit ausschließlich biologischer Phosphorelimination erzeugt wurde [32]. Hier stellt sich die Frage, ob auch Rückstände aus der Verbrennung von Schlamm aus Kläranlagen mit chemischer Phosphorelimination mit dementsprechend höheren Metallgehalten für eine Mitverwertung geeignet sind und – wenn ja – wie hoch der maximale Substitutionsgrad ist,

der noch einen stabilen Anlagenbetrieb erlaubt. Hier ist insbesondere eine mögliche Beeinträchtigung der Gipsfiltration relevant.

Aus der übergeordneten Fragestellung zur Eignung von Aschen mit hohen Metallgehalten für die Mitverwertung und dem aus verfahrenstechnischer Sicht maximal umsetzbaren Substitutionsgrad ergeben sich für diese Arbeit zwei Leitfragen:

- Wie verhält sich Klärschlammasche unter Bedingungen, wie sie im Aufschlussreaktor einer industriellen Phosphorsäureanlage vorherrschen?
- Wie beeinflussen klärschlammaschentypische Metalle unter Bedingungen der industriellen Phosphorsäureherstellung den Vorgang der Calciumsulfatkristallisation bzw. die Filtrationseigenschaften des entstehenden Kristallisats?

### **1.3.1 Identifikation von Forschungsbedarf**

Ein Abgleich der aufgeworfenen Leitfragen mit dem in den Abschnitten 2.4.8 und 2.1.4 dargestellten Stand des Wissens zur sauren Extraktion von Klärschlammasche und dem Fremdstoffeinfluss auf die Calciumsulfatkristallisation bzw. -filtration ergibt Forschungsbedarf. Nachfolgend werden diese bisher nicht oder nur ungenügend beleuchteten Aspekte auf den beiden Feldern aufgezeigt. Die identifizierten Wissenslücken zu schließen ist relevant, da so zu einer möglichen Umsetzung des vielversprechenden Phosphorrückgewinnungsansatzes der Mitverwertung von Klärschlammasche bei der Phosphorsäureherstellung beigetragen wird.

#### **Saure Extraktion von Klärschlammasche**

Bei einer gemeinsamen Verwertung von Klärschlammasche und Rohphosphat ist der Verbrennungsrückstand denselben Reaktionsbedingungen ausgesetzt wie das Erz. Die bisher vorliegenden Erkenntnisse zur Reaktion von Klärschlammasche mit Phosphorsäure stammen aus Untersuchungen, bei denen Extraktionsbedingungen vorherrschten, die sich deutlich von denen des industriellen Verfahrens unterscheiden [33 bis 35]. So ist z. B. im Vergleich zu den Versuchsbedingungen der genannten Arbeiten die Säure im Industriereaktor drei- bis fünffach stärker konzentriert und auch die Temperatur ist mit ca. 75 °C statt 25 °C wesentlich höher.

Zudem wurden nach Kenntnis des Autors bisher mit dem Extraktionsmittel Phosphorsäure an Klärschlammasche keine systematischen Untersuchungen zum Einfluss einer Extraktionsparametervariation auf die Freisetzung von Phosphor und Metallen durchgeführt. Über eine Prüfung, ob sich die Reaktion von Säure mit Klärschlammaschen mit einem der gängigen Modelle für nichtkatalytische Fest-Flüssig-Reaktionen beschreiben lässt, ist ebenfalls nichts bekannt.

Ein weiterer bislang wenig untersuchter Aspekt ist das Extraktionsverhalten von Klärschlammaschen zu Beginn der Asche-Säure-Reaktion. Die bisherigen Betrachtungen zur Kinetik erstrecken sich auf relativ lange Reaktionszeiten von bis zu 27 Stunden [36]. In den bisher publizierten Untersuchungen erfolgte die früheste Bestimmung der Phosphorextraktion ca. 5 Min nach Reaktionsbeginn, obwohl die Mehrzahl der Ergebnisse nahelegt, dass ein wesentlicher Teil des Gesamtumsatzes kurz nach dem Asche-Säure-Kontakt erfolgt (siehe hierzu Abschnitt 2.4.8.6).

#### **Wirkung klärschlammtypischer Metalle auf die Calciumsulfatkristallisation**

Der Literaturüberblick in Abschnitt 2.1.4 zeigt, dass der Einfluss rohphosphattypischer Verunreinigungen auf die Calciumsulfatkristallisation unter Bedingungen der Phosphorsäureherstellung gut untersucht ist. Hinsichtlich untersuchter Fremdstoffkonzentrationen orientieren sich die Arbeiten an Werten, wie sie für die Verarbeitung von Rohphosphaten typisch sind. Die Mitverwertung von Klärschlammaschen wird jedoch vermutlich einen Metalleintrag in den Prozess nach sich ziehen, der sich in Art und Umfang von dem des konventionellen Rohstoffs unterscheidet. Die Metalle Aluminium, Eisen und Magnesium kommen auch in Rohphosphat in relevanten Mengen vor, bedingt durch die im Vergleich zum Phosphaterz wesentlich höheren Gehalte in den Aschen (Abbildung 47, [23, 26]) ist

durch die Mitverwertung von entsprechend höheren Konzentrationen im Kristallisationsreaktor auszugehen. Klärschlammasche enthält daneben noch relevante Mengen an Kupfer, Zink und Mangan, die in Rohphosphat nur in sehr geringen Mengen vorkommen und deren Fremdstoffwirkung auf den Kristallisationsprozess von Calciumsulfat bei der Phosphorsäureherstellung bisher allenfalls am Rand untersucht wurde.

### **1.3.2 Formulierung von Forschungsfragen**

Aus Leitfragen und Forschungsbedarf lassen sich folgende konkrete Forschungsfragen formulieren, die im Rahmen dieser Arbeit beantwortet werden sollen:

- Wie gestaltet sich die Phosphor- und Metallfreisetzung aus Klärschlammasche unter Bedingungen, wie sie im Aufschlussreaktor einer Phosphorsäureanlage vorherrschen?
- Welchen Einfluss haben die Reaktionsparameter Säureart, -konzentration, -temperatur und Aschenpartikelgröße auf die Elementfreisetzung?
- Wie ist die zeitliche Veränderung von Partikelgröße und -masse der Asche während des Extraktionsvorgangs?
- Wie verändern sich die Zusammensetzung, die Elementverteilung und der Phasenbestand der Aschepartikel während des Extraktionsvorgangs?
- Lässt sich die Freisetzung von Phosphor und Metallen aus Klärschlammasche bei der sauren Extraktion mit einem der gängigen Modelle für nichtkatalytische Fest-Flüssig-Reaktionen beschreiben?
- Wie gestaltet sich die Freisetzungskinetik von Phosphor und Metallen innerhalb der ersten 5 min nach Asche-Säure-Kontakt?
- Wie wirkt sich die Anwesenheit der klärschlammtypischen Metalle Aluminium, Eisen, Magnesium, Kupfer, Zink und Mangan auf die Löslichkeit von Calciumsulfat in Phosphorsäure sowie die Viskosität der Lösung aus?
- Wie beeinflussen die genannten metallischen Verunreinigungen bei der Calciumsulfatkristallisation in Phosphorsäure unter simulierten Industriebedingungen die Kristallwachstumsrate, die Kristallform, den Kristallphasenbestand und den Übersättigungsgrad der Mutterlauge?
- Lässt sich das Verhalten von Klärschlammascheextrakten in Bezug auf Säureeigenschaften (Löslichkeit, Viskosität) und Beeinflussung der Calciumsulfatkristallisation mit synthetischen Modelllösungen beschreiben?
- Welcher Einfluss ergibt sich auf die Filtrationseigenschaften durch die fremdstoffinduzierte Veränderung der Kristalleigenschaften und die Anwesenheit von säureunlöslichen Ascherückständen in der Gips-Phosphorsäure-Suspension?

## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Theoretische Grundlagen

#### 2.1.1 Nichtkatalytische Fest-Flüssig-Reaktionen

Bei der Reaktion von Klärschlammmasche bzw. Rohphosphat mit Säure handelt es sich aus Sicht der chemischen Reaktionstechnik um eine nichtkatalytische Fest-Flüssig-Reaktion. Nachfolgend werden mit dem „Modell des schrumpfenden Feststoffkerns“ bzw. dem „Modell des schrumpfenden Partikels“ zwei wichtige idealisierte Modelle für die Beschreibung dieser Reaktionsart dargestellt. Da sich im deutschen Sprachraum die englischen Modell-Bezeichnungen „Shrinking Core Model“ bzw. „Shrinking Particle Model“ durchgesetzt haben, werden diese auch in dieser Arbeit verwendet. Die beiden Modelle können einen praktischen Nutzen für technische Prozesse haben, indem mittels mathematischer Methoden aus den Modellen verschiedene Zeitabhängigkeiten des Umsatzes abgeleitet werden. Ein Vergleich der theoretischen Umsatzverläufe mit experimentell erhobenen Daten ermöglicht, die Passung eines Modells auf die im Versuch beobachtete Reaktion zu prüfen und so deren geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt zu identifizieren. Die Erkenntnis, dass eine Reaktion nach den Gesetzmäßigkeiten eines Modells abläuft oder ein bestimmter Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend ist, kann z. B. für die Auslegung von Reaktoren oder die Prozessführung von Nutzen sein.

##### 2.1.1.1 Heterogene Reaktionen

Bei heterogenen Reaktionen liegen die Reaktionspartner nicht in derselben Phase vor, daher kann eine chemische Reaktion nur an der Phasengrenzfläche stattfinden bzw. wenn einer der Reaktionspartner in die Phase des anderen wechselt. Daraus folgt, dass bei heterogenen Reaktionen der eigentlichen chemischen Reaktion verschiedene Stofftransportvorgänge vor- und nachgelagert sind, die für den An- bzw. Abtransport der Edukte bzw. Produkte an bzw. vom Ort des Reaktionsgeschehens sorgen. Für den Spezialfall der Reaktion eines porösen Feststoffs mit einem Fluid ergeben sich folgende, nacheinander ablaufende Vorgänge [37, 38]:

- 1) Diffusion des Edukts durch den stagnanten Fluidfilm zur Partikeloberfläche (Filmdiffusion)
- 2) Diffusion des Edukts in den Poren des Feststoffs (Porendiffusion)
- 3) Adsorption an der Partikeloberfläche
- 4) Chemische Reaktion
- 5) Desorption des Produkts
- 6) Porendiffusion des Produkts zur Partikeloberfläche
- 7) Filmdiffusion des Produkts von der Partikeloberfläche in den Reaktionsraum

Die Reaktionsgeschwindigkeit des heterogenen Systems wird dabei bestimmt von der Kinetik der chemischen Reaktion (Mikrokinetik) sowie den einzelnen Transportvorgängen. Die Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten, die sich aus dem Zusammenwirken von Mikrokinetik und Stoff- bzw. Wärmetransport ergeben, werden als Makrokinetik bezeichnet. Da diffusive Stofftransportvorgänge in stagnanten Fluidfilmen oder im Inneren von Feststoffen meist deutlich langsamer verlaufen als chemische Reaktionen, haben sie häufig einen wesentlichen Einfluss auf die Makrokinetik. Die sequenzielle Abfolge bedingt, dass wenn einer der Teilschritte deutlich langsamer verläuft als die anderen, seine Geschwindigkeit dominierend wird für die Kinetik des Gesamtsystems [38].

Neben den hier betrachteten nichtkatalytischen Reaktionen von Fluiden mit Feststoffen sind weitere wichtige Reaktionstypen heterogen katalysierter Gas- und Flüssigreaktionen [37, 38].

### 2.1.1.2 Shrinking Core Model

Das Modell wurde ursprünglich für Gas-Feststoff-Reaktionen entwickelt. Die Verbrennung von Kohle in Sauerstoffatmosphäre ist ein häufig angeführtes Beispiel für einen Vorgang, der sich gut mit dem Modell beschreiben lässt. Es wird im Weiteren in Anlehnung an die Darstellung von Levenspiel erläutert [37].

Gemäß Modell kommt es zu Beginn des Reaktionsgeschehens nur an der Partikeloberfläche zur Reaktion, wobei sich eine poröse Schicht aus abgereagiertem Inertmaterial ausbildet, das denselben Raum einnimmt wie der zuvor umgesetzte Stoff. Im Reaktionsverlauf, bei dem die Partikelgröße konstant bleibt, wandert die Reaktionszone weiter in das Partikelinnere bzw. es bildet sich ein schrumpfender Kern aus nicht umgesetztem Feststoff (Abbildung 3).

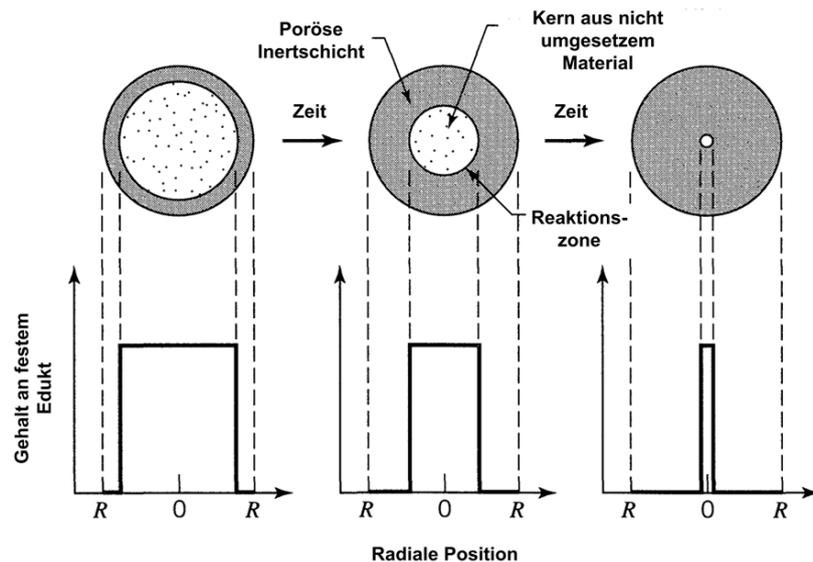


Abbildung 3 Schematische Darstellung der zeitlichen Veränderung eines Partikels der gemäß des Shrinking Core Model reagiert; [37] verändert.

Die Makrokinetik im Shrinking Core Model kann limitiert sein durch die Filmdiffusion, die Diffusion in der porösen Inertschicht und die chemische Reaktion am schrumpfenden Kern. Abbildung 4 stellt für die drei Fälle den jeweiligen Konzentrationsverlauf des gelösten Edukts dar. Der dominierende Teilschritt kann während des Reaktionsverlaufs wechseln, da sich die Dicke der Inertschicht und die Oberfläche des Kerns stetig verändern und es so zu einer Änderung der zu überwindenden Widerstände kommt. Zumeist ist der Geschwindigkeitsunterschied der Prozesse jedoch so ausgeprägt, dass der langsamste während des gesamten Reaktionsverlaufs deutlich dominiert [39].

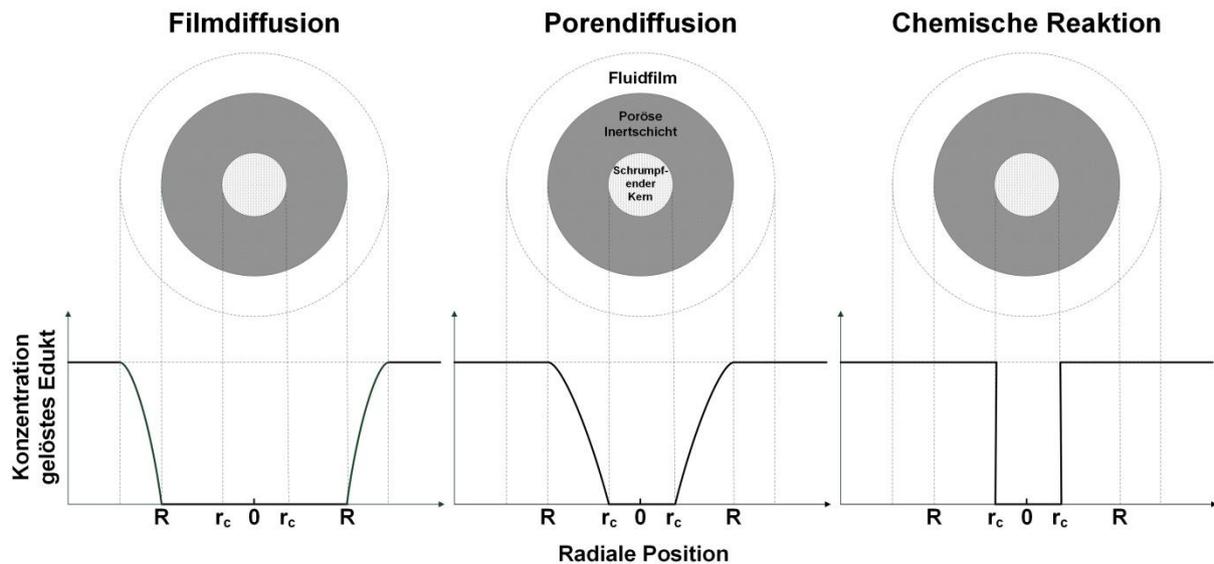


Abbildung 4 Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufs des fluiden Edukts über den Durchmesser von Fluidfilm und Partikel im Shrinking Core Model bei verschiedenen Limitierungen der Makrokinetik; eigene Darstellung nach [37]

### 2.1.1.3 Shrinking Particle Model

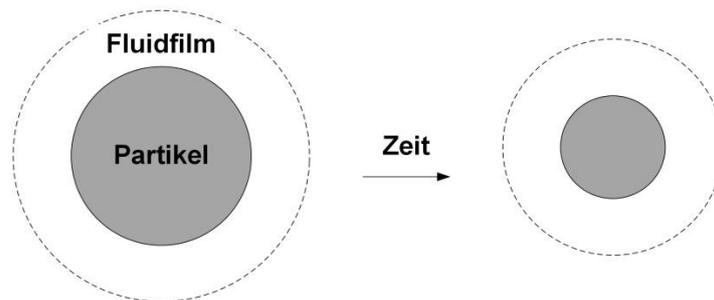


Abbildung 5 Schematische Darstellung des Shrinking Particle Model; eigene Darstellung

Im Unterschied zum Shrinking Core Model kommt es beim Shrinking Particle Model nicht zur Ausbildung einer porösen Inertschicht, sondern der Partikel wird kontinuierlich zu einem Fluid bzw. einem instabilen Feststoff umgesetzt, der in Bruchstücken abgeschert wird (Abbildung 5). Dies bedingt, dass der Partikel sich während des Reaktionsgeschehens stetig verkleinert und sich schließlich auflöst. Die Gesamtreaktion kann limitiert sein durch die Filmdiffusion und die chemische Reaktion an der Partikeloberfläche. Im Fall einer Kontrolle durch die chemische Reaktion gleicht der Konzentrationsverlauf des Edukts über den Film- und Partikeldurchmesser dem des in Abbildung 4 dargestellten Shrinking Core Model.

### 2.1.1.4 Zeitabhängigkeit des Umsatzes beim Shrinking Core Model und Shrinking Particle Model

Ausgehend von den idealisierten Annahmen der Modelle (kugelförmige Partikel, konstante Partikelgröße während des Reaktionsverlaufs beim Shrinking Core Model) lassen sich mit mathematischen Methoden Zeitabhängigkeiten des Umsatzgrades herleiten, die sich für verschiedene Arten von Limitierungen unterscheiden. Eine Übersicht der formelmäßigen Zusammenhänge für die beiden vorgestellten Modelle, deren genaue Herleitung z. B. bei Levenspiel erläutert wird [37], findet sich in Tabelle 1. Abbildung 6 zeigt die Umsatzverläufe beim Shrinking Core Model grafisch.

Mit Hilfe der in Tabelle 1 dargestellten Formeln lassen sich experimentelle Messdaten zur Elementfreisetzung aus einem Feststoffs auf Passung mit dem jeweiligen Modell bzw. geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Makrokinetik prüfen. Hierzu werden die zu verschiedenen Zeitpunkten gemessenen Umsatzgrade in die entsprechenden Formeln eingesetzt und die Resultate in einem Diagramm über die Zeit aufgetragen. Das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgerade durch die sich ergebende Punktschar ist ein Maß für die Übereinstimmung zwischen Modellvorhersagen und Reaktionsgeschehen. Die dargestellte Methode kam in dieser Arbeit zum Einsatz, um zu prüfen, ob sich die Phosphor- und Metallfreisetzung bei der sauren Extraktion von Klärschlammasche mit dem Shrinking Core Model bzw. Shrinking Particle Model beschreiben lässt.

Tabelle 1 Übersicht der verschiedenen Zeitabhängigkeiten des Umsatzgrades beim Shrinking Core Model in Abhängigkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritts der Makrokinetik

Geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt	Zeitabhängigkeit des Umsatzgrades	
	Shrinking Core Model	Shrinking Particle-Modell
Filmdiffusion (F)	$\frac{t}{t_0} = X$	$\frac{t}{t_0} = 1 - (1 - X)^{\frac{2}{3}}$
Porendiffusion (P)	$\frac{t}{t_0} = 1 + 2(1 - X) - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}}$	-
Chemische Reaktion (R)	$\frac{t}{t_0} = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}$	$\frac{t}{t_0} = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}$

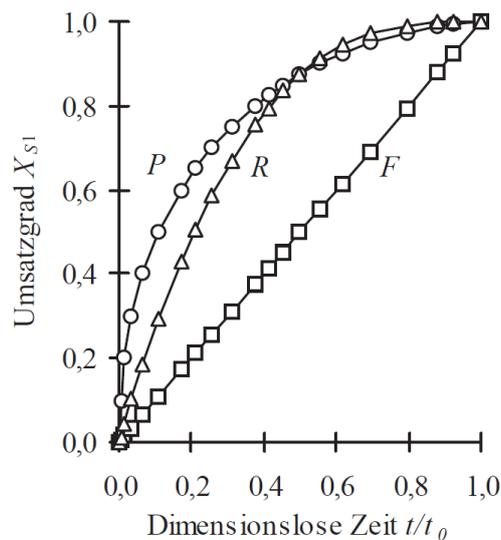


Abbildung 6 Abhängigkeit des Umsatzgrades von der Zeit beim Shrinking Core Model für eine Limitierung durch Filmdiffusion (F), Porendiffusion (P) und chemische Reaktion (R); [39]

### 2.1.2 Grundbegriffe der Lösungskristallisation

Die nachfolgenden Ausführungen vermitteln diejenigen Grundlagen zum Themenfeld Kristallisation, die für ein Verständnis und die Bewertung der in dieser Arbeit durchgeführten Kristallisationsexperimente notwendig sind. Für weitergehende Ausführungen zum Thema wird auf die Fachliteratur verwiesen (z. B. [40 bis 42]).

Nach der Definition von Grundbegriffen fokussieren sich die Ausführungen auf die Wirkmechanismen von Fremdstoffen, insbesondere Metallen, auf den Kristallisationsprozess und die Eigenschaften des Kristallisats. Da in dieser Arbeit die Calciumsulfatkrystallisation in wässrigen Phosphorsäurelösungen im Mittelpunkt steht, werden die dargestellten theoretischen Konzepte anhand dieses Stoffsystems erläutert.

### 2.1.2.1 Kristall und Kristallstruktur

Ein Kristall ist ein Feststoff, in dem die Atome in alle drei Raumrichtungen in einer regelmäßigen, sich wiederholenden Struktur angeordnet sind. Die Lage der Atome kann durch Punktgitter beschrieben werden, in dem jeder Punkt von identisch angeordneten Atomen umgeben ist. Punktgitter können durch ihre kleinste Einheit, die Einheitszelle, spezifiziert werden, welche wiederum durch die Längen bzw. Winkel  $a$ ,  $b$  und  $c$  bzw.  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  eindeutig charakterisiert ist (Abbildung 7). Durch Parameterkombination von Seitenlängen und Winkeln werden sieben unterschiedliche Hauptkristallsysteme definiert: kubisch, tetragonal, orthorhombisch, rhombohedral, hexagonal, monoklin und triklin. Calciumsulfat weist ein monoklines Kristallsystem auf, für welches gilt:  $a \neq b \neq c$  und  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ . Die Einheitszelle hat Einfluss auf das äußere Erscheinungsbild eines Kristalls und dient zudem als Basis zur eindeutigen Beschreibung von Kristallflächen.

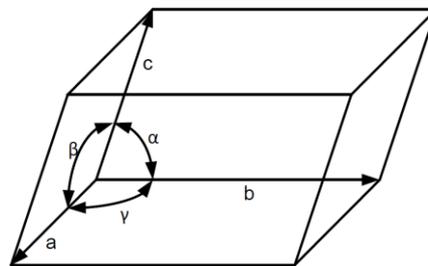


Abbildung 7 Einheitszelle des Punktgitters eines Kristalls; [42]

### 2.1.2.2 Löslichkeit

Bei gegebener Temperatur existiert für ein Feststoff-Lösungsmittel-Paar eine Feststoffmasse, die sich maximal in einer bestimmten Lösungsmittelmasse löst. Die so gebildete Lösung befindet sich im Gleichgewicht und wird als gesättigt bezeichnet. Löslichkeit ist die auf die Lösungsmittelmasse bezogene Feststoffmasse, die bei gegebener Temperatur für die Bildung einer gesättigten Lösung notwendig ist. Die Löslichkeit von Ionenverbindungen kann als Produkt der jeweiligen Einzelionenkonzentrationen in der gesättigten Lösung angegeben werden und wird als Löslichkeitsprodukt bezeichnet.

### 2.1.2.3 Übersättigung

Übersättigung ist die treibende Kraft der Kristallisation. Der Übersättigungsgrad hat unter anderem wesentlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit mit der der Vorgang abläuft und kann auch die Form der entstehenden Kristalle beeinflussen. Eine übersättigte Lösung liegt vor, wenn die gelöste Feststoffmasse die Löslichkeit der Lösung übersteigt. Ausgehend von einer gesättigten Lösung kann dieser Zustand z. B. durch Kühlen der Lösung oder Verdampfen von Lösungsmittel herbeigeführt werden. Übersättigte Lösungen können bei moderaten Übersättigungsgraden für eine gewisse Zeit klar bleiben und werden in diesem Zustand als metastabil bezeichnet. Im Fall stark übersättigter Zustände kommt es dagegen unmittelbar zur Kristallisation bzw. Keimbildung. Jedoch kehren auch lediglich geringfügig übersättigte Lösungen in den Gleichgewichtszustand zurück.

Die Quantifizierung des Ausmaßes der Übersättigung einer Lösung erfolgt in dieser Arbeit in einer für die meisten praktischen Anwendungen ausreichenden vereinfachten Form als einheitenloser Quotient  $S$  aus vorliegender Feststoffkonzentration und Löslichkeit (Formel (2-1)). Detaillierte Betrachtungen zum Übersättigungsgrad beziehen auch die chemischen Potenziale und die Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Spezies mit ein [42].

$$S = \frac{c}{c^*} \quad (2-1)$$

### 2.1.2.4 Polymorphie und Phasendiagramm

Kristalle können je nach äußeren Bedingungen (Druck, Temperatur) unterschiedliche thermodynamisch stabile Kristallstrukturen aufweisen. Das Vorliegen einer chemischen Verbindung in unterschiedlichen Kristallstrukturen bzw. Kristallphasen wird als Polymorphie bezeichnet.

Für Calciumsulfat existieren drei unterschiedliche Hauptphasen: Dihydrat, Hemihydrat und Anhydrit. Sie unterscheiden sich durch die Anzahl der in das Kristallgitter eingelagerten Wassermoleküle (Tabelle 2 und Abbildung 8).

Tabelle 2 Calciumsulfat-Kristallphasen; [43]

Bezeichnung	Formel	Wassergehalt/%
Calciumsulfat-Dihydrat	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	20,9
Calciumsulfat-Hemihydrat	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	6,2
Calciumsulfat-Anhydrit	$\text{CaSO}_4$	0

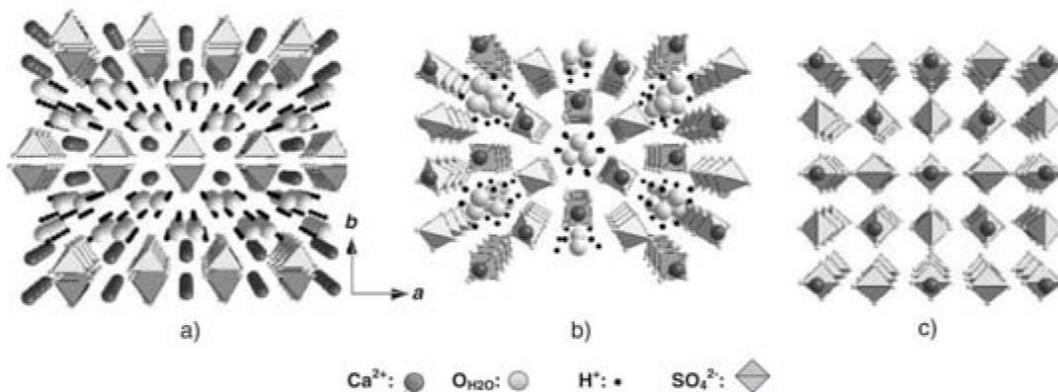


Abbildung 8 Kristallstruktur von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (a)  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  (b) und  $\text{CaSO}_4$  (c); [44]

Die monokline Kristallstruktur von Calciumsulfat ist gekennzeichnet durch lange Ketten, die abwechselnd aus Calcium-Ionen und Sulfat-Tetraedern bestehen. Zwischen die Ketten lagert sich je nach Polymorph eine unterschiedliche Anzahl an Wassermolekülen ein (Abbildung 8). Abbildung 9 zeigt REM-Aufnahmen der drei Calciumsulfat-Polymorphe.

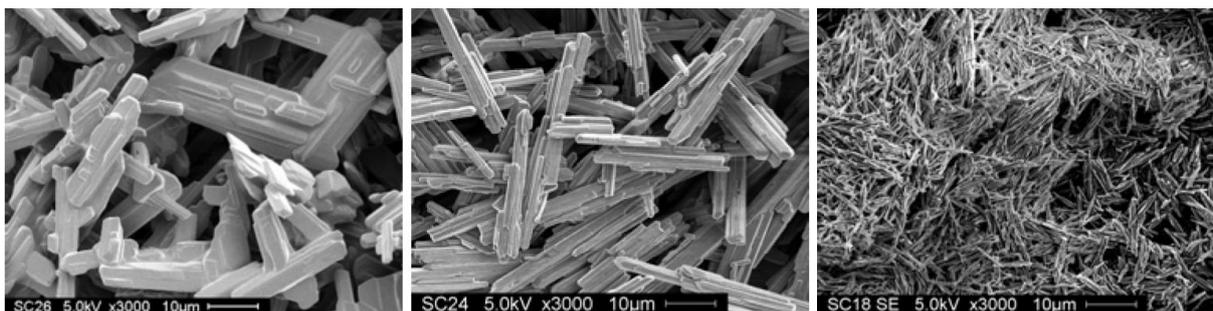


Abbildung 9 REM-Aufnahmen von in Salzsäure erzeugten Calciumsulfat-Dihydrat, -Hemihydrat und -Anhydrit (von links nach rechts); [45]

Bei einem gegebenen Set aus Umgebungsbedingungen ist stets nur ein Polymorph stabil. Kommt es zu einer Änderung der Bedingungen in dem Ausmaß, dass eine andere Phase stabil ist, erfolgt eine Phasentransformation. Im Kontext der industriellen Phosphorsäureherstellung ist der Phasenbestand von Calciumsulfat in Phosphorsäure in Abhängigkeit von Phosphorkonzentration und Temperatur von besonderer Bedeutung. Abbildung 21 in Abschnitt 2.2.5 zeigt das entsprechende Phasendiagramm mit vier Bereichen in denen jeweils Calciumsulfat-Dihydrat, -Hemihydrat oder -Anhydrit die (meta)stabile Phase ist. Die Transformation von der jeweils metastabilen in die stabile Mineralphase

verläuft langsam und spielt daher bei der industriellen Phosphorsäureherstellung keine Rolle, weshalb sie hier nicht näher betrachtet wird.

#### **2.1.2.5 Keimbildung**

Grundsätzlich vollzieht sich Kristallisation aus klaren Lösungen in den zwei aufeinanderfolgenden Phasen Keimbildung und Kristallwachstum. Keimbildung ist das Entstehen eines kleinen, zum Teil nur einige Wachstumseinheiten großen Clusters, das anschließend zu einem Kristall heranwächst. Keimbildung aus klaren Lösungen wird als primäre Keimbildung bezeichnet, sind dagegen bereits Kristalle in der Lösung vorhanden, handelt es sich um sekundäre Keimbildung. Einer von mehreren möglichen Mechanismen der sekundären Keimbildung ist Kristallabrieb aufgrund von Kollisionen mit anderen Kristallen oder Reaktoreinbauten. Das Verhältnis aus Keimbildung und Wachstum während der Kristallisation bestimmt die Partikelgröße bzw. Größenverteilung des entstehenden Partikelkollektivs und ist daher in technischen Kristallisationsprozessen ein genau überwachter Parameter. Großen Einfluss auf den Keimbildungsprozess hat der Übersättigungsgrad der Lösung; aber auch andere Faktoren, wie etwa die Anwesenheit von Fremdstoffen, können z. B. durch die Beeinflussung von Oberflächenenergien die Keimbildung begünstigen oder unterdrücken [42].

#### **2.1.2.6 Kristallwachstum**

Kristallwachstum in Lösungen kann als Prozess aus 3 aufeinanderfolgenden Schritten aufgefasst werden:

- 1) Herantransport des gelösten Feststoffatoms bzw. Moleküls (Wachstumseinheit) an die Kristalloberfläche über Diffusion
- 2) Einbau der Wachstumseinheit in das Kristallgitter nach Oberflächendiffusion auf der Kristallfläche
- 3) Freiwerden von Kristallisationswärme und deren Abtransport in das Bulk der Lösung

Der langsamste der Teilschritte ist geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtprozess. Befinden sich Fremdstoffe in der Lösung bzw. Mutterlauge, kann es durch Fremdstoffadsorption an der Kristallfläche zur Behinderung des Wachstumsvorgangs kommen. Die Messung von Kristallwachstum kann unter anderem über Erfassen der Massenzunahme oder die Größenveränderung erfolgen. Es ist zudem bekannt, dass unterschiedliche Kristallflächen eines Kristalls mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten wachsen können.

### **2.1.3 Kristallisation in fremdstoffhaltigen Lösungen**

#### **2.1.3.1 Einfluss von Fremdstoffen auf die Löslichkeit**

In den meisten Fällen erhöht die Anwesenheit von Fremdstoffen in geringen Konzentrationen durch Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel sowie Komplexbildung die Löslichkeit von Stoffen. Zumeist verkehrt sich der Effekt bei Überschreiten einer Fremdstoffgrenzkonzentration ins Gegenteil [42, 46].

Handelt es sich sowohl beim Fremdstoff als auch beim zu lösenden Stoff um eine Ionenverbindung, kann, für den Fall, dass beide Stoffe ein gemeinsames Ion aufweisen, eine weitere als „Gemeinsamer Ionen Effekt“ bezeichnete löslichkeitssenkende Fremdstoffwirkung auftreten. Sie beruht darauf, dass aufgrund des fremdstoffbedingt bereits in der Lösung vorhandenen gemeinsamen Ions das Löslichkeitsprodukt des zu lösenden Stoffs eher erreicht wird als in der fremdstofffreien Lösung, was sich in einer insgesamt reduzierten Löslichkeit des Stoffs auswirkt [42, 46].

#### **2.1.3.2 Einfluss auf Wachstumsrate und Kristallhabitus**

Die Anwesenheit von gelösten Fremdstoffen während des Kristallisationsvorgangs kann die Kristallwachstumsrate oder den Kristallhabitus verändern. Kristalle mit gleichem Kristallsystem können je nach Umgebungsbedingungen in denen sie entstanden sind, einen völlig unterschiedlichen Habitus aufweisen, wie Abbildung 10 am Beispiel von Calciumsulfat zeigt.

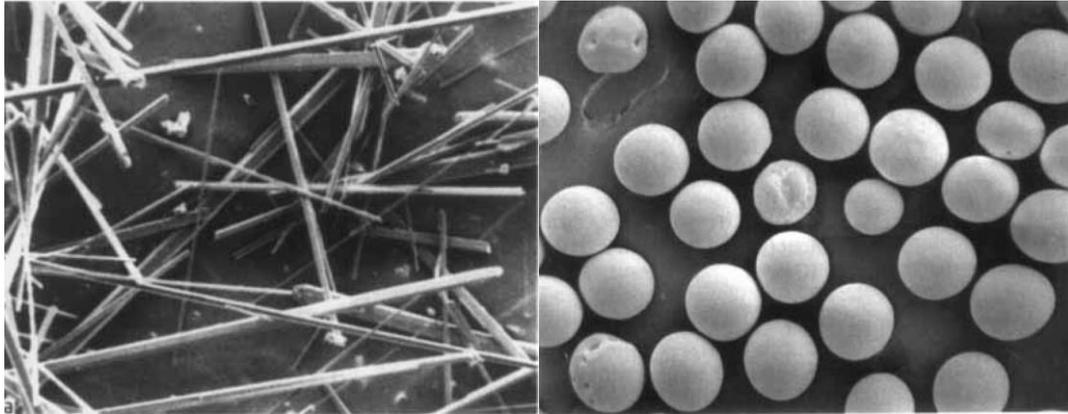


Abbildung 10 Unterschiedlicher Kristallhabitus von Calciumsulfat-Dihydrat, das in reiner Lösung (links) und in Anwesenheit von 50 ppm Polyacrylat (rechts) kristallisiert wurde; [47]

### 2.1.3.3 Kinetischer Effekt

Der Effekt auf den Kristallhabitus kann erklärt werden mit kristallflächenspezifischer Adsorption von Fremdstoffen, welche die Geschwindigkeit des jeweiligen Kristallflächenwachstums beeinflusst und daher als „kinetisch“ bezeichnet wird. Da in Abhängigkeit der Kristallstruktur an verschiedenen Kristallflächen unterschiedliche Atome oder Moleküle nach außen weisen, unterscheiden sie sich auch hinsichtlich ihrer Eigenschaften wie z. B. elektrostatische Ladungsdichte, was wiederum eine mögliche Adsorption von Fremdstoffen an die jeweiligen Flächen beeinflusst. Dies kann dazu führen, dass Fremdstoffe bevorzugt an bestimmte Kristallflächen adsorbieren und so deren Wachstumsrate verändern, während die anderen Flächen des Kristalls mit unveränderter Geschwindigkeit weiterwachsen. Dass eine Verhältnisverschiebung von Kristallflächenwachstumsraten Auswirkungen auf die Kristallform hat, zeigt schematisch Abbildung 11. Die dargestellten Körper hatten ursprünglich dieselbe Ausgangsform, der Unterschied im Endzustand ergibt sich aus den verschiedenen Verhältnissen der Wachstumsraten der A- bzw. B-Flächen.

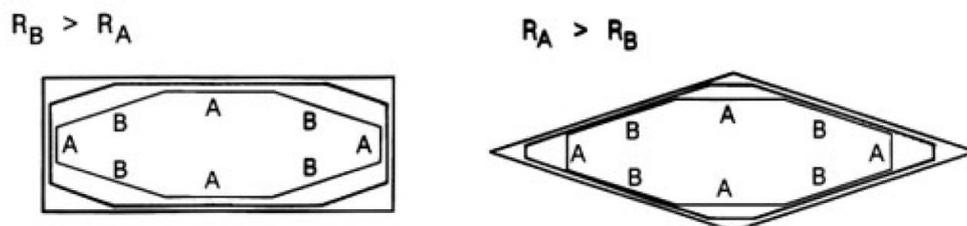


Abbildung 11 Schematische Darstellung der Änderung der Kristallmorphologie aufgrund unterschiedlicher Verhältnisse der kristallflächenspezifischen Wachstumsraten; [48]

### 2.1.3.4 Thermodynamischer Effekt

Dass der Übersättigungsgrad neben Auswirkungen auf das Kristallwachstum auch Einfluss auf den Kristallhabitus haben kann, wurde in Abschnitt 2.1.2.3 dargestellt. Gelöste Fremdstoffe können die Löslichkeit eines Stoffes verändern (Abschnitt 2.1.3.1), was unter sonst gleichen Bedingungen im Vergleich zum fremdstofffreien System den Übersättigungsgrad ändert. Neben dem direkt wirkenden kinetischen Effekt der kristallflächenspezifischen Fremdstoffadsorption können Fremdstoffe in Kristallisationsvorgängen also auch einen indirekt wirkenden Effekt über die Veränderung der thermodynamischen Eigenschaften des Lösungsmittels entfalten („thermodynamischer Effekt“). Da sich Wachstumsrate und Übersättigung gegenseitig beeinflussen, ist es in der Praxis meist nicht möglich, das Ausmaß der Einzeleffekte klar voneinander abzugrenzen (Abbildung 12).

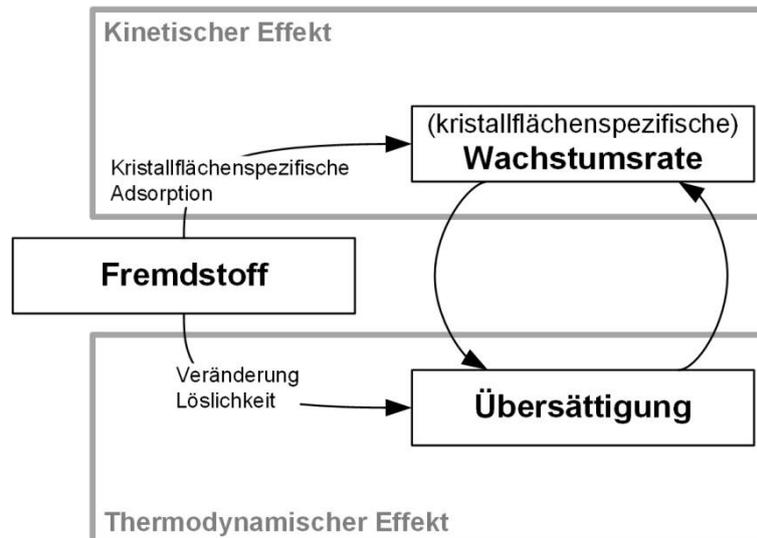


Abbildung 12 Schematische Darstellung von kinetischem und thermodynamischem Fremdstoffeffekt auf die Kristallisation und der sich ergebenden Wechselwirkungen; eigene Darstellung

### 2.1.3.5 pH-Wert-Abhängigkeit der Fremdstoffwirkung von Metallen

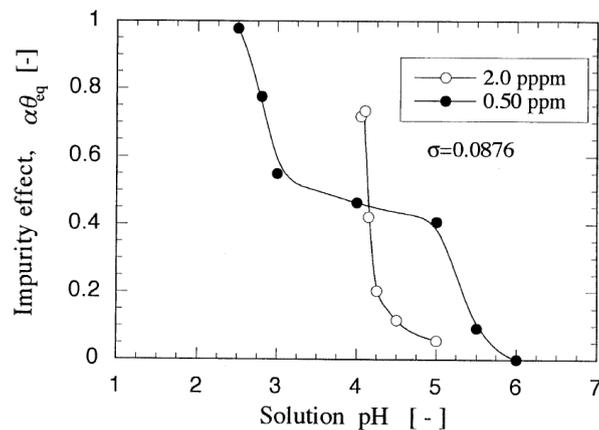


Abbildung 13 pH-Wert-Abhängigkeit der Fremdstoffwirkung von  $Fe^{3+}$  auf die Kaliumsulfatkristallisation; [49]

In Untersuchungen zum Fremdstoffeinfluss auf Kristallisationsvorgänge zeigt sich zum Teil eine starke pH-Wert-Abhängigkeit [49, 50], wie in Abbildung 13 am Beispiel der Wirkung von  $Fe^{3+}$  auf die Kaliumsulfatkristallisation zu erkennen ist. Eine Erklärung ist, dass Metalle in Lösungen in der Regel mit Lösungsmittelmolekülen Komplexe bilden (Abbildung 14 links), die als Brönsted-Säuren bzw. Protonendonator fungieren können und daher in verschiedenen Protolysestufen mit unterschiedlichen Ladungen vorliegen. Da die Protolysestufe vom pH-Wert der Lösung abhängt, bestimmt er die Form, in der das Metallion in der Lösung hauptsächlich vorliegt (Abbildung 14 rechts). Dass unterschiedlich geladene Komplexe eine unterschiedliche Affinität zur Adsorption an bestimmte Kristallflächen aufweisen können, erklärt die pH-Wert-Abhängigkeit der Fremdstoffwirkung.

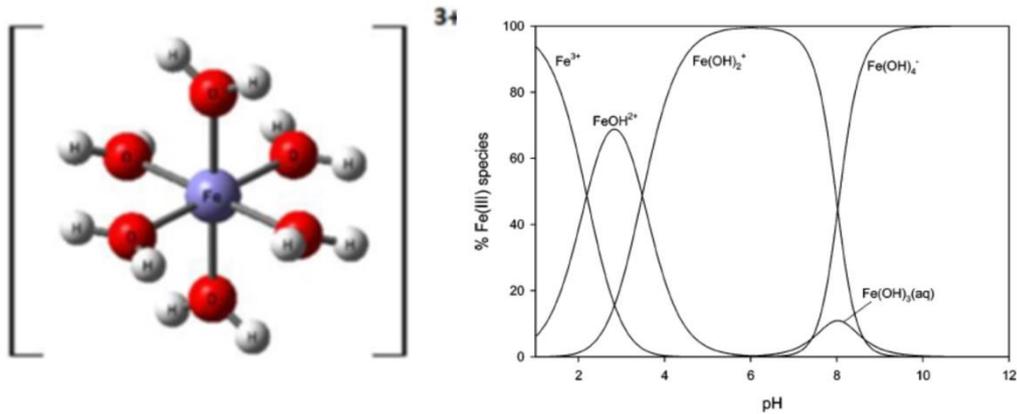


Abbildung 14 links: Schematische Darstellung eines Hexa-Aqua-Eisenkomplexes [51]  
rechts: pH-Wert-Abhängigkeit der Ionenspezies für Fe<sup>3+</sup> in wässrigen Lösungen; [52]

#### 2.1.4 Fremdstoffeinfluss auf die Calciumsulfatkristallisation mit Fokus auf die industrielle Phosphorsäureherstellung

Calciumsulfatkristallisation ist ein Vorgang von hoher Relevanz für industrielle Prozesse, der je nach Kontext Verfahrensbestandteil oder unerwünschtes Phänomen sein kann. Bei der Phosphorsäureherstellung oder Rauchgasentschwefelung ist er ein bewusst initiiertes Stofftrennungsschritt, während z. B. die Calciumsulfat-Niederschlagsbildung auf Wärmetauscherflächen oder Meerwasserentsalzungsmembranen mit Antiscalant bekämpft wird. Der starke Praxisbezug in Kombination mit der Tatsache, dass bei industriellen Prozessen die Anwesenheit von Fremdstoffen eher die Regel als die Ausnahme ist, erklärt die große Anzahl wissenschaftlicher Arbeiten zum Thema Fremdstoffwirkung auf die Calciumsulfatkristallisation.

Mehrere Autoren untersuchen den Einfluss von Verunreinigungen in Anlehnung an die Bedingungen der Phosphorsäureherstellung [53 bis 65]. Daneben existiert aber auch eine ganze Reihe von Experimenten in anderen wässrigen Lösungen [45, 66 bis 71]. Die Ergebnisse sind zum Teil widersprüchlich, ursächlich sind vermutlich unterschiedliche Versuchsanordnungen bzw. Versuchsparameter. Prozessparameter wie z. B. die Konzentration von Fremdstoff oder Hintergrundelektrolyt, der Übersättigungsgrad, die Anwesenheit von Saatkristallen oder die Betriebsweise des Reaktors haben einen Einfluss auf den Kristallisationsvorgang und unterliegen zudem einem komplexen Wechselwirkungsgeflecht.

Nachfolgend dargestellt ist eine Zusammenfassung der Erkenntnisse zur Wirkung der in dieser Arbeit untersuchten Verunreinigungen Aluminium, Eisen, Magnesium, Kupfer, Mangan und Zink auf die Calciumsulfatkristallisation in verschiedenen wässrigen Lösungen.

##### 2.1.4.1 Wirkung von Aluminium, Eisen und Magnesium

Da Rohphosphat relativ hohe Gehalte an Aluminium, Eisen und Magnesium aufweist [23, 27], gibt es mehrere Untersuchungen zum Einfluss dieser Verunreinigungen auf die Kristallisation unter simulierten Bedingungen der Phosphorsäureherstellung. Trotz unterschiedlicher Untersuchungsansätze ist ein übereinstimmendes Erkenntnis der Arbeiten, dass Aluminium und Eisen in geringen Konzentrationen (je nach Untersuchung ca. 2 g/L bis 5 g/L) die Entstehung eines Kristallisats fördert, das durch große Partikel und gedrungene Morphologie günstige Filtrationseigenschaften aufweist [27, 53, 54, 57, 59, 60, 64, 72, 73]. Erklärungsansatz für die positiven Auswirkungen ist die kristallflächenspezifische Adsorption sowie die Unterdrückung von Keimbildung. Bei Überschreiten einer von den jeweiligen Versuchsbedingungen abhängigen Grenzkonzentration wirken sich dagegen beide Metalle negativ aus. Hier entstehen kleine, schlecht filtrierbare Kristalle [54, 60].

Das im Phosphaterz enthaltene Fluor entfaltet Wechselwirkungen vor allem mit Aluminium und potenziert dessen Wirkung auf den Kristallhabitus bzw. führt zu einer erhöhten Aufnahme des Metalls

in das Kristallgitter. Als mögliche Erklärung wird die Bildung von Aluminiumfluorid-Komplexen angeführt, welche eine starke Adsorptionsneigung an Calciumsulfatkristallflächen zeigen [57, 60, 73].

Magnesium, das ebenfalls in relevanten Mengen im Rohphosphat enthalten ist, bewirkt eine vermehrte Co-Kristallisation von Phosphaten sowie die Aufnahme von Magnesium in das Kristallgitter [54]. Es wird zudem eine Erhöhung des Feinkornanteils im Kristallisat festgestellt [54, 61]. Die Zunahme des Anteils von kleinen Kristallen würde im Einklang stehen mit einer Erhöhung der Keimbildungsrate, Rashad et al. stellen allerdings eine Hemmung der Keimbildung fest, so dass die Ursache unklar bleibt [61]. In der industriellen Phosphorsäureherstellung gilt Magnesium als Störstoff, was jedoch nicht auf einen negativen Einfluss auf die Calciumsulfatkristallisation selbst zurückzuführen ist. Im industriellen Kontext steht die viskositätssteigernde Eigenschaft des Erdalkalimetalls im Vordergrund, welche eine effektive Fest-Flüssig-Trennung erschwert [74].

Neben der Wirkung der Fremdstoffe in verdünnter Phosphorsäure wurden auch andere Hintergrundelektrolyten untersucht. Arbeiten, welche den Fremdstoffeinfluss auf die Calciumsulfatkristallisation in Natriumchloridlösungen beleuchten, kommen durchweg zum Ergebnis, dass Aluminium und Eisen Wachstum und Keimbildung hemmen [66 bis 70, 75, 76]. Auch im stark sauren Salzsäuremilieu entfalten bereits Aluminium- und Eisenkonzentrationen von ca. 100 mg/L einen deutlichen Effekt auf die Morphologie, Konzentrationserhöhungen bewirken hier keine wesentlichen Veränderungen des Fremdstoffeffekts. Im Gegensatz zu einer Reihe anderer ebenfalls untersuchter Verunreinigungen führt die Anwesenheit von Aluminium und Eisen zu einer teilweisen Phasentransformation [77].

Der Vergleich der Phosphorsäure-V Versuchsergebnisse mit denen aus anderen wässrigen Lösungen zeigt, dass im Falle von Aluminium und Eisen der Hintergrundelektrolyt die Art und Stärke der Fremdstoffwirkung beeinflusst. Für Magnesium decken sich dagegen die Ergebnisse in Phosphorsäure größtenteils mit denen in anderen Lösungsmitteln. Magnesium inhibiert in Calcium- und Natriumchloridlösungen in niedrigen Konzentrationen Keimbildung und Wachstum, während sich dieser Effekt bei höheren Konzentrationen zum Teil ins Gegenteil verkehrt [75, 78 bis 80]. Als Ursache werden Effekte auf Löslichkeit und Oberflächenenergie bei der Keimbildung vermutet [79, 80].

#### **2.1.4.2 Wirkung von Kupfer, Zink und Mangan**

Die Wirkung der Metalle Kupfer, Zink und Mangan auf die Calciumsulfatkristallisation ist deutlich weniger gut untersucht als die von Aluminium, Eisen und Magnesium (Abschnitt 2.1.4.1).

Bei Untersuchungen zur Fremdstoffaufnahme in das Calciumsulfat-Kristallgitter unter simulierten Bedingungen der Phosphorsäureherstellung nach Dihydrat- und Hemihydrat-Verfahren wurde am Rand auch die Wirkung von Kupfer und Zink auf den Kristallisationsprozess betrachtet. Im untersuchten Konzentrationsbereich zeigt sich kein wesentlicher Einfluss auf Wachstumsrate oder Keimbildung und auch die Aufnahme in das Kristallgitter ist im Vergleich mit anderen Fremdstoffen gering. Einzige Auffälligkeit ist, dass für Experimente, bei denen Calciumsulfat-Dihydrat entsteht, die Kupferaufnahme deutlich höher ausfällt als die von Zink [73].

In wässrigen Natriumchloridlösungen ergeben sich für Kupfer und Zink widersprüchliche Ergebnisse. Hier wird einmal eine leichte Erhöhung der Wachstumsrate festgestellt [81], die auf eine durch Fremdstoffadsorption verursachte Veränderung der Ladungsdichte der Kristalloberfläche zurückgeführt wird, die wiederum zu einer verstärkten Anziehung und somit beschleunigtem Einbau von Sulfatgruppen führt. Dagegen kommen andere Autoren zum Ergebnis, dass bereits kleinste Mengen der beiden Metalle die Keimbildung und das Wachstum deutlich reduzieren [66, 67, 82]. Die Ursache für die widersprüchlichen Befunde ist unklar, denkbar ist, dass diese auf die unterschiedlichen experimentellen Ansätze zurückzuführen sind. Weijnen legt z. B. im Gegensatz zu den anderen Autoren Saatkristalle vor [81].

Die Wirkung von Mangan auf die Kinetik der Calciumsulfatkristallisation wurde nach Kenntnis des Autors bisher nicht untersucht. Adsorptionsexperimente unter simulierten Bedingungen der Neutralisation von stark sauren (pH1 bis pH2) Abwässern der Zinkherstellung ergeben eine im Vergleich zu anderen Elementen (Mg, Cd, Fe, Zn) starke Adsorption von Mangan an die Kristalloberfläche [83], was auf ein gewisses Potenzial zur Wachstumsinhibierung über die Blockade von Wachstumsplätzen hindeutet. In Untersuchungen zur Manganwirkung auf die Calcitkristallisation in wässrigen Calciumchloridlösungen zeigt sich eine relativ starke Inhibierung des Kristallwachstums [84].

## **2.2 Industrielle Phosphorsäureherstellung**

### **2.2.1 Rohphosphat als Primärrohstoff für die Phosphorsäureherstellung**

Die nachfolgenden Angaben zur Bereitstellungskette von Rohphosphat stammen zum überwiegenden Teil aus einem unveröffentlichtem Bericht der CRU Consulting Group und einem Sonderheft der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe [14, 85].

Rohphosphat, der Rohstoff der industriellen Phosphorsäureherstellung, ist ein phosphorhaltiges Gestein, das neben verschiedenen Begleitmaterialien in relevanten Mengen die Mineralien Hydroxyl-, Fluor-, Chlor- und Karbonatfluorapatit enthält. Der Sammelbegriff umfasst sowohl Erz im Rohzustand als auch das über Aufbereitungstechniken gewonnene Konzentrat. Nach geologischer Vorgeschichte des Gesteins werden sedimentäre und magmatische Vorkommen unterschieden. Etwa 80 % bis 90 % der heute ausgebeuteten Rohphosphate stammen aus Lagerstätten sedimentären Ursprungs [86]. Im Jahr 2016 wurden weltweit etwa 225 Mio. Mg Rohphosphat abgebaut mit einer Phosphorfracht von rund 50 Mio. Mg  $P_2O_5$  [87].

#### **2.2.1.1 Abbau und Transport**

Aufgrund der hohen Kosten des Untertagebaus werden Phosphatminen heute abgesehen von wenigen Ausnahmen als Tagebaue betrieben. Das wirtschaftliche Abraum-Erz-Verhältnis nimmt eine große Bandbreite ein. Als Richtwert gilt, dass ab einem Wert von 7:1 der übertägige Abbau unwirtschaftlich ist. Typische Werte für marokkanische und US-amerikanische Minen liegen bei 4:1 bzw. 2,5:1.

Die jährlichen Abbauleistungen liegen zwischen einigen tausend Mg bis weit über 10 Mio. Mg. Die Weiterverarbeitung der Roherze zu Konzentraten oder Phosphorsäure erfolgt zumeist in der Nähe der Abbauorte, um den Transportaufwand gering zu halten. Was den Flächenverbrauch einer Mine angeht, hat die Mächtigkeit des Erzkörpers wesentlichen Einfluss. Rohphosphat sedimentären Ursprungs kommt zumeist in mehreren übereinanderliegenden wenige Metern dicken Flözen vor, die durch Abraumschichten voneinander getrennt sind. Dagegen bilden magmatische Vorkommen mächtige Erzkörper von bis zu 100 m Höhe. Dies führt dazu, dass vor allem Gruben sedimentärer Erze einen hohen Flächenverbrauch aufweisen, der jährlich mehrere hundert Hektar betragen kann.

Der Transport des Erzes zur Aufbereitungsanlage kann mit LKW, Zug oder Förderband erfolgen, ggf. nach vorheriger Größenreduktion und Waschung. In einigen Fällen erfolgt eine Aufschlammung mit Wasser vor Transport in einer Slurry-Pipeline, was vor allem bei längeren Distanzen lohnt.

#### **2.2.1.2 Aufbereitung**

Eine direkte Weiterverarbeitung von Fördererz zu Phosphorsäure ist selten. Der überwiegende Teil der Rohphosphate wird vorab einer Aufbereitung unterzogen. Ziel ist, den Phosphorgehalt des Materials zu erhöhen sowie den Störstoffgehalt zu verringern. Der Phosphorgehalt der Roherze schwankt stark zwischen den einzelnen Vorkommen und bewegt sich im Bereich von 6 %  $P_2O_5$  bis 30 %  $P_2O_5$  [88]. Aufbereitete Konzentrate weisen Gehalte im Bereich von ca. 23 %  $P_2O_5$  bis 38 %  $P_2O_5$  auf. Die überwiegende Zahl der Konzentrate, die zu Phosphorsäure weiterverarbeitet werden, bewegt sich in einem Bereich um 30 %  $P_2O_5$  [4, 23, 27].

Häufig auftretende Störstoffe sind Silikate und Tone, die zwar den spezifischen Phosphorgehalt verringern, im Gegensatz zu Carbonaten, Magnesium, Aluminium oder Eisen aber keine negativen Aus-

wirkungen auf den Phosphorsäureherstellungsprozess entfalten. Die Letztgenannten erhöhen den Schwefelsäurebedarf (Carbonate), erschweren die Filtration durch Viskositätserhöhung (Magnesium) bzw. Bildung schlecht filtrierbarer Gipskristalle (Eisen und Aluminium). Bei der Entscheidung über Art und Umfang der Rohstoffaufbereitung wägt der Anlagenbetreiber ab zwischen dem Aufbereitungsaufwand und dem Ausmaß des Störstoffeinflusses auf die Phosphorsäureherstellung bzw. den erzielbaren Verkaufserlös. Die Auswahl der Aufbereitungsprozesse hängt zudem ab von erzspezifischen Eigenschaften, dem angestrebten Ausbringungsgrad, lokalen Energiekosten sowie der Verfügbarkeit von Wasser.

Nachfolgend dargestellt sind die Schritte einer typischen Aufbereitungsprozesskette bestehend aus Partikelgrößenreduktion mit Klassierung, Flotation und Trocknung.

### **Brechen, Mahlen und Klassieren**

Eine Partikelgrößenreduktion des Fördererzes bricht den Apatit-Begleitmineral-Verbund auf und schafft so die Voraussetzung für eine Phosphoranreicherung über Größenklassierung. Für die Vorzerkleinerung kommen Prall- oder Hammerbrecher zum Einsatz, daran schließt sich zumeist ein Mahlprozess mit Stab- oder Kugelmühlen an. Da die Partikelgröße der freigesetzten Begleitmaterialien wie Silikate und Tone geringer ist als die des Apatits können diese nach Aufschlämmen z. B. in Hydrozyklonen oder trocken mittels Windsichtern abgetrennt werden.

Da die Aufmahlung einen hohen Energiebedarf aufweist, wird sie meist mit einer Siebung kombiniert, um durch die Abtrennung von Über- bzw. Unterkorn die Mühlen zu entlasten. Die Grobfraction wird zum Teil unter Inkaufnahme von Phosphorverlusten verworfen, feines Material wird an den Mahlaparaten vorbeigeschleust. In der Regel ist Erz magmatischen Ursprungs härter als das sedimentärer Natur und weist daher einen höheren spezifischen Energiebedarf für die Partikelgrößenreduktion auf. Ebenso kann aber ein hoher Anteil weicher Tone den Mahlprozess erschweren.

### **Flotation**

Bei geringen Größenunterschieden zwischen Phosphat- und Begleitmineralien erreichen Nass- oder Trockenklassierung kein befriedigendes Wertstoffausbringen. Nur etwa 2 % der heute bekannten Rohphosphatvorkommen weisen eine Qualität auf, die eine Aufbereitung zu marktgängigen Konzentraten alleine mit Klassierprozessen erlaubt [13]. Daher werden Rohphosphate in der Regel einer Flotation unterzogen, einem Prozess der unterschiedliche Oberflächeneigenschaften von Mineralien und die damit mögliche selektive Hydrophobierung als Trennprinzip nutzt. Für die Flotation wird das gemahlene Rohphosphat mit Wasser aufgeschlämmt und hydrophobe Stoffe zugesetzt, die selektiv am Zielmineral adsorbieren. Neben der Zugabe von zusätzlichen Chemikalien zur pH-Wert-Regelung und Steuerung der Benetzbarkeit erfolgt das Einblasen von Luft, was ein Aufsteigen der hydrophoben Substanz zusammen mit dem Zielmineral als Schaum an die Slurryoberfläche bewirkt. Der Schaum kann durch Überlaufen oder mit Hilfe von Paddeln abgetrennt werden. Wird das Phosphormineral flotiert, handelt es sich um eine direkte Flotation, schwimmt dagegen das Begleitmaterial auf um eine indirekte Flotation. Bei feinem Aufgabegut erreichen Flotationseinheiten Ausbringungsraten von über 90 % [89, 90].

### **Trocknung und Kalzinierung**

Da sowohl für die Phosphorsäureherstellung als auch für den Transport hohe Wassergehalte im Konzentrat unerwünscht sind, schließt sich an die Nassklassierung bzw. Flotation eine Fest-Flüssig-Trennung mit Trocknungsschritt an. Entwässert wird zumeist mit Bandfiltern, der resultierende Filterkuchen (ca. 80 % TS) wird anschließend weiter getrocknet. An vielen Standorten erfolgt eine Vortrocknung mit Sonnenenergie auf rund 88 % TS, daran schließt sich eine Behandlung in gasbetriebenen Wirbelschicht oder Drehrohrtrocknern an, die den Wassergehalt des Rohstoffs auf ca. 2 % reduzieren. Erze mit organischen Verunreinigungen werden häufig auch ohne vorhergehende Nassklassierung kalziniert, um den Organikanteil zu mineralisieren. Kohlenstoffverbindungen stören den Phos-

phorsäureherstellungsprozess durch Schaumbildung im Reaktor sowie eine Schwarzfärbung der Produktsäure.

### 2.2.2 Stoffeigenschaften der Phosphorsäure

Orthophosphorsäure-Anhydrid ist ein kristalliner wasserlöslicher Stoff, der in wässriger Lösung wasserklar und geruchslos ist. Für die Angabe des Phosphorgehalts existieren verschiedene Einheiten (% P, %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Da in der Phosphorsäure- und Düngemittelindustrie die Angabe des Massenanteils Phosphorpentoxid (%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) üblich ist, kommt diese Einheit auch in dieser Arbeit zum Einsatz. Zur besseren Lesbarkeit wird auf den Zusatz „ $\text{P}_2\text{O}_5$ “ verzichtet (z. B. 30 %ige Säure). Tabelle 3 enthält Stoffwerte zu 54,6 % iger Phosphorsäure, welche für die Düngemittelherstellung sowie industrielle Anwendungen die handelsübliche Konzentration darstellt.

Tabelle 3 Stoffeigenschaften von 54,6 % iger Phosphorsäure

Parameter	Ausprägung	Parameter	Wert
Summenformel	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Schmelzpunkt	-18 °C
Strukturformel	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{HO} - \text{P} - \text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Dynamische Viskosität (30 °C)	32 mPa s
Konzentration	75 % $\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{pK}_{a1}$	-2,12
Konzentration	54,6 % $\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{pK}_{a2}$	-7,21
Dichte	1,574 g/mL	$\text{pK}_{a3}$	-12,67
CAS-Nr.	7664-38-2		

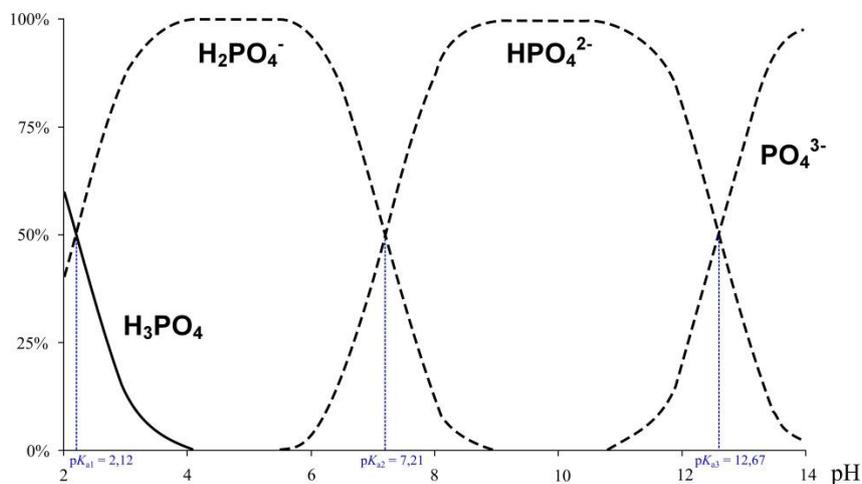


Abbildung 15 pH-Wert-Abhängigkeit der Dissoziationsstufen von Phosphorsäure; eigene Darstellung

Die dreiprotonige Phosphorsäure ist eine mittelstarke Säure. Im Gegensatz zu starken Mineralsäuren wie z. B. Schwefelsäure und Salzsäure liegt sie in Abhängigkeit des pH-Wertes in verschiedenen Dissoziationsstufen vor. Die Affinität der verschiedenen Dissoziationsstufen zur Protonenabgabe nimmt von der vollständig protonierten Form  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in Richtung  $\text{PO}_4^{3-}$  ab. (Abbildung 15 und Tabelle 3).

Informationen zu Viskosität verschieden konzentrierter Phosphorsäuren und den Temperatureinfluss auf die Zähflüssigkeit gibt Abbildung 16. Der Einfluss von Säurekonzentration und Temperatur auf die Viskosität ist dargestellt, da er für die Interpretation von Versuchsergebnissen aufschlussreich ist. Es fällt auf, dass der Wert mit steigender Konzentration überproportional zunimmt und dass der viskositätssenkende Effekt steigender Temperaturen bei 50 %iger Säure besonders stark ausgeprägt ist.

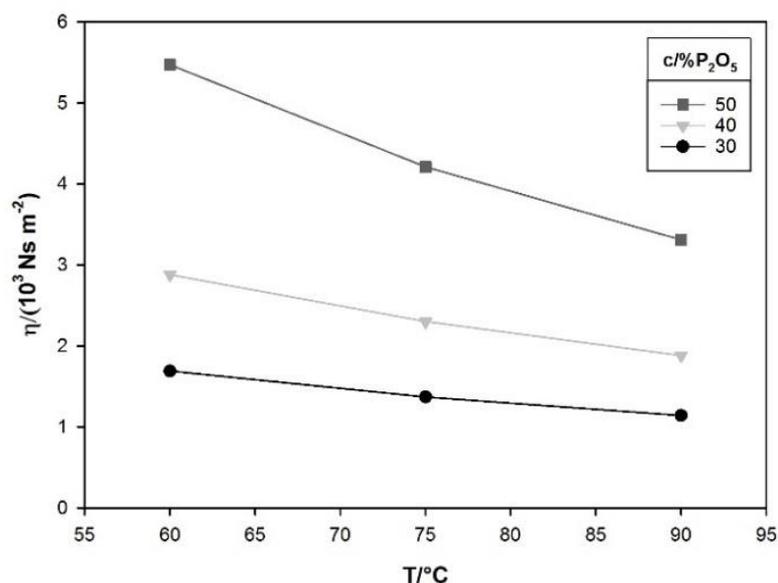


Abbildung 16 Dynamische Viskosität von Phosphorsäure in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration; eigene Darstellung nach [72]

### 2.2.3 Phosphorsäureherstellung nach dem Dihydrat-Verfahren

Phosphorsäure wird nach zwei grundsätzlich verschiedenen Verfahrensprinzipien aus dem Rohstoff Rohphosphat (Abschnitt 2.2.1) hergestellt: nasschemischer Aufschluss mit Säuren oder thermochemische Umsetzung des Erzes zur Gewinnung von elementarem Phosphor gefolgt von dessen Oxidation und Hydrolyse. In Anlehnung an den jeweiligen Produktionsprozess werden die Produkte als „Nassphosphorsäure“ bzw. „Thermische Phosphorsäure“ bezeichnet. Der Anteil des mittels der thermochemischen Route verarbeiteten Rohphosphats an der Gesamtmenge des zur Phosphorsäureherstellung verwendeten Materials beträgt ca. 5 % [4].

Damit wird der überwiegende Teil des zu Phosphorsäure verarbeiteten Erzes auf nasschemischem Weg prozessiert. Industriell relevante Verfahren lassen sich nach Art der Aufschlussäure einteilen. Es existieren Ansätze mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure [91], wobei die Schwefelsäureroute mit einem Anteil von rund 95 % der installierten nasschemischen Kapazität die mit Abstand wichtigste Kategorie darstellt und daher in den nachfolgenden Ausführungen im Mittelpunkt steht [4].

Im Verfahren reagiert calciumreiches Rohphosphat mit Schwefelsäure zu Phosphorsäure und schwer löslichem Calciumsulfat, das als Nebenprodukt anfällt (4 Mg bis 6 Mg Phosphorgips pro Mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) [27, 72]. Die in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen entstehende Calciumsulfat-Phase (Dihydrat bzw. Hemihydrat) dient als Abgrenzungskriterium der verschiedenen Verfahrensvariationen der Schwefelsäureroute. Es existieren auch mehrstufige Ansätze, die eine prozessinterne Phasentransformationsstufe vorsehen, um die Reinheit des Phosphorgipses zu erhöhen (Abschnitt 2.2.6). Der überwiegende Anteil der weltweit installierten Produktionskapazität operiert bei Bedingungen, bei denen Calciumsulfat-Dihydrat entsteht (Dihydrat-Verfahren), das daher nachfolgend im Detail erläutert wird. [27, 72, 92, 93].

Gleichung 2-1 stellt die beim Herstellungsprozess ablaufende chemische Reaktion in vereinfachter Form dar. Da es beim direkten Kontakt zwischen Erzpartikel und Schwefelsäure zu einer reaktionsinhibierenden Einhüllung des Rohphosphatpartikels mit Calciumsulfat kommen würde, erfolgt der Aufschluss im industriellen Verfahren in einer Slurry, die hauptsächlich aus Phosphorsäure und Calciumsulfat (ca. 25 Vol. %) und nur wenig Schwefelsäure besteht (Schwefelsäuregehalt: 2 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis

3 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Der geringe Schwefelsäureanteil stellt sicher, dass die Übersättigung der Lösung hinsichtlich Calciumsulfat unterhalb eines kritischen Werts bleibt und damit der Kristallisationsvorgang in der Lösung statt auf den Rohphosphatpartikeln abläuft und so deren Oberfläche für die Aufschlussreaktion zugänglich bleibt (Gleichung 2-2 und 2-3). Zur inhibierenden Calciumsulfat-Einhüllung von Rohphosphat siehe auch Abschnitt 2.2.6.



Abbildung 17 zeigt schematisch den Prozess der Phosphorsäureherstellung nach dem Dihydrat-Verfahren.

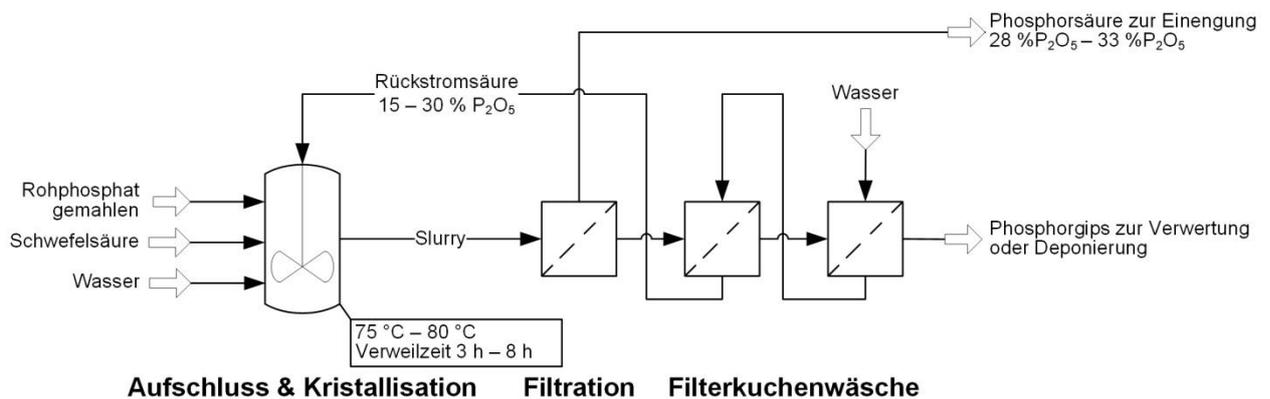


Abbildung 17 Grundfließbild der nasschemischen Phosphorsäure nach der Schwefelsäureroute; eigene Darstellung

Alle Verfahren der Schwefelsäureroute weisen zwei grundlegende verfahrenstechnische Stufen auf: Rohphosphataufschluss mit simultaner Calciumsulfatkristallisation bei erhöhter Temperatur und Abtrennung der Produktsäure vom Phosphorgips mittels Filtration und Filterkuchenwäsche. Meist ist der Aufschlussstufe eine Rohphosphatmahlung vorgeschaltet, um die spezifische Oberfläche des Rohstoffs und damit die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Im Anschluss an die Fest-Flüssig-Trennung erfolgt im Fall einer Vermarktung der Produktsäure eine Einengung auf Konzentration von 50 % bis 54 % (Merchant Grade Acid). Auch im Fall einer direkten Weiterverarbeitung zu Düngemitteln am Anlagenstandort, wird die Säurekonzentration auf 40 % bis 45 % angehoben, um die Spezifikationen der Düngemittelproduktionsprozesse zu erfüllen [91]. Für die Steuerung der Calciumsulfatkristallisation wird Dünnsäure aus der Filterkuchenwäsche als Rückstromsäure prozessintern im Kreis geführt. Typische Anlagengrößen weisen Produktionskapazitäten im Bereich 400 Mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/d bis 1.000 Mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/d auf, neuer Anlagen erreichen bis zu 2.000 Mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/d Verarbeitungskapazität [27, 94].

## 2.2.4 Verfahrenstechnische Apparate

### 2.2.4.1 Reaktor

Aufgabe des Reaktors ist die intensive Durchmischung aller zudosierten Stoffe, um hohe lokale Calciumsulfatübersättigungen zu verhindern, da dies in kleinen und somit schlecht filtrierbaren Kristallen resultiert bzw. zur Calciumsulfateinhüllung nichtaufgeschlossener Rohphosphatpartikel führt. Zudem ist es Ziel, eine Mindestverweilzeit sicherzustellen, um eine ausreichend lange Kristallwachstumsphase zu gewährleisten, da große Kristalle in der Regel günstige Filtrationseigenschaften aufweisen. Typische mittlere Aufenthaltszeiten liegen zwischen 3 h und 8 h [27, 72, 95].

Spezifische Reaktorgrößen bewegen sich zwischen 1 m<sup>3</sup> und 2,5 m<sup>3</sup> pro Mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/d Verarbeitungskapazität, für große Phosphorsäureanlagen entspricht dies Behältern mit über 2.000 m<sup>3</sup> Fassungsver-

mögen. Im Reaktor werden kontinuierlich Rohphosphat, Schwefelsäure, Rückstromsäure und Wasser zudosiert, die von mehreren Rührwerken möglichst schnell und vollständig eingerührt werden. Erz und Schwefelsäure werden an unterschiedlichen Stellen zugegeben, um hohen lokalen Calciumsulfat-Übersättigungen vorzubeugen. Die reaktorinterne Slurryzirkulation wird über Pumpen oder durch Kombination von axial und radial fördernden Rührwerken sichergestellt. Einige Reaktorausführungen weisen bis zu 12 voneinander räumlich abgegrenzte Kompartimente auf, die durch Öffnungen in der Reaktorwand miteinander verbunden sind. Dies dient der Vermeidung von Kurzschlussströmungen sowie der Sicherstellung einer engen Verweilzeitverteilung. Nachteilig ist hier, dass es aufgrund der kleineren Reaktorvolumina bei der Schwefelsäurezugabe zu hohen Übersättigungen kommen kann. Abbildung 18 zeigt schematisch einen Ein-Behälter-Reaktor (Single Tank) und eine Multikompartiment-Ausführung.

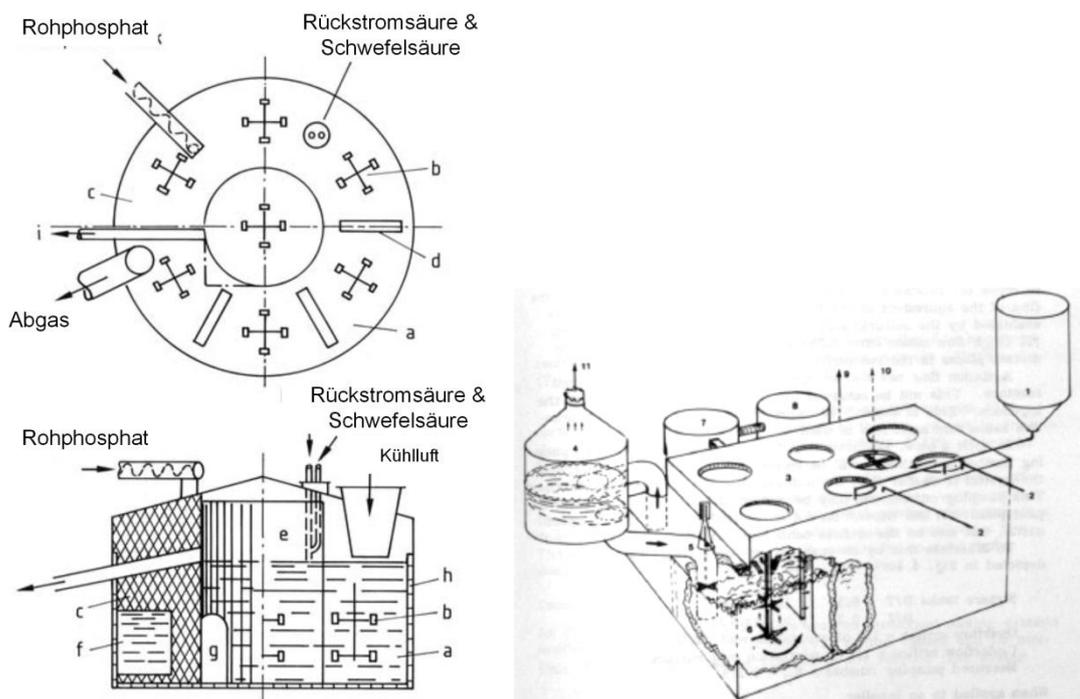


Abbildung 18 links: Ein-Behälter- bzw. Single tank-Reaktor (Rhône-Poulenc), rechts: Multikompartiment-Reaktor (Prayon); [96][27]

Im Reaktor kommt es zur Wärmeentwicklung in erster Linie durch die Verdünnung der zudosierten konzentrierten Schwefelsäure und durch die exotherm verlaufende Reaktion zwischen Rohphosphat und Säure. Da ab einer Temperatur von ca. 80 °C die im Dihydrat-Verfahren unerwünschte Bildung von Calciumsulfat-Hemihydrat einsetzt, wird ein Teil der anfallenden Reaktionswärme über Luft- oder Vakuumkühler abgeführt und die Temperatur des Reaktionsmediums auf ca. 75 °C bis 80 °C gehalten.

Rohphosphat enthält mit ca. 2 % bis 4 % relevante Mengen an Fluor, das durch den Aufschluss freigesetzt wird und in der Slurry zu stark korrosiver Fluorwasserstoffsäure (HF) reagiert. Korrosionsprobleme durch die fluorhaltige Säure treten in Phosphorsäureanlagen jedoch eher selten auf, da die Erze immer auch reaktives Silizium enthalten, das mit der Fluorwasserstoffsäure unmittelbar zur wesentlich weniger korrosiven Hexafluorokieselsäure ( $H_2SiF_6$ ) umgesetzt wird. Teilweise geben Anlagenbetreiber auch reaktive Siliziumverbindungen zu, um die entstehende Fluorwasserstoffsäure zu binden [27, 72].

### 2.2.4.2 Filtrationsstufe

Dem Filtrationsschritt kommt im Verfahren aus wirtschaftlichen Gründen eine zentrale Bedeutung zu. Zum einen ist die Anschaffung der verfahrenstechnischen Apparate der Filtrationsstufe relativ kostenintensiv und für rund ein Drittel der Gesamtanlageninvestitionen verantwortlich [97], zum anderen stellt auch die Vakuumbereitstellung im Betrieb eine wesentliche Kostenposition dar. Da der Anlagenbetreiber im Planungsprozess die Prozessstufe der Gipsfiltration daher möglichst klein dimensioniert, stellt die Fest-Flüssig-Trennung den Kapazitätsengpass innerhalb der Anlage dar. Weiter ist die Qualität der Filtration entscheidend für die Wirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens, da für einen profitablen Anlagenbetrieb nur etwa 0,5 % der in der Slurry enthaltenen Phosphorsäure über Filterkuchenverluste verloren gehen dürfen [27, 72]. Als Folge ist der Phosphorsäureherstellungsprozess darauf ausgerichtet, Calciumsulfatkristalle mit guten Filtrationseigenschaften und möglichst wenig anhaftender Phosphorsäure bzw. co-kristallisiertem Calciumphosphat zu erzeugen.

Für die Gipsabtrennung aus der Slurry kommen zumeist Band- oder Planfilter zum Einsatz. Erstere werden vor allem in älteren bzw. kleineren Anlagen verwendet, hier weist ein einzelner Filter eine Kapazität von ca. 75 Mg  $P_2O_5$ /d auf (Abbildung 19). Größere Anlagen nutzen dagegen meist horizontale Karussellfilter mit Kapazitäten von bis zu 600 Mg  $P_2O_5$ /d je Einheit (Abbildung 20). Um Phosphorverluste zu minimieren, erfolgt eine mehrstufige Gegenstromfilterkuchenwäsche mit Wasser (50 °C bis 80 °C), die Waschwässer der einzelnen Stufen werden separat von der abgetrennten Produktsäure erfasst und als Rückstromsäure (1 Waschstufe) bzw. Prozesswasser (2 und 3 Stufe) zurück in die Reaktionsstufe geführt. Das Filtertuch besteht in aller Regel aus Polypropylengewebe, nach der Filtration weist der Gipskuchen eine Restfeuchte von 20 % bis 30 % auf.



Abbildung 19 Bandfilter in der Phosphorsäureherstellung; [98]

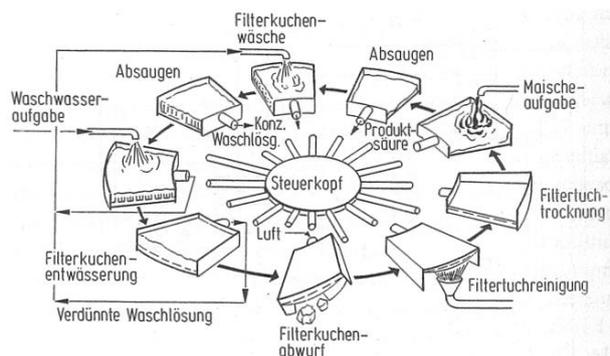


Abbildung 20 Funktionsprinzip und Abbildung eines Karussellfilters zur Gipsfiltration in der Phosphorsäureherstellung; [99] [98]

### 2.2.5 Calciumsulfatkristallisation bei der Phosphorsäureherstellung

Die Slurry im Dihydratverfahren enthält ca. 25 Vol. % Calciumsulfat, das mit einer spezifischen Kristallbildungsrate von ca. 90 kg/m<sup>3</sup> h bis 120 kg/m<sup>3</sup> h gebildet wird [27]. Aufgrund der herausragenden Bedeutung des Prozessschritts der Gipsabtrennung (Abschnitt 2.2.4.2) stehen bei der Prozesssteuerung die Eigenschaften des Nebenprodukts Calciumsulfat im Mittelpunkt, obwohl es später zumeist

deponiert wird [100, 101]. Ziel der Prozesskontrolle ist, ein Kristallisat mit geringem Phosphorgehalt und guten Filtrationseigenschaften zu erzeugen. Für Form und Größe der Kristalle entspricht dies einer gedrungenen Morphologie sowie großen Partikeln mit enger Größenverteilung.

Wichtige Regelparameter im Herstellungsverfahren sind:

- Slurrytemperatur
- Phosphor- und Sulfatgehalt der Slurry
- Verweilzeit bzw. Übersättigungsgrad

Die ersten beiden Punkte wirken sich hauptsächlich auf den Kristallhabitus aus, da Temperatur und Zusammensetzung der Flüssigphase wesentlich die Mineralphase des entstehenden Calciumsulfats bestimmen, die wiederum mit einer charakteristischen Kristallform assoziiert ist. Abbildung 21 zeigt das Phasendiagramm von Calciumsulfat in Phosphorsäure in Abhängigkeit von Säurekonzentration, Sulfatgehalt und Temperatur. Dihydratkristalle sind oft plättchenförmig, während das Hemihydrat eine Stäbchenform aufweist (Abbildung 9, Abschnitt 2.1.2.4). Die Größe der Kristalle wird dagegen eher durch ihre Aufenthaltszeit im Reaktor und dem dort vorherrschende Übersättigungsgrad bestimmt. Je länger sie sich in der moderat übersättigten Lösung befinden bzw. je stärker die Triebkraft der Kristallisation ist, desto ausgeprägter das Wachstum bzw. höher die Wachstumsgeschwindigkeit.

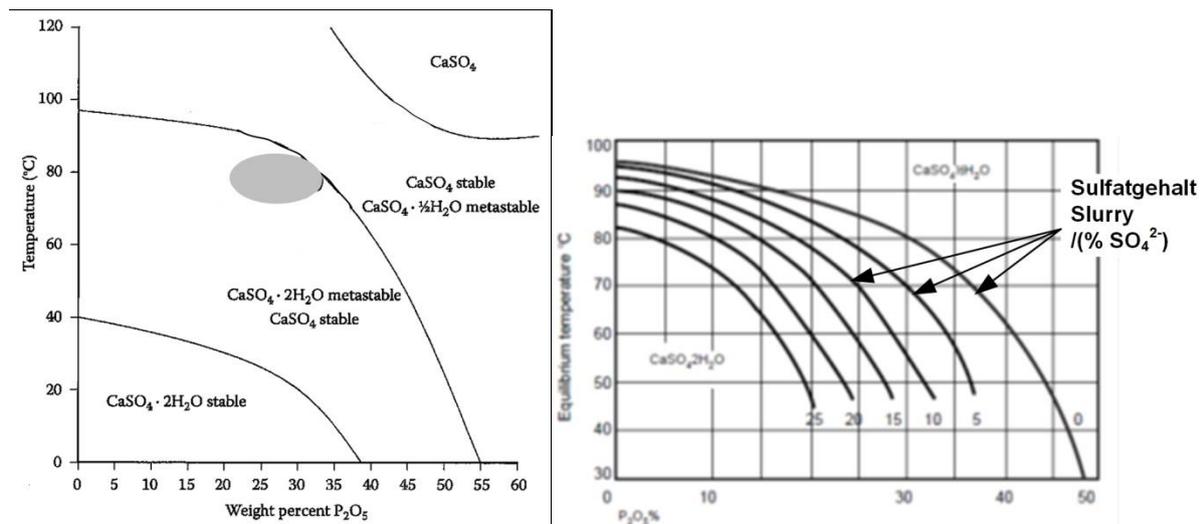


Abbildung 21 Links: Calciumsulfat-Phasendiagramm in Abhängigkeit von Phosphorsäurekonzentration und Temperatur, grauer Bereich typische Betriebsbedingungen von Dihydrat-Anlagen; [95]  
rechts: Einfluss des Slurry-Sulfatgehalts auf die Lage der Grenze zwischen Dihydrat- und Hemihydrat-Gebiet; [102]

Die für Dihydrat-Anlagen typischen Reaktionsbedingungen von 70 °C bis 80 °C und ca. 30 % Säurekonzentration [27, 72] liegen dicht an der Phasengrenze zwischen Dihydrat- und Hemihydrat-Gebiet. Sie stellen einen Kompromiss dar aus elektrischem Energiebedarf für die Slurrykühlung und dem Dampfbedarf für die Einengung der resultierenden Filtersäure.

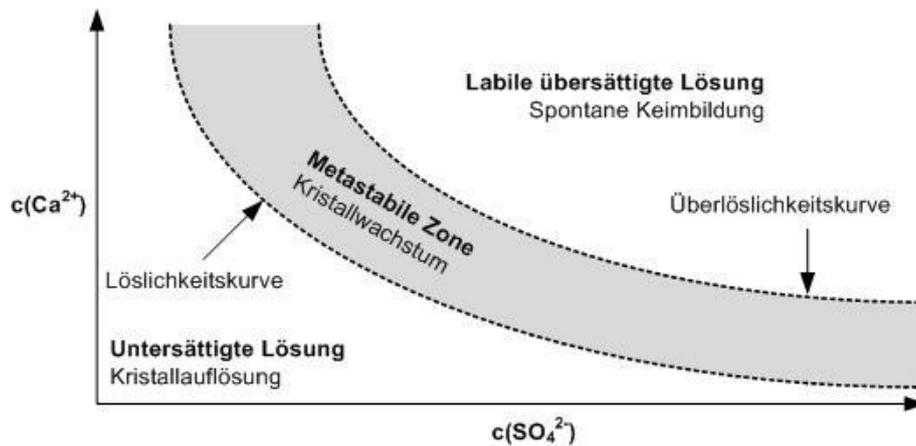


Abbildung 22 Schematische Darstellung des Sättigungsdiagramms von Calciumsulfat bei der Phosphorsäureherstellung; eigene Darstellung

Neben der Mineralphase hat auch die Kristallgröße einen wichtigen Einfluss auf die Filtrierbarkeit, die wesentlich vom Übersättigungsgrad der Slurry bestimmt wird. Abbildung 22 stellt schematisch die verschiedenen Zustände einer calciumsulfathaltigen Phosphorsäurelösung dar. Die konstante Zudosierung von Rohphosphat und Schwefelsäure im Prozess führt im Sättigungsdiagramm zu einem Überschreiten der Löslichkeitslinie. In einem bestimmten Übersättigungsbereich, der metastabilen Zone, führt das thermodynamische Ungleichgewicht zu einem Wachstum von bereits in der Lösung vorhandenen Kristallen ohne dass es in wesentlichem Ausmaß zur Neubildung von Feststoff kommt. Steigt die Übersättigung weiter an, da sich z. B. die Zudosierungsraten von Erz und Schwefelsäure erhöhen, überschreitet das System die Überlöslichkeitskurve und ist damit labil übersättigt. Es reagiert mit spontaner Neubildung von Kristallkeimen, um danach wieder in den moderat übersättigten metastabilen Zustand zurückzukehren.

In der industriellen Phosphorsäureherstellung ist der Anlagenbetreiber bestrebt, das vorhandene Reaktorvolumen möglichst effizient zu nutzen. Er regelt daher den Prozess so, dass der Slurryzustand möglichst nahe an der Überlöslichkeitskurve liegt. Hier ist die Kristallwachstumsgeschwindigkeit maximal, die Zeit bis zum Erreichen einer bestimmten Kristallgröße minimal. Ein Überschreiten der Überlöslichkeitskurve wird vermieden, da das daraus resultierenden Partikelkollektiv kleine Kristalle mit ungünstigen Filtrationseigenschaften aufweist.

Neben Slurrytemperatur und Phosphorkonzentration ist im industriellen Verfahren auch die freie Sulfatkonzentration ein genau kontrollierter Prozessparameter, da sie die Lage der Phasengrenze (Abbildung 21, rechts) und auch die Kristallwachstumsgeschwindigkeit beeinflusst; zum einen über die Veränderung der Calciumsulfatlöslichkeit bzw. die Lage der metastabilen Zone, zum anderen aber auch über Effekte auf molekularer Ebene [27, 72, 103, 104].

In Dihydrat-Anlagen wird die Schwefelsäurezugabe in der Regel so gesteuert, dass sich in der Slurry ein freier Sulfatgehalt von ca. 2,5 % einstellt, da die Erfahrung gezeigt hat, dass bei diesen Bedingungen ein Kristallisat mit guten Filtrationseigenschaften entsteht. Die Ursache ist nicht vollständig aufgeklärt, es wird vermutet, dass beim Kristallisationsprozess aufgrund sterischer Effekte die dem Einbau vorgelagerte Adsorption des Calciumions an die Kristalloberfläche wesentlich schneller verläuft als die der voluminösen Sulfatgruppe. Bei äquimolaren Verhältnissen ist damit der langsam verlaufende Einbau des  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ions in das Kristallgitter der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, womit eine Erhöhung der Sulfatkonzentration in der Lösung zu einer Zunahme der effektiven Sulfatkonzentration an der Phasengrenzfläche führt, was die Kristallwachstumsgeschwindigkeit steigert und somit die Filtration erleichtert [103, 104].

### 2.2.6 Inhibierung des Rohphosphataufschlusses durch Calciumsulfateinhüllung

Zur unerwünschten Inhibierung des Rohphosphataufschlusses durch Einhüllung mit Gips kommt es, wenn hohe Calciumsulfatübersättigungen im Reaktor zur Kristallbildung auf der Rohphosphatpartikeloberfläche führen. In diesem Fall kommt es statt im Bulk der Lösung auch im Fluidfilm um den Rohphosphatpartikel zu Keimbildung und Kristallwachstum. Je höher die Übersättigung, desto näher rückt die Keimbildungsfront an die Partikeloberfläche heran. Bei Überschreiten eines Grenzwerts kommt es schließlich zur Keimbildung auf der Oberfläche selbst. Damit ist das Rohphosphatkorn zumindest teilweise vor einem Säureangriff geschützt und die Calciumfreisetzungsrates reduziert. Das Phänomen wird in der Industrie als „Coating“ bezeichnet (Englisch: Einhüllen) [72].

Ob Coating auftritt bzw. ob die Übersättigung einen kritischen Wert überschreitet, hängt von einer Reihe von Einflussgrößen ab. Neben Faktoren wie Temperatur und Phosphorsäurekonzentration, die sich über die Viskosität auf die Geschwindigkeit der Filmdiffusion auswirken, spielen auch die spezifischen Eigenschaften des verwendeten Rohphosphats eine Rolle. So beeinflussen z. B. Porosität und Reaktivität des Rohstoffs die Übersättigung über die Geschwindigkeit der Calciumfreisetzung. Ähnlich verhält es sich mit besonders kleinen Erzpartikeln, deren große spezifische Oberfläche besonders viel Calcium pro Zeiteinheit freisetzt. Aber auch sehr grobe Partikel können anfällig für die Einhüllung sein, da sich durch ihre kleine Oberfläche leichter eine vollständig geschlossene Gipsschicht ausbilden kann, was die Aufschlussreaktion vollständig zum Erliegen bringt.

### 2.2.7 Hemihydrat-Verfahren

Im Dihydrat-Verfahren wird durch Slurrykühlung und Kreislaufführung von Dünnsäure sichergestellt, dass die Reaktionsbedingungen im Temperatur-Konzentrations-Diagramm (Abbildung 21) im Dihydrat-Gebiet liegen. Dies geht mit einem relativ hohen Energieverbrauch einher, da je nach Kühlungsart Vakuum bereitgestellt bzw. große Luftmassen bewegt und in den Abgasbehandlungssystemen gereinigt werden müssen. Die Limitierung auf Maximalkonzentrationen der Filtersäure von 30 % zieht zudem einen hohen Dampfbedarf in der Einengung nach sich. Weiter ist für Dihydrat-Anlagen aufgrund der verhältnismäßig milden Reaktionsbedingungen vor der Aufschlussstufe in der Regel eine Rohphosphatmahlung notwendig, um die Reaktivität des Rohstoffs zu erhöhen und damit Verluste durch unaufgeschlossene Erzpartikel zu reduzieren. Da im Dihydrat-Verfahren nahe der Phasengrenze zum Hemihydrat-Gebiet operiert wird, um hohe Durchsätze zu ermöglichen, ist das Verfahren zudem empfindlich gegenüber Störeinflüssen wie z. B. Schwankungen der Rohphosphatzusammensetzung oder der Schwefelsäuredosierung. Eine Betriebspunktverschiebung ins Phasengrenzgebiet, führt zu einer Mischung beider Kristallformen, die ungünstige Filtrationseigenschaften aufweist [27, 72].

Hemihydrat-Anlagen umgehen die oben genannten Nachteile. Hier wird ungemahlene Erz in den ungekühlten Aufschlussreaktor gegeben, in dem Temperaturen von 90 °C bis 100 °C und Säurekonzentrationen von 40 % bis 48 % vorherrschen. Da dies einem Betriebspunkt mit deutlichem Abstand von der Phasengrenze entspricht (Abbildung 21), verschieben kleine Störeinflüsse den Systemzustand nicht ins Phasengrenzgebiet, was einen stabileren Anlagenbetrieb ermöglicht. Der Wegfall der Reaktorkühlung und die Möglichkeit, stärker konzentrierte Filtersäure zu produzieren, welche ohne weitere Einengung für die Weiterverarbeitung zu Düngemitteln geeignet ist, führen zu erheblichen Energieeinsparungen und dem Wegfall von Investitionen für Kühler, Konzentrationsstufe sowie Filtersäurelagertanks. Die für eine Hemihydrat-Einheit notwendigen Investitionen liegen daher ca. 20 % bis 25 % unter denen einer Dihydrat-Anlage gleicher Kapazität [27].

Ein weiterer Vorteil des Hemihydrat-Verfahrens gegenüber der Dihydrat-Variante ist der geringere Schwefelsäureverbrauch. Dieser resultiert daraus, dass zwar beide Verfahren bei Sulfatüberschuss operieren, der Zielwert aber zum einen bei der Hemihydrat-Variante mit 1,5 % bis 2 % statt ca. 2,5 %

geringer ist, zum anderen bedingt auch die höhere Phosphorkonzentration der Hemihydrat-Filterssäure, dass der relative Schwefelsäureverbrauch geringer ausfällt [27, 72, 92].

Das Hemihydrat-Verfahren weist aber auch einige Nachteile auf. Zwar machen die aggressiveren Reaktionsbedingungen eine Aufmahlung des Rohphosphats entbehrlich, die höhere Temperatur und Säurekonzentration stellen aber auch gesteigerte Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit der eingesetzten Materialien bzw. machen einen häufigeren Austausch von Pumpen und Rührwerken notwendig.

Ein weiterer nachteiliger Aspekt ist, dass im Hemihydrat-Verfahren für die Filterkuchenwäsche weniger Wasser zur Verfügung steht und damit aufgrund eines weniger gründlichen Waschschruttes die Phosphorverluste im Filterkuchen tendenziell höher ausfallen. Dies ist eine indirekte Folge der höheren Säurekonzentration in der Aufschlussstufe, für deren Regelung der Anlagenbetreiber Prozesswasser zugibt, welches vorher zur Filterkuchenwäsche verwendet wurde. Unter sonst gleichen Bedingungen wird im Hemihydrat-Verfahren weniger Wasser zugegeben, da es sonst zu einer Konzentrationsabsenkung ins Dihydrat-Gebiet kommen würde. Die Wasserbilanz ist auch der Grund, warum in Hemihydrat-Anlagen kein feuchtes oder aufgeschlämmtes Rohphosphat eingesetzt werden kann.

Neben dem Wasserhaushalt ist die Inkrustationsbildung in verfahrenstechnischen Apparaten der Fest-Flüssig-Trennung ein weiteres Problem, das verstärkt Hemihydrat-Anlagen betrifft. Nach der Abtrennung des Kristallisats aus der Slurry und Kuchenwäsche herrschen im Filterkuchen Dihydrat-Bedingungen vor. Setzt daraufhin ein Umkristallisationsprozess im kompaktierten Kristallisat ein, führt dies zur Bildung von hartnäckigen Ablagerungen auf Filtertuch und Bauteiloberflächen, deren Beseitigung zu Produktionsunterbrechungen führt. Das unerwünschte Phänomen wird zum einen durch die Zugabe von Kristallisationsinhibitoren kurz vor der Filtration bekämpft, zum anderen existieren Rohphosphatsorten, die hier weniger anfällig sind. Hierbei handelt es sich in erster Linie um Erze magmatischen Ursprungs, deren spezifischer Fremdstoffgehalt zu einer Unterdrückung bzw. Verlangsamung der unerwünschten Phasentransformation führt [27, 72].

In Bezug auf die Rohstoffeffizienz sind sich Dihydrat- und Hemihydrat-Verfahren ähnlich. Letztere weist zwar aggressivere Reaktionsbedingungen auf und reduziert damit die Verluste über nicht aufgeschlossene Rohphosphatpartikel, dem gegenüber stehen aber höhere Verluste durch Co-Kristallisation von Calciumphosphat und anhaftender Produktsäure aufgrund einer weniger gründlichen Filterkuchenwäsche.

Tabelle 4 listet Vor- und Nachteile der beiden Verfahrensvarianten auf.

Tabelle 4 Überblick über Vor- und Nachteile der Phosphorsäureherstellung mittels Dihydrat- und Hemihydrat-Verfahren

Verfahren	Vorteil	Nachteil
<b>Dihydrat</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Vergleichsweise einfache Verfahrensführung</li> <li>▪ Einfacher An- und Abfahrvorgang, kein Phasenwechsel</li> <li>▪ Flexibel hinsichtlich eingesetzter Rohphosphatqualität</li> <li>▪ Nassaufmahlung Rohphosphat möglich</li> <li>▪ Geringere Anforderungen an Korrosionsbeständigkeit der Anlagenteile</li> <li>▪ Umfangreiche Betriebserfahrung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Konzentration Filtersäure auf max. 28 % bis 30 % begrenzt</li> <li>▪ Energiebedarf für Säureeinengung</li> <li>▪ Anlagen zur Dampferzeugung und Zwischenlagerung von Filtersäure notwendig</li> <li>▪ Meistens Rohphosphatmahlung notwendig</li> <li>▪ Niederschlagsbildung nach Einengung</li> <li>▪ Klärung für die Herstellung von Merchant Grade Acid notwendig</li> </ul>
<b>Hemihydrat</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Säurekonzentrationen 40 % bis 48 % direkt vom Filter ohne weitere Einengung möglich</li> <li>▪ Säure mit niedrigen Al, F, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Gehalten</li> <li>▪ Wenn keine Einengung auf 54 % erforderlich, dann nur kleine Zwischenlagertanks notwendig</li> <li>▪ Wenig Nachfällungsprozesse in eingenger Säure</li> <li>▪ Keine Rohphosphatmahlung notwendig</li> <li>▪ Stabiler Anlagenbetrieb</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Phosphorverluste durch Co-Kristallisation und begrenztem Einsatz von Küchenwaschwasser</li> <li>▪ Höhere Anforderung an Korrosionsbeständigkeit verbauter Materialien</li> </ul>

### 2.2.8 Mehrstufige Varianten

Neben den beiden einstufigen Grundvarianten Dihydrat-bzw. Hemihydrat-Verfahren existieren noch Prozesse, die eine oder zwei Umkristallisationsstufen vorsehen (Dihydrat zu Hemihydrat und umgekehrt). Zum Teil weisen die Verfahrenskonzepte auch mehrere Filtrationsstufen auf, für nähere Informationen wird auf die Fachliteratur verwiesen [27, 72].

Den Nachteilen der mehrstufigen Verfahren, nämlich erhöhter verfahrenstechnischen Aufwand sowie gesteigerte Prozesskomplexität, stehen die Vorteile höherer Phosphorausbeuten sowie die Gewinnung eines reineren Phosphorgipses gegenüber. Letzterer kann bei mehrstufigen Verfahren im Gegensatz zum Koppelprodukt aus Dihydrat- und Hemihydrat-Anlagen in der Regel direkt für die Baustoffherstellung verwendet werden [27].

Bei der Entscheidung für eine Verfahrensvariante sind mehrere Faktoren gegeneinander abzuwägen. Hier ist neben lokalen Rohstoff- und Energiekosten und der Verfügbarkeit von Investitionsmitteln auch von Bedeutung, ob die Weiterverarbeitung der Säure am Anlagenstandort erfolgt und ob eine Deponierung des Phosphorgipses möglich ist. Insbesondere letzter Faktor ist ausschlaggebend dafür, dass die wenigen in Europa und Japan noch betriebenen Phosphorsäureanlagen zumeist nach mehrstufigen Verfahren operieren und so eine Deponierung des entstehenden Phosphorgipses vermeiden.

### 2.2.9 Thermische Route

Die thermische Phosphorsäureroute hat ihren Startpunkt bei der Gewinnung von elementarem Phosphor, der auch als weißer oder gelber Phosphor bezeichnet wird, durch die reduktive Umsetzung von Rohphosphat. Nach Oxidation des Elements mit Luftsauerstoff erfolgt die Reaktion mit Wasser zu Phosphorsäure von hoher Reinheit. Nachteil des Herstellungsverfahrens ist der hohe elektrische Energiebedarf, der für die Bereitstellung des elementaren Phosphors notwendig ist. Gestiegene Energiepreise und eine strenge Umweltgesetzgebung haben dazu geführt, dass in Europa heute keine Produktionsstätten für elementaren Phosphor mehr betrieben werden. Die verbliebenen

Anlagen in China, Kasachstan, Vietnam und den USA nutzen häufig günstigen Überschussstrom aus Wasserkraft [105].

Die Gewinnung des elementaren Phosphors erfolgt durch Aufschmelzen einer Mischung aus Rohphosphat, Koks und Siliziumdioxid in einem elektrisch beheizten Lichtbogenofen. Formel (2-5) gibt in vereinfachter Form das Reaktionsgeschehen wieder. In der Schmelze reduziert Kohlenstoff Phosphor in seinen Verbindungen, der daraufhin als Gas aus dem Ofen austritt. Daneben entstehen hauptsächlich die Produkte Kohlenmonoxid und eine calcium- und siliziumreiche Schlacke.

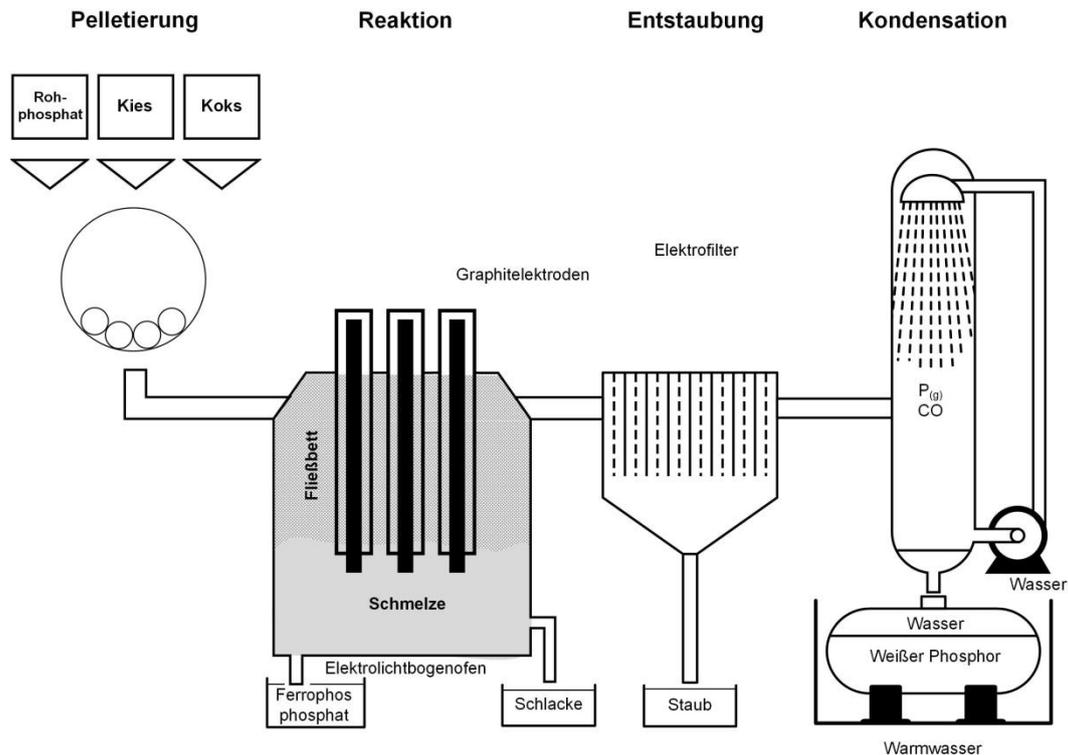


Abbildung 23 Schematische Darstellung der Herstellung von elementarem Phosphor; eigene Darstellung nach [105]

Die Rohstoffaufbereitung und das Herstellungsverfahren für elementaren Phosphor zeigt schematisch Abbildung 23. Damit im in der Rohstoffzuführung des Elektrolichtbogenofens eine für das Produktgas durchlässige Schüttung entsteht, bedarf es vorab einer Aufbereitung des Rohphosphats zu Pellets. Hierzu wird das Erz nach Aufmahlung mit anorganischen Bindemitteln und Wasser auf Pelletiertellern agglomeriert und nach Trocknung zur Verfestigung gesintert.

Im eigentlichen Produktionsprozess erfolgt ein Mischen der Erzpellets mit brikketiertem Koks als Reduktionsmittel sowie Kies, der als Schlackebildner fungiert. Im Elektrolichtbogenofen liegt der Großteil des Materials als Schmelze vor, in die Flüssigphase eingetauchte Elektroden bewerkstelligen den Energieeintrag, um die Temperatur des Reaktionsmediums auf ca. 1500 °C zu halten. Das durch Reduktion des Rohphosphats freigesetzte Produktgas, das aus einer Mischung aus gasförmigem elementarem Phosphor und Kohlenmonoxid besteht, entweicht nach oben aus dem Ofen und durchströmt die Rohstoffschüttung. Das kontinuierliche Abziehen von Schmelze am Grund des Ofens bewirkt, dass das Fließbett über dem aufgeschmolzenen Material sich stetig in einer Abwärtsbewegung befindet und so für eine Nachführung von Rohstoff sorgt. Das ausgeschleuste Material wird abgeschreckt, zerkleinert und die Schlacke z. B. im Straßenbau als Ersatzbaustoff verwertet.

Dem Element Eisen kommt im Verfahren eine besondere Rolle zu. Es wird durch den Prozess ebenfalls in seinen Verbindungen reduziert und bildet mit Phosphor und anderen erstämmigen Metallen eine separate Phase von höherer Dichte. Das sogenannte Ferrophosphat besteht zu rund 75 % aus Eisen und zu 25 % aus Phosphor und wird am Boden des Ofens als separate Schlackefraktion abgezogen und an Stahlwerke abgegeben. Hohe Eisengehalte des Rohstoffs reduzieren die Phosphorausbeute und erhöhen den Koksbedarf und sind daher unerwünscht.

Nach dem Austritt aus dem Ofen enthält das Produktgasgemisch noch wesentliche Mengen Staub, die mittels Elektrofilter abgeschieden werden. Im Anschluss wird der Gasstrom in Sprühtürme zur Kühlung eingeleitet; hierbei kondensiert Phosphor, der zum Schutz vor Oxidation bis zur weiteren Verwendung unter Wasser gelagert wird. Das gasförmige Kohlenmonoxid wird am Kopf des Turms abgezogen und als heizwertreiches Gas im Sinterofen der Rohstoffaufbereitung oder an anderer Stelle in der Anlage thermisch verwertet.

Für die eigentliche Phosphorsäureherstellung wird Phosphor durch Erwärmung über den Schmelzpunkt (ca. 45 °) verflüssigt und meist zusammen mit Wasser in Reaktoren eingedüst, in denen die stark exotherme Oxidation (>3.000 kJ/mol) und Hydrolyse erfolgen.

### 2.2.10 Reinigung von Rohphosphorsäure

Tabelle 5 zeigt typische Bandbreiten von Phosphor- und kumulierten Fremdstoffgehalten für verschiedene innerhalb der Phosphatindustrie gehandelte Phosphorsäurequalitäten.

Tabelle 5 Überblick über Phosphor- und Fremdstoffgehalt verschiedener Phosphorsäurequalitäten; [95]

Bezeichnung	Bereich Phosphorkonzentration /% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Bereich kumulierter Fremdstoffgehalt/ppm
Filtersäure	28-33	5.000-25.000
Düngemittelsäure (Merchant Grade Acid)	42-54	10.000-50.000
Feedsäure für Säureaufbereitungsanlage	54-59	5.000-25.000
Raffinat Säureaufbereitungsanlage	25-45	20.000-50.000
Technische Säure	50-61,6	500-5.000
Lebensmittelsäure	61,6	0,5-250
Pharmasäure	61,6	0,5-100
Semi LCD Säure	61,6	0,1-1
Semi Semi Säure	61,6	0,01-0,1

Kommt das Produkt für andere Anwendungen als die Düngemittelherstellung zum Einsatz, wird es vorab einer Reinigung unterzogen. Die stetige Weiterentwicklung der Aufbereitungsverfahren sowie weltweit gestiegene Energiepreise haben dazu geführt, dass heute häufig gereinigte Nassphosphorsäure in Gebieten zur Anwendung kommt, die früher thermischer Säure vorbehalten waren [1, 105]. So entfällt heute bei den industriellen Anwendungen ein Anteil von ca. 30 % auf gereinigte Nassphosphorsäure [2].

Für die Aufreinigung der Säure stehen eine Reihe verschiedener Verfahren zur Verfügung, unter denen die Solventextraktion eine herausragende Rolle einnimmt (Tabelle 6). Ziel der Aufbereitung ist, den Schadstoffgehalt soweit zu reduzieren, dass die Säure die Spezifikationen für die jeweils angedachte Verwendung erfüllt. Die Herstellung von Futtermittelphosphaten erfordert z. B. oft nur eine Defluorierung der Nassphosphorsäure, während die Ätzlösung für die Halbleiterindustrie (Semi LCD Säure) allenfalls Spuren von Verunreinigung enthalten darf. Oft werden verschiedene Reinigungsverfahren miteinander kombiniert, ein und derselbe Prozessschritt kann hier je nach Anwendung als Vor-, Haupt- bzw. Nachbehandlung fungieren [95].

Tabelle 6      *Reinigungsverfahren von Rohphosphorsäure; verändert nach [95]*

Verfahren	Kurzbeschreibung
Desulfatierung	Reduktion des freien Sulfatgehalts von 2 % $\text{SO}_4^{2-}$ bis 4 % $\text{SO}_4^{2-}$ auf 0,5 % $\text{SO}_4^{2-}$ durch Zugabe einer Calcium- oder Bariumquelle, z. B. fein gemahlene Rohphosphat.
Defluorierung	Zugabe von reaktivem Silizium mit nachfolgender Einengung der Säure und Austreiben von Hexafluorokieselsäure
Dearsenifikation	Abtrennung von Schwermetallen, insbesondere Arsen durch Sulfidfällung, Reduktion der Arsenkonzentration von ca. 100 ppm auf <3 ppm
Reduktion Organikanteil	Behandlung mit Aktivkohle
Entfernung von Verfärbungen	Erzeugung eines wasserklaren Produkts durch Adsorption oder Oxidation
Solventextraktion	Reduktion kationischer und anionischer Verunreinigungen durch Solventextraktion der Säure mit wasserunlöslicher organischer Phase und Reextraktion der reinen Säure mit Wasser
Gefrier-Kristallisation	Temperaturabsenkung bis zur Kristallisation der Phosphorsäure, Fest-Flüssig-Trennung von der verbliebenen Mutterlauge. Bei vorgereinigtem Feed Reinheiten von <50 ppb erreichbar
Ultrafiltration	Abtrennung von Verunreinigungen durch Membranfiltration bei hohem Druck

Für die Solventextraktion, Gefrier-Kristallisation und der Ultrafiltration ist zu beachten, dass sie die Säure in einen reinen und unreinen Stoffstrom aufteilen. Das Raffinat (Solventextraktion), die verbleibende Mutterlauge (Kristallisation) bzw. das Retentat (Ultrafiltration) enthalten die Verunreinigungen, die vorher in der Reinphase enthalten waren und weisen damit einen höheren Schadstoffgehalt auf als die Ausgangssäure. Der von der Rohsäure in den gereinigten Teilstrom transferierte Phosphoranteil, der sogenannte „Split“, beträgt z. B. bei der Solventextraktion in etwa 50 % bis 70 % [96]. Das Nebenprodukt der Reinigungsverfahren wird zumeist für die Herstellung von Düngemittel verwendet, nur in seltenen Fällen erfolgt eine starke Aufkonzentrierung der Schadstoffe in einem Teilstrom, der anschließend deponiert wird [95].

Aufgrund der großen industriellen Bedeutung wird nachfolgend als Beispiel für ein Rohphosphorsäure-Reinigungsverfahren der prinzipielle Ablauf der Solventextraktion erläutert. Das zugrundeliegende Prinzip ist für alle Prozesse dieser Art gleich, Unterschiede bestehen vor allem bei der Art des verwendeten organischen Extraktionsmittels und den verfahrenstechnischen Apparaten. Für Detailinformationen wird auf die Fachliteratur verwiesen wie z. B. [95, 106 bis 108].

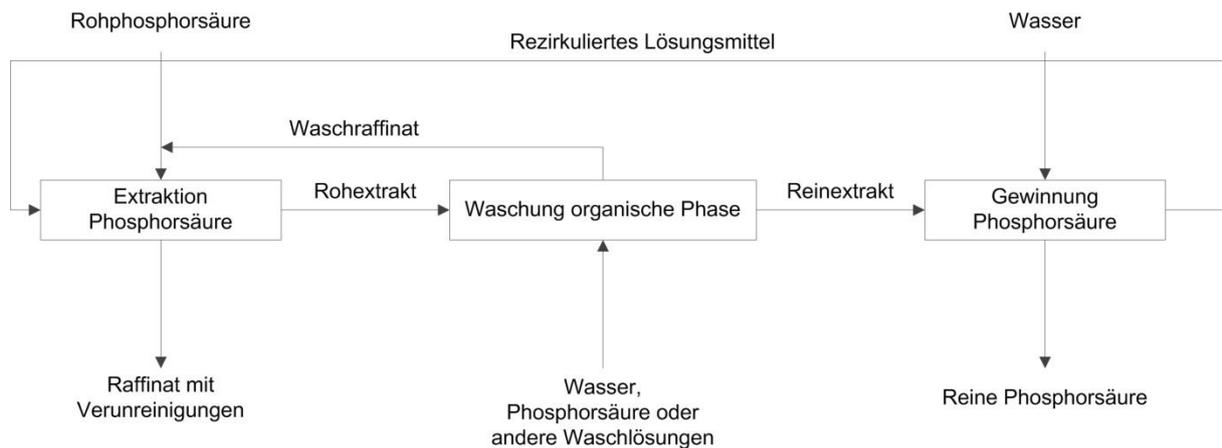


Abbildung 24 Schematischer Ablauf der Reinigung von Rohphosphorsäure mittels Solventextraktion; eigene Darstellung nach [96]

Das Verfahren bringt vorgereinigte Rohphosphorsäure mit einer Konzentration von 40 % bis 50 % mehrstufig im Gegenstrom mit einem organischen Lösungsmittel in Kontakt. Hierbei löst sich ein Teil der Säure in der organischen Phase, während der andere Teil sowie die Mehrheit der Verunreinigungen in der wässrigen Phase verbleiben. Der phosphorreiche Rohextrakt wird mehrstufig mit geringen Mengen Wasser, Phosphorsäure oder anderen Waschlösungen in Kontakt gebracht, um den Fremdstoffgehalt weiter zu reduzieren. Die Gewinnung der Reinsäure aus der organischen Phase erfolgt durch Mischen mit Wasser und Abtrennung der wässrigen Phase oder Destillation der zumeist leicht flüchtigen organischen Phase. Im Anschluss wird das abgereicherte Lösungsmittel wieder zurück zur initialen Extraktionsstufe geführt. Wurde die Reinsäure mittels Auswaschen mit Wasser gewonnen, so unterzieht der Prozess meist vorab einen Teil des Solvents einer Aufreinigung über Destillation.

## 2.3 Phosphorhaltige Reststoffe insbesondere Klärschlammasche

Klärschlammasche ist der feste Rückstand der Monoverbrennung von Klärschlamm. Da die Temperaturen im Verbrennungsprozess zu niedrig sind, um Phosphor wie z. B. bei der Herstellung von elementarem Phosphor (Abschnitt 2.2.9) in die Gasphase zu überführen, reichert er sich wie die meisten im Schlamm enthaltenen Metalle im Verbrennungsrückstand an. Nachfolgende Ausführungen geben einen Überblick zu Zielen und Techniken der Klärschlammverbrennung sowie zu Eigenschaften und Verwertungspraxis der dabei anfallenden Aschen. Die Betrachtung konzentriert sich auf Deutschland. Zudem werden die Phosphorpotenziale von anderen Reststoffen aufgezeigt, die ebenfalls als Ausgangspunkt für eine Phosphorrückgewinnung diskutiert werden.

### 2.3.1 Klärschlammbehandlung und Arten der thermischen Klärschlammverwertung

Als Rückstand des Abwasserreinigungsprozesses enthält Klärschlamm neben organischen und anorganischen Komponenten im Rohzustand bis zu 99 % Wasser. Aufgabe der Prozesskette der Schlammbehandlung ist die Teilmineralisierung bzw. Aktivitätsreduzierung des biologischen Schlammanteils sowie die Volumen- und Massenreduktion. Hierzu kommt eine Reihe von Verfahren zur Stabilisierung und Trockengehaltserhöhung des Reststoffs zum Einsatz, wie etwa die anaerobe Behandlung im Faulbehälter oder die maschinelle Schlammmentwässerung mit Dekanterzentrifugen [109].

Das Ausmaß der Wasserabtrennung wird von der nachfolgenden Entsorgungs- bzw. Verwertungsart des Schlammes bestimmt. So ist z. B. für eine selbstgängige Verbrennung bei der konventionellen thermischen Klärschlammbehandlung ein Mindestenergiegehalt der Originalsubstanz von ca. 4 MJ/kg bis 6 MJ/kg notwendig [110]. Der spezifische Brennwert eines Schlammes ist in erster Linie eine Funktion seines Wassergehalts, aber auch der Anteil an organischem Material sowie dessen Zusammensetzung haben Einfluss. Da maschinell entwässertes Schlamm in der Regel einen maximalen Trockensubstanzgehalt von rund 35 % aufweist, wird der Wert im Vorfeld der Monoverbrennung mittels

thermischer Trocknung auf mindestens 42 % bis 45 % angehoben (Teiltrocknung). Vollgetrockneter Schlamm weist dagegen einen Trockensubstanzgehalt von 85 % bis 90 % auf. Als Alternative zur Wasserentfernung mit Hilfe thermischer Energie kann der Brennwert des Materials auch durch Zugabe hochkalorischer Energieträger wie z. B. Kohle oder Ersatzbrennstoffe erhöht werden [110]. Da hier trotz Konditionierung das Brennstoffgemisch zum Großteil aus Klärschlamm besteht, gilt auch diese Art der thermischen Verwertung als Monoverbrennung [111]. In Abgrenzung dazu wird die thermische Schlammverwertung in Kohle- oder Müllheizkraftwerken bzw. Drehrohröfen der Zementindustrie als Mitverbrennung bezeichnet.

Vorteil aller genannten thermischen Klärschlammbehandlungsverfahren ist neben der vollständigen Zerstörung der enthaltenen organischen Schadstoffe und Pathogene die Massenreduktion sowie die Nutzung des Energiegehalts. Bei der Mitverbrennung besteht der Nachteil, dass aufgrund von Verdünnungseffekten in den Verbrennungsrückständen bzw. der Einbindung in den Zementklinker eine Phosphorrückgewinnung nicht sinnvoll durchführbar ist.

### 2.3.2 Technik der Klärschlammmonoverbrennung

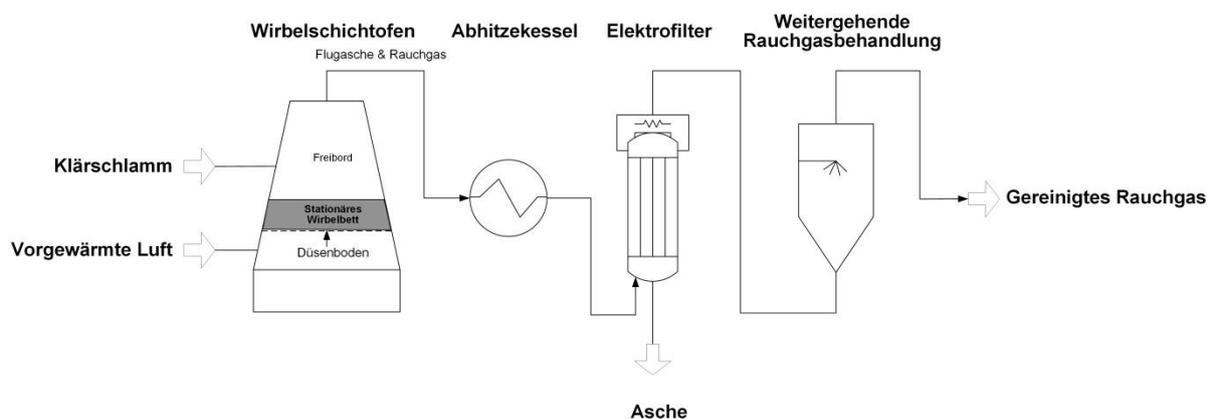


Abbildung 25 Schematische Darstellung der Klärschlammmonoverbrennung im Wirbelschichtofen; eigene Darstellung

Die am weitesten verbreitete Technik der Klärschlammmonoverbrennung ist die thermische Behandlung in einer stationären Wirbelschichtfeuerung [111], die schematisch in Abbildung 25 dargestellt ist. Etwa 90 % der in Deutschland als Monocharge behandelten Klärschlämme werden in Wirbelschichtöfen verbrannt [112]. Vorteilhaft ist hier vor allem das schnelle An- und Abfahrverhalten, die gute Regelbarkeit und das Fehlen mechanisch beweglicher Teile und der daraus resultierende geringe Verschleiß der Anlagenkomponenten [25, 111].

Im Wirbelschichtofen wird der (teil)getrocknete bzw. konditionierte Schlamm meist mittels Wurfbeschickern von oben auf ein heißes Wirbelschichtbett aus Sand aufgegeben, das mit Hilfe der über einen Düsenboden zugeführten Verbrennungsluft in der Schwebe gehalten wird. Die agglomerierten Schlammpartikel sinken im stationären Wirbelbett herab und werden durch die starke Bewegung des Bettmaterials zerrieben. Hierbei kommt es zum Verdampfen von Wasser, Freisetzung flüchtiger Substanzen sowie zur Oxidation der verbliebenen kohlenstoffreichen Fraktion. Die dabei freiwerdende Energie sorgt für die Aufrechterhaltung des Verbrennungsprozesses. Anschließend werden die entstandenen Aschepartikel zusammen mit dem heißen Abgas in Richtung der Rauchgasreinigungssysteme ausgetragen und durchströmen hierbei das Freibord (Ofenraum oberhalb des Wirbelbettes) bevor sie nach Passage des Abhitzekeessels zu über 99 % im Elektrofilter abgeschieden werden. Die Flugasche wird in regelmäßigen Abständen von den Oberflächen der Abscheideelektrode abgeklopft und mit geeigneten Aggregaten in Lagersilos gefördert, bevor sie zur Verwertung oder

Entsorgung abtransportiert wird. Das verbliebene staubarme Rauchgas wird mit einer Kombination weiterer Rauchgasreinigungssysteme behandelt und in die Atmosphäre entlassen [111].

Neben der stationären Wirbelschicht sind weitere etablierte Feuerungsarten für die Klärschlammmonoverbrennung der Etagenöfen, der Etagenwirbler sowie die Rostfeuerung [25]. Alternative Behandlungsverfahren, insbesondere für kleinere Anlagengrößen sind derzeit in der Entwicklung, Erprobung und Optimierung [113]. Für Detailinformationen zu Techniken der Klärschlammmonoverbrennung wird auf die Fachliteratur verwiesen (z. B. [111]).

### 2.3.3 Bildung, Materialeigenschaften und Zusammensetzung von Klärschlammmasche

Im Vergleich mit anderen biogenen Brennstoffe wie z. B. Holz weist Klärschlamm einen hohen Aschegehalt von durchschnittlich 41 % der Trockenmasse auf (Bandbreite 21 % bis 76 %) [26]. Zu den Aschebildungsvorgängen in der Feuerung existieren nur wenige Erkenntnisse. Es wird vermutet, dass es zur simultanen Zersetzung und Neubildung von Mineralphasen kommt, die von einer Aerosolbildung sowie teilweisen Aufschmelzung bzw. Sinterung der anorganischen Schlammanteile begleitet wird. In Kombination mit den turbulenten Strömungsverhältnissen im Ofen führt dies zur Neubildung von Partikeln mit feinverteilter Mischphasenzusammensetzung und unebener Partikeloberfläche, die fladen- bis sphäroidförmige Körner enthalten [114 bis 116]. Abbildung 26 zeigt eine REM-Aufnahme eines Aschepartikels.

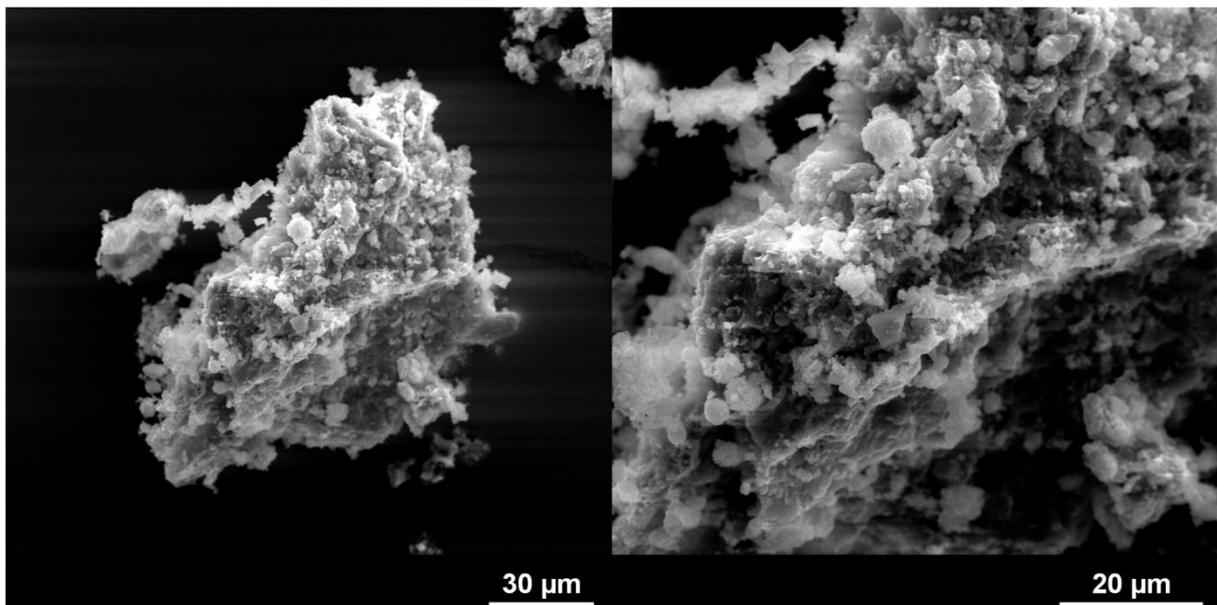


Abbildung 26 REM-Aufnahme eines Klärschlammaschenpartikels in unterschiedlichen Vergrößerungen; eigene Darstellung

Die Materialeigenschaften von Klärschlammaschen werden maßgeblich beeinflusst von der Zusammensetzung des verbrannten Klärschlammes, der Feuerungsart und den Verbrennungsparametern. Die Schlammkomposition hängt wiederum ab von der Abwasserzusammensetzung und den eingesetzten Behandlungstechniken, insbesondere der Technik der vermehrten Phosphorelimination. Wird der Schlamm in einer Wirbelschicht verbrannt, so resultiert ein pulverförmiger Feststoff, dessen Farbe von grau bis rot-braun reichen kann (Abbildung 38 in Abschnitt 3.1.2).

Tabelle 7 enthält mittlere Materialkennwerte von Klärschlammmasche. Die zum Teil große Streubreite der Messwerte zeigt die Heterogenität der verschiedenen Verbrennungsrückstände. Die relativ große Differenz zwischen Schütt- und Partikeldichte ist ein Hinweis auf eine ausgeprägte Porosität des Materials. Eine beobachtete Zunahme der Partikeldichte durch Erhitzen von Aschen von 650 °C auf 1.100 °C steht mit dem Vorhandensein eines relativ großen Porenvolumens im Einklang, das sich durch Sintern- bzw. Schmelzen der Partikel verkleinert.

Tabelle 7 Typische Materialkennwerte von Klärschlammasche aus der Literatur; [117]

Aspekt	Mittelwert	Bandbreite	Anzahl ausgewertete Analysen
Mittlerer Partikeldurchmesser/ $\mu\text{m}$	49	8 – 263	10
BET-Oberfläche/ $(\text{m}^2/\text{g})$	10,8	5,4 – 23,8	8
Schüttdichte/ $(\text{dm}^3/\text{kg})$	0,9	0,4 – 1,5	13
Partikeldichte/ $(\text{dm}^3/\text{kg})$	2,6	1,8 – 2,9	45

Eine detaillierte Analyse zu Elementgehalten der 2012 in Deutschland angefallenen Klärschlammmonoverbrennungsaschen wurde von Krüger und Adam durchgeführt [26]. Die Durchschnittsgehalte der Hauptbestandteile von Klärschlammmonoverbrennungsaschen aus Anlagen, die ausschließlich kommunale Schlämme behandeln zeigt Tabelle 8. Die Elementgehalte weisen relativ große Streubreiten auf, im Fall von Aluminium und Eisen resultieren die Unterschiede aller Wahrscheinlichkeit nach aus dem jeweils zur Phosphorelimination eingesetzten Fällmittel. Für Calcium und Phosphor ist denkbar, dass die Abwasserzusammensetzung ausschlaggebend ist (Wasserhärte, Anteil kommunales bzw. industrielles Abwasser). Der Siliziumanteil ist vermutlich unter anderem auf Sand zurückzuführen, der nicht im Sandfang der Kläranlage abgetrennt wurde bzw. als Bettmaterial der Wirbelschichtverbrennung zusammen mit der Asche ausgetragen wurde. Der Maximalwert für Phosphor von über 13 % verdeutlicht das Potenzial von Klärschlammasche als sekundäre Phosphorquelle. Der Wert entspricht ca. 90 % des Gehalts eines durchschnittlichen Rohphosphatkonzentrats.

Tabelle 8 Kennwerte der Zusammensetzung von Klärschlammaschen aus Deutschland aus Anlagen, die ausschließlich kommunale Klärschlämme verbrennen n=151; [26]

Element	Mittelwert/%	Bandbreite/%
Al	5,4	2,2 - 20,2
Ca	10,2	6,9 - 17,7
Fe	10,7	1,8 - 20,3
P	9,3	5,9 - 13,1
Si	11,7	4,4 - 20,7

Aus mineralogischer Sicht bestehen Klärschlammaschen aus amorphen und kristallinen Anteilen. Je nach Zusammensetzung des verbrannten Schlammes und den Charakteristika des Verbrennungsvorgangs liegt der kristalline Anteil zwischen 25 % und 65 % [117]. Sehr häufig detektierte Mineralphasen sind Quarz und Whitlockit, viele Aschen enthalten Calcit, Magnetit, Hämatit, Gips und Anhydrit, in einigen Fällen wurden auch Eisenphosphate, Aluminiumphosphate sowie Alumosilikate identifiziert [114, 115, 117 bis 123]. Detaillierte mineralogische Untersuchungen an Klärschlammaschen mit Mikrosondenanalyse ergeben, dass in den Aschen meist nur Quarz und Hämatit in klar voneinander abgrenzbaren Partikeln vorliegen, während die anderen Phasen feinverteilt im Gemisch mit anderen Aschebestandteilen auftreten [114, 124].

In wässrigen Suspensionen zeigen die Verbrennungsrückstände in der Regel basische Eigenschaften mit pH-Werten bis ca. 12 durch alkalisch wirkende Verbindungen, die während der Klärschlammverbrennung entstehen [36, 117, 125 bis 127]. Eine Literatursauswertung ergibt einen Durchschnittswert von pH 9 (n=31) [117]. Die pH-Wert-Erhöhung kann aber auch durch feste Produkte bzw. zum Feststoff eingedampfte Rückstände der Rauchgasreinigung verursacht werden, da diese zum Teil zusammen mit den Aschen entsorgt werden. Sie enthalten zum Teil relativ große Mengen an nicht umgesetztem basisch wirkendem Calciumoxid.

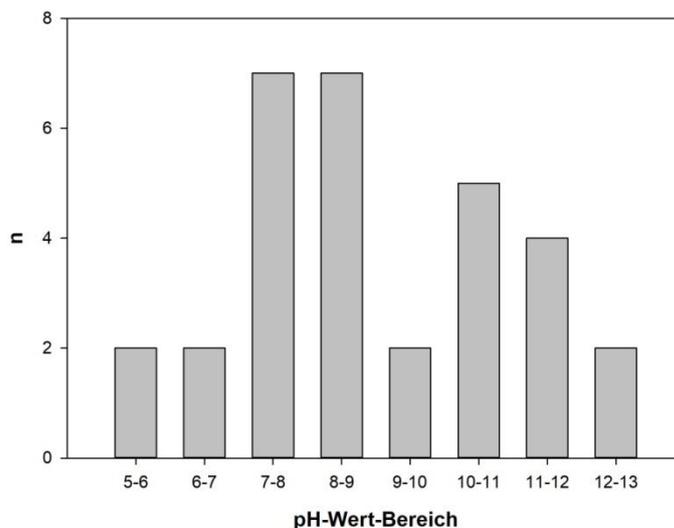


Abbildung 27 Verteilung der pH-Werte unterschiedlicher Untersuchungen zur basischen Wirkung von Klärschlammaschen in wässrigen Suspensionen; eigene Darstellung nach [117]

### 2.3.4 Stand und Perspektiven der Klärschlammverbrennung in Deutschland

Die ersten Anlagen zur Klärschlammmonoverbrennung wurden in Deutschland in den 1970er Jahren errichtet [128], seitdem hat die Bedeutung der thermischen Klärschlammbehandlung deutlich zugenommen. Wurden 1995 in Deutschland nur etwa 9 % der in öffentlichen Abwasserbehandlungsanlagen anfallenden Klärschlammmenge verbrannt, werden heute rund 65 % des jährlichen Gesamtanfalls von ca. 1,8 Mio. Mg TS im Rahmen der Mono- und Mitverbrennung thermisch behandelt [25, 30], wobei auf den Mitverbrennungspfad die etwas größere Menge entfällt (Tabelle 9). Im europäischen Vergleich zeigt sich, dass nur die Schweiz und die Niederlande größere Anteile ihres Schlamm-aufkommens verbrennen als Deutschland [129]. Aufgrund der höheren Bevölkerungszahl wird hier jedoch absolut gesehen mehr Material thermisch behandelt.

Tabelle 9 Mengengerüst der Klärschlammverbrennung in Deutschland 2016; [30, 130]

Aspekt	Ausprägung
<b>Klärschlamm-mengen</b>	<b>/Mio. Mg TS</b>
Angefallen	1,8
Thermisch behandelt	1,1 (65 %)
<b>Thermischer Behandlungspfad</b>	<b>/%</b>
Monoverbrennung	43
Mitverbrennung	57
<b>Mitverbrennung</b>	<b>/%</b>
Kohlekraftwerke	77
Zementwerke	18
Abfallverbrennung	5

Derzeit sind in Deutschland 23 Klärschlammmonoverbrennungsanlagen in Betrieb, die ausschließlich oder teilweise kommunale Schlämme verbrennen, daneben behandelt eine Reihe von betrieblichen Anlagen ausschließlich Schlämme industriellen Ursprungs [26]. Die 23 kommunalen Anlagen weisen eine technische Kapazität von ca. 600.000 Mg TS Klärschlamm auf, die Differenz zu den 2014 in Deutschland monoverbrannten ca. 470.000 Mg TS Klärschlamm aus öffentlichen Abwasserbehandlungsanlagen ergibt sich durch mitverbrannte Ersatzbrennstoffe (z. B. Rechen-, Sandfanggut), industrielle sowie ausländische kommunale Schlämme [130].

Es ist davon auszugehen, dass in Deutschland mittelfristig in erster Linie aufgrund der novellierten Klärschlammverordnung (AbfKlärV), aber auch durch Änderungen in der Düngemittelverordnung (DüV, DüMV) die in Monoverbrennungsanlagen behandelten Schlammengen deutlich zunehmen werden. Eine fundierte Abschätzung prognostiziert bis 2033 eine notwendige Erweiterung der Monoverbrennungskapazitäten von derzeit ca. 660.000 Mg TS/a um rund 280.000 Mg TS, was eine Aufstockung um rund 42 % bedeutet [130]. Andere Schätzungen sehen mittelfristig sogar einen Kapazitätsbedarf von 500.000 Mg TS/a bis 600.000 Mg TS/a [131].

### 2.3.5 Mengenaufkommen und Verwertungspraxis von Klärschlammasche in Deutschland

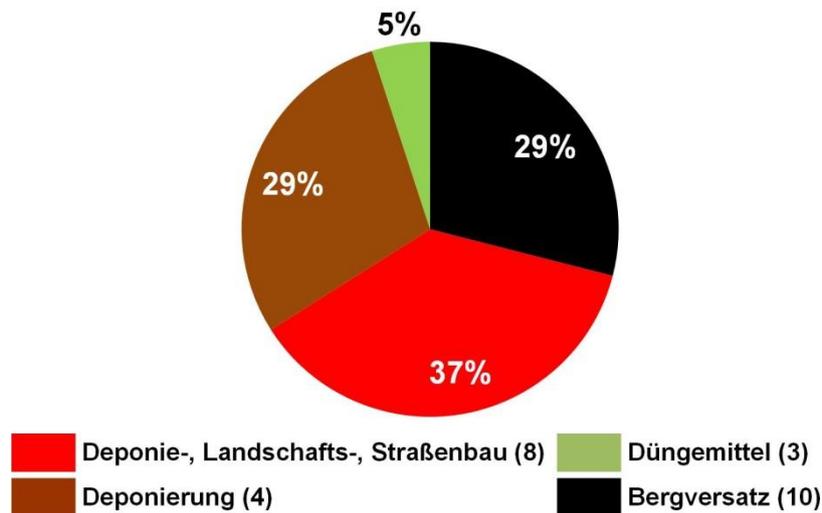


Abbildung 28 Massenanteile der Verwertungs- und Entsorgungspfade von Klärschlammasche in Deutschland, in Klammern Anzahl der Anlagen; eigene Darstellung nach [26]

Das weltweite jährliche Klärschlammascheaufkommen wird auf rund 1,7 Mio. Mg geschätzt [132], die 2012 in Deutschland angefallene Aschemasse betrug ca. 300.000 Mg. In der Bundesrepublik erfolgt eine Verwertung als Baustoff im Deponie-, Landschafts- sowie Straßenbau, daneben wird mit 5 % ein geringer Teil zu Düngemitteln verarbeitet. Die restlichen Anteile werden auf Deponien abgelagert oder im Bergversatz verwertet. Die Verteilung der verschiedenen Verwertungs- und Entsorgungspfade in Deutschland zeigt Abbildung 28 [26].

Die Düngewirkung unbehandelter Klärschlammasche ist Gegenstand kontroverser Diskussionen. Die Mehrheit der bisher vorgenommenen Untersuchungen ergibt eine sehr geringe Pflanzenverfügbarkeit [133 bis 136], zum Teil wird dem Material aber auch eine mit Mineräldüngern vergleichbare Wirkung attestiert [134]. Auch wenn eine relevante Düngewirkung unterstellt wird, so verhindert die Schadstoffbelastung der Aschen in vielen Fällen eine direkte landwirtschaftliche Nutzung des darin enthaltenen Phosphors. Nur rund ein Drittel der in Deutschland anfallenden Klärschlammaschen hält die Grenzwerte der Düngemittelverordnung ein. Häufig verhindert hier eine Grenzwertüberschreitung für Nickel und Blei eine mögliche landwirtschaftliche Verwertung [26].

Neben der Nutzung als Phosphorquelle wird für Klärschlammasche auch die Verwendung als nachhaltiger Baustoff diskutiert [118, 132, 137 bis 142]. Einsatzmöglichkeiten sind u. a.:

- Zementzuschlagstoff
- Keramische Anwendungen
- Geotechnische Anwendungen
- Anwendung im Straßenbau

Im Straßenbau und als Deponiebaustoff wird Klärschlammasche bereits heute eingesetzt (Abbildung 28), die anderen Anwendungsmöglichkeiten sind Gegenstand aktueller Forschung.

### 2.3.6 Phosphorpotenziale von anderen Reststoffen als Klärschlamm(asche)

Neben Klärschlamm bzw. Klärschlammasche wird noch eine Reihe anderer Reststoffe als Ansatzpunkt für die Phosphorrückgewinnung diskutiert, von denen einige wichtige Vertreter in Tabelle 10 aufgeführt sind. Die Darstellung ihrer Phosphorpotenziale und der zur Düngezwecken verwerteten Anteile in Relation zum Mineraldüngerbedarf erlaubt eine Einordnung des möglichen Beitrags zur Phosphorversorgung in Deutschland.

*Tabelle 10 Phosphorpotenziale sowie landwirtschaftliche Verwertung von ausgewählten phosphorhaltigen Reststoffen in Deutschland pro Jahr; [143] ergänzt um Angaben aus [26, 144]. Zugrunde gelegter Mineraldüngerbedarf 125.660 Mg P/a, [144]*

Reststoff	Potenzial /10 <sup>3</sup> Mg P	Anteil Potenzial am Mineraldüngerbedarf /%	Landwirtschaftlich verwertet /10 <sup>3</sup> Mg P	Anteil der landwirtschaftlich verwerteten Menge am Mineraldüngerbedarf /%
Klärschlamm	41	32,6	12	9,5
Fleischknochenmehl	129	102,7	33	26,3
Kompost	8,4	6,7	5,1	4,1
Wirtschaftsdünger	253 - 489	201 - 389	152 – 284	121 - 226
Klärschlammaschen aus Anlagen, die nur kommunale Schlämme verbrennen	10,9	8,7	0,55	0,4
Klärschlammaschen aus Anlagen, die kommunale und industrielle Schlämme verbrennen	7,3	5,8	-	-
Summe Klärschlammaschen	18,3	14,5	0,55	0,4

Es wird klar, dass vor allem Fleischknochenmehle und Wirtschaftsdünger einen wesentlichen Beitrag zur Phosphorversorgung der Böden leisten. Die Nährstofffracht in den Ausscheidungen der landwirtschaftlichen Nutztiere übersteigt die mit Mineraldüngern ausgebrachten Phosphormengen deutlich, und auch die Düngung mit Tiermehl leistet einen Beitrag in Höhe von rund einem Viertel des Mineraldüngerbedarfs. Mit 9,5 % ist der Anteil der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung an der Phosphorversorgung der Flächen deutlich kleiner. Die Praxis der bodenbezogenen Klärschlammverwertung steht zudem zunehmend in der Kritik und weist in den letzten Jahren einen rückläufigen Trend auf [30]. Gründe sind die zum Teil geringe Pflanzenverfügbarkeit des im Schlamm enthaltenen

Phosphors [145] sowie mögliche Einträge organischer und anorganischer Schadstoffe in die Böden [25, 146, 147].

Aschen aus der Verbrennung rein kommunaler Schlämme bergen ein Potenzial von ca. 9 % des Mineraldüngerbedarfs. Unter Einbeziehung der Verbrennungsrückstände aus Anlagen, die neben kommunalem Material auch industrielle Schlämme mitverbrennen, erhöht sich das Potenzial auf 14,5 %. Derzeit werden jedoch nur 5 % des Ascheaufkommens in Deutschland landwirtschaftlich verwertet (Abbildung 28 in Abschnitt 2.3.5), was einem Anteil von 0,4 % des Mineraldüngerbedarfs entspricht.

Neben den dargestellten Stoffströmen werden als mögliche Sekundärrohstoffe auch Reststoffe der Nahrungsmittelerzeugung wie z. B. Biertreber, Mühlennebenprodukte oder Kartoffelpresspülpe diskutiert. Hier findet in der Regel eine Verwertung als Futtermittel(rohstoff) bzw. Düngemittel statt, so dass eine Verwertung des darin enthaltenen Phosphors zumeist gegeben ist.

## **2.4 Phosphorrückgewinnungsverfahren**

### **2.4.1 Definition**

Phosphorrückgewinnungsverfahren sind Techniken, mit denen Phosphor aus Sekundärrohstoffen zurückgewonnen werden kann. Ziel ist, das Rezyklat direkt in der Landwirtschaft als Dünger, in der Düngemittelindustrie oder in der Phosphorindustrie zu verwerten. Die Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine gezielte Schadstoffentfrachtung bzw. Wertstoff-Schadstoff-Trennung vorsehen [148].

Entsprechend dieser Definition werden die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung bzw. die direkte Verwendung von (aufgeschlossener) Klärschlammasche als Düngemittel nicht als Phosphorrückgewinnungsverfahren gewertet, da hier eine Wertstoff-Schadstoff-Trennung fehlt. Auch die in dieser Arbeit untersuchte Mitverwertung von Klärschlammasche bei der Phosphorsäureherstellung ist gemäß dieser Definition nur dann als Phosphorrückgewinnungsverfahren zu werten, wenn es dabei zu einer gezielten Schadstoffabtrennung kommt.

### **2.4.2 Einsatzstellen für Phosphorrückgewinnung bei der kommunalen Abwasserreinigung**

Stoffströme der kommunalen Abwasserreinigung weisen zum Teil hohe Phosphorpotenziale auf. Im Gegensatz zu Wirtschaftsdüngern und phosphorreichen biogenen Reststoffen wird der darin enthaltene Nährstoff häufig nicht in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt oder die Kreislaufführung in Gestalt der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung ist mit potenziellen Schadstoffeinträgen in die Umwelt verbunden [25, 146, 147]. Daher setzt die Mehrzahl der bisher entwickelten Phosphorrückgewinnungsverfahren bei Stoffströmen der kommunalen Abwasserreinigung an [148], die auch im folgenden Abschnitt im Mittelpunkt stehen.

Abbildung 37 zeigt schematisch die Prozesskette der Abwasser- und Schlammbehandlung einer typischen kommunalen Kläranlage mit den Einsatzstellen bzw. Stoffströmen, für die bisher Phosphorrückgewinnungsverfahren entwickelt wurden. Neben Klärschlamm und Klärschlammasche kommen auch Prozesswässer der Schlammbehandlung in Frage. Den Ablauf der Abwasserreinigungsanlage für eine Rückgewinnung zu nutzen, erscheint, bedingt durch die dort vorliegenden niedrigen Phosphorkonzentrationen, beim heutigen Stand der Technik noch nicht sinnvoll.

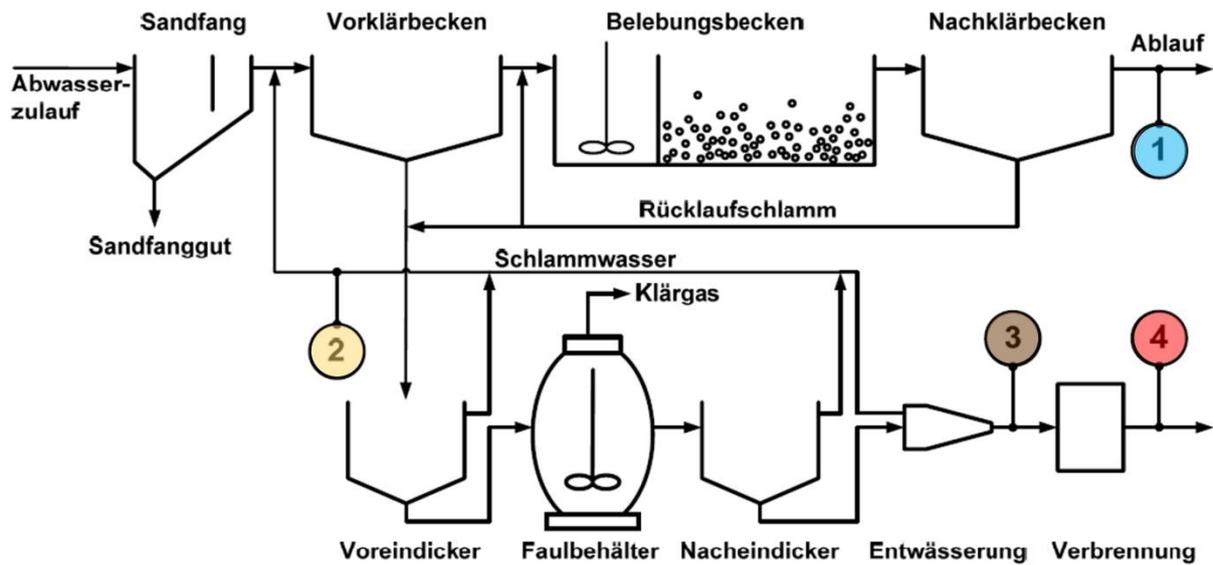


Abbildung 29 Schematische Darstellung der Prozesskette der Abwasser- und Klärschlammbehandlung auf einer kommunalen Kläranlage mit anaerober Schlammstabilisierung. Einsatzstellen bzw. Stoffströme, die für eine Phosphorrückgewinnung in Frage kommen. 1) Kläranlagenablauf, 2) Prozesswasser Faulschlammmentwässerung, 3) Klärschlamm, 4) Klärschlammasche; [149] verändert

Einen Überblick zu Charakteristika der verschiedenen in Abbildung 29 dargestellten Stoffströme zeigt Tabelle 11.

Tabelle 11 Charakteristika von Stoffströmen einer kommunalen Kläranlage, die als Ansatzpunkt für Phosphorrückgewinnungsverfahren in Frage kommen; [150] verändert

Einsatzstelle / Nr. in Abbildung 29	Volumen- / Massenstrom	Phosphorkonzentration / Gehalt	Bindungsform	Rückgewinnungspotenzial bezogen auf Zulauffracht Kläranlage
Ablauf (1)	ca. 200 L/(E d)	< 5 mg/L	Gelöst	max. 55 % <sup>1</sup>
Prozesswasser Schlammbehandlung (2)	(1 - 10) L/(E d)	(20 - 100) mg/L	Gelöst	max. 50 % <sup>2</sup>
Faulschlamm (3)	(0,2 - 0,8) L/(E d)	(30 - 40) g P/kg TS	Gelöst sowie chemisch / biologisch gebunden	max. 90 %
Klärschlammmasche (4)	ca. 25 g/(E d)	(60 - 130) g P/kg OS	Chemisch gebunden	max. 90 %

<sup>1</sup>Sofern keine gezielte Phosphorelimination zum Einsatz kommt

<sup>2</sup>bei ausschließlicher biologischer Phosphorelimination und Klärschlammfäulung bzw. Desintegration

Ob die Phosphorrückgewinnung aus Prozesswässern der maschinellen Schlammbehandlung zielführend ist, hängt von der jeweiligen Umsetzung der vermehrten Phosphorelimination im Abwasserreinigungsprozess ab. Die chemische-physikalischen Phosphorfällung, durchgeführt meist durch Zugabe von Aluminium- oder Eisensalzen zum Abwasser, überführt gelösten Phosphor in Verbindungen geringer Löslichkeit, die nach Fällung und Flockung gemeinsam mit der Klärschlammbiomasse aus dem Prozess entfernt werden. Dagegen wird im Rahmen der vermehrten biologischen Phosphorelimination („Bio-P“), vereinfachend dargestellt, die Phosphoraufnahme der Schlammfäulung stark erhöht, indem sie im Belebungsbecken abwechselnd anoxischen und aeroben Bedingungen ausgesetzt wird

[149, 151]. Im ersten Fall ist Phosphor im Schlamm zu einem wesentlichen Teil chemisch gebunden, im Fall von Bio-P zu überwiegendem Teil biologisch.

Während biologisch gebundener Phosphor durch die Stabilisierung im Faulbehälter zum Teil wieder rückgelöst wird, verbleibt die fällmittelfixierte Phosphorfraktion in der Feststoffphase [152]. Daraus folgt, dass die maschinelle Entwässerung von Bio-P-Klärschlamm eine Flüssigphase mit hoher Phosphorkonzentration ergibt. Bei chemisch-physikalischen Nährstoffelimination ist aus oben angeführten Gründen die Phosphorkonzentration im Prozesswasser der maschinellen Schlammbehandlung für ein sinnvolles Phosphorrecycling in der Regel zu niedrig. Zusammenfassend zeigt sich, dass die Phosphoreliminationstechnik sowohl die Nährstoffkonzentration im Prozesswasser als auch die Phosphorbindungsformen im Schlamm beeinflusst.

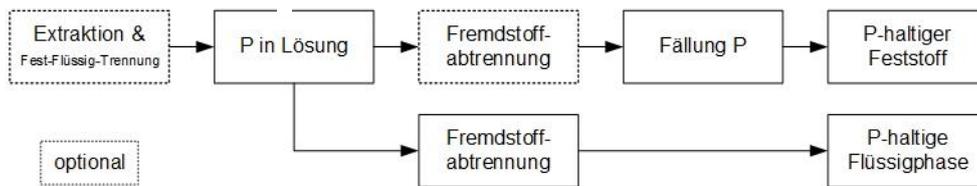
Tabelle 11 zeigt, dass der auf die Kläranlagenzulaufkraft bezogene erreichbare Phosphorrückgewinnungsgrad der Schlammwasserverfahren niedriger ist als der von schlamm- oder aschebasierten Ansätzen. Das liegt nicht an weniger effektiven Prozessen, sondern ist darauf zurückzuführen, dass auch ohne gezielte Maßnahmen die Klärschlamm biomasse ca. 40 % des im Abwasser gelösten Phosphors in biologischer Form inkorporiert, der dort auch im anaeroben Milieu der Faulung verbleibt [152]. Dieser als „konventionelle biologische Phosphorelimination“ bezeichnete Vorgang [151] bedingt, dass sich auch bei Bio-P maximal rund 50 % der Zulaufkraft in den Prozesswässern der Schlammbehandlung wiederfinden und damit eine Obergrenze für die Rückgewinnung aus dem Stoffstrom darstellen.

Eine vermehrte Phosphorelimination vorausgesetzt, werden rund 90 % der Zulaufkraft in den Klärschlamm bzw. in die Klärschlamm asche überführt, was die in Tabelle 11 dargestellten höheren Rückgewinnungspotenziale aus diesen Stoffströmen erklärt [152, 153]. Da die schlamm- bzw. aschebasierten Verfahren aber vor der Phosphorbereitstellung in nutzbarer Form für einen chemischen bzw. thermischen Aufschluss der phosphorhaltigen Verbindungen im Feststoff sorgen müssen, ist sowohl der apparatetechnische Aufwand als auch der Betriebsmittel- und Energiebedarf der Verfahrensguppe wesentlich höher als der von Schlammwasserverfahren. Dem höheren erreichbaren Rückgewinnungsgrad steht damit ein gesteigerter Verfahrensaufwand gegenüber, der sich in entsprechend höheren Kosten niederschlägt [154, 155].

#### **2.4.3 Grundlegende Verfahrensprinzipien**

Von einigen Ausnahmen abgesehen können die bisher entwickelten Verfahren (Tabelle 36 im Anhang), unabhängig vom Stoffstrom, an dem sie ansetzen, grob in nasschemische und thermochemische Ansätze unterteilt werden. Abbildung 30 skizziert die jeweils grundlegenden Verfahrensprinzipien, Tabelle 35 im Anhang enthält eine Systematisierung von Phosphorrückgewinnungsverfahren, die aus [150] übernommen und stellenweise ergänzt wurde.

### Nasschemische Verfahrensprinzipien



### Thermochemische Verfahrensprinzipien

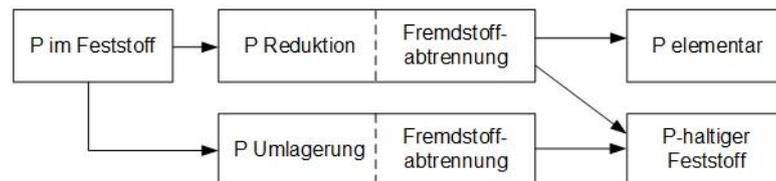


Abbildung 30 Grundprinzipien nasschemischer und thermochemischer Phosphorrückgewinnungsverfahren; eigene Darstellung

Beim nasschemischen Prinzip liegt Phosphor bereits in Lösung vor (Prozesswasser Schlammbehandlung) oder wird durch Extraktion aus Schlamm oder Asche gelöst, gefolgt von einem Prozessschritt zur Abtrennung der verbliebenen phosphorarmen Feststoffphase. Nasschemische Verfahren, die ein festes Phosphorprodukt erzeugen, überführen nun Phosphor durch geeignete chemische oder physikalische Vorgänge wie Fällung, Kristallisation oder Adsorption in die Feststoffform. Eine Schadstoffabtrennung erfolgt durch eine vorherige Reinigung der Mutterlauge oder durch das (forcierte) Zurückbleiben von Verunreinigungen in Lösung. Ist die phosphorreiche Flüssigphase das Produkt, schließt sich an die Abtrennung mitgelöster Verunreinigungen zumeist eine weitergehende Aufbereitung an, wie z. B. eine Erhöhung der Phosphorkonzentration.

Die thermochemischen Verfahren setzen Schlamm oder Asche bei erhöhter Temperatur reduzierenden oder oxidierenden Bedingungen aus. In erstem Fall wird Phosphor in seinen ursprünglichen Bindungsformen reduziert und in die elementare Form überführt bzw. es kommt zu Folgereaktionen des Elements mit anderen Stoffen, was in einem Feststoff mit neuartigen Phosphorverbindungen resultiert. Eine andere thermochemische Verfahrenskategorie induziert in Anwesenheit von Sauerstoff und Additiven eine Umlagerung von Phosphorverbindungen. In beiden Fällen erfolgt eine Fremdstoffabtrennung zum Teil durch den Übergang der Metalle in die Gasphase oder eine phosphorarme Feststoffphase, die aus dem Verfahren ausgeschleust wird.

Ausgewählte Phosphorrückgewinnungsverfahren sind in Abschnitt 2.4.5 näher beschrieben. Für detaillierte Darstellungen weiterer Verfahren wird auf die Fachliteratur verwiesen (z. B. [148, 156]).

#### 2.4.4 Rezyklate

Tabelle 12 führt wichtige Rezyklatgruppen auf und nennt ohne Anspruch auf Vollständigkeit zugehörige Verfahrensbeispiele. Mit Ausnahme von elementarem Phosphor und Phosphorsäure ist von den Verfahrensentwicklern eine Verwertung der Recyclingprodukte als Dünger bzw. Düngemittelrohstoff vorgesehen. Für diese Anwendung sind sowohl Düngewirksamkeit als auch Schadstoffgehalt von Interesse, daher wurden diese in verschiedenen Arbeiten untersucht [123, 127, 157 bis 169]. Römer hat die Ergebnisse einiger Untersuchungen zusammengefasst [170].

Tabelle 12 Rezyklatkategorien für Phosphorrückgewinnungsprodukte und Beispiele für zugehörige Verfahren

Rezyklatart	Verfahrensbezeichnung
Magnesiumammoniumphosphat (Struvit)	Stuttgarter Verfahren, AirPrex, Struvia, Ostara Pearl
Calcium-, Magnesium-, Aluminiumphosphate	PASCH, LeachPhos, SEPHOS
Thermochemisch behandelte bzw. säureaufgeschlossene Klärschlammaschen	AshDec, EuPhore, RecoPhos P38
Kupolofenschlacke	Mephrec
Elementarer Phosphor	RecoPhos ICL
Phosphorsäure	TetraPhos, PARFORCE, Phos4Life, EcoPhos

Was Schadstoff- und Nährstoffgehalte angeht, zeigt sich, dass die Verfahren im Vergleich zum Ausgangsstoff in der Regel eine deutliche Abreicherung von Verunreinigungen, insbesondere Schwermetallen, sowie eine Anreicherung von Phosphor bewirken [157]. Die Schwermetallgrenzwerte der DüMV werden bis auf vereinzelte Ausnahmen eingehalten. Ein Vergleich mit konventionellen Minereraldüngern zeigt vor allem bei den ökotoxikologisch bedenklichen Verunreinigungen Cadmium und Uran deutlich geringere Gehalte der Recyclingdünger [171].

Im Gegensatz zur fast durchweg niedrigen Schadstoffbelastung der Sekundärphosphate ergibt die Bewertung ihrer wuchsfördernden Wirkung ein uneinheitliches Bild. Während sich bei einigen Produkten die Phosphoraufnahme im Pflanzenversuch zu der von Mineraldünger ebenbürtig erweist, zeigen andere kaum Vorteile gegenüber der Kontrolle [170]. Eine weitere Erkenntnis aus den Versuchen ist, dass die im Boden vorherrschenden Bedingungen – allen voran der pH-Wert – weit mehr Einfluss auf die Wirkung der Rezyklate haben, als dies beim konventionell produzierten Pendant der Fall ist. Das steht den Anforderungen der Landwirtschaft an Düngemittel entgegen. Sie erwartet auch von Erzeugnissen auf Basis von Sekundärphosphat eine effektive und vorhersagbare Düngewirkung in einer möglichst großen Zahl von Anwendungsfällen [172]. Auffällig ist, dass Magnesiumammoniumphosphate (Struvite) mehr oder weniger unabhängig davon, mit welchem Verfahrensansatz sie hergestellt und auf welchem Boden sie getestet wurden, eine sehr gute Düngewirksamkeit zeigen, die der von konventionellen phosphorhaltigen Mineraldüngern meist ebenbürtig ist [170]. Als Folge besteht bis dato nur für Struvite eine Nachfrage am Markt. Es wird sowohl direkt in der Landwirtschaft verwendet [173] als auch durch Mischung und Granulierung mit anderen Nährstoffträgern in der Düngemittelindustrie verarbeitet [174, 175].

#### 2.4.5 Großmaßstäbliche Verfahrensumsetzung

Hinsichtlich Entwicklungs- und Umsetzungsstand der Phosphorrückgewinnungstechniken bestehen deutliche Unterschiede zwischen den Verfahrensgruppen. Bisher wurden nur Struvit-Verfahren im großtechnischen Maßstab umgesetzt, für zwei aschebasierte Ansätze haben die Verfahrensentwickler für 2020 die Inbetriebnahme von großmaßstäblichen Anlagen avisiert (EcoPhos-Phosphorsäure- bzw. TetraPhos-Verfahren, siehe Abschnitt 2.4.6). Etliche Verfahren wurden und werden im Rahmen von Versuchsanlagen im Pilotmaßstab erprobt und optimiert [148, 176]. Weitere Pilotierungen unter Realbedingungen sind in Vorbereitung [177].

Derzeit werden in Europa auf kommunalen Kläranlagen mit vermehrter biologischer Phosphorelimination oder Abwassereinigungsanlagen der lebensmittelverarbeitenden Industrie rund 25 Anlagen zur Struvitkristallisation betrieben [175]. Europaweit werden so heute ca. 1.500 Mg/P a zurückgewonnen und über die Verarbeitung zu Düngemitteln bzw. die direkte landwirtschaftliche Verwertung in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt (Deutschland: ca. 200 Mg P/a) [175]. Vordergründiges Ziel des Anlagenbetriebs ist zumeist nicht die Nährstoffrückgewinnung, sondern die Vermeidung von Betriebsproblemen in Anlagenteilen der Schlammbehandlung. Die gezielte Entfernung von Phosphor aus Prozesswässern bzw. dem Abwasserstrom verringert die Rückbelastung der Kläranlage mit Stick-

stoff und Phosphor, beugt Inkrustationen in Rohrleitungen und Pumpen vor und verbessert die Entwässerbarkeit des Schlammes bzw. senkt den Flockungshilfsmittelverbrauch.

Kritiker der Struvit-Verfahren führen an, dass die in den meisten Anlagen im Regelbetrieb erreichten Phosphorrückgewinnungsgrade mit 5 % bis 15 % der Kläranlagenzulaufkraft relativ niedrig sind [178]. Weiter würde der für einen sinnvollen Betrieb vorausgesetzte Verzicht auf den Einsatz chemischer Phosphorfällungsmittel sie für einen flächendeckenden Einsatz auf kommunalen Kläranlagen in Deutschland disqualifizieren. Hier sind nur rund 6 % der Einwohnerwerte an Abwasserbehandlungsanlagen angeschlossen, die eine rein biologische Phosphorelimination betreiben [179]. Eine Umstellung von Kläranlagen von chemischer auf ausschließlich biologischer Phosphorelimination in relevantem Ausmaß erscheint aus heutiger Sicht eher unwahrscheinlich, da sie mit erhöhter Betriebsunsicherheiten und zusätzlichem Platzbedarf einhergeht [148].

### 2.4.6 Beispiele für Phosphorrückgewinnungsverfahren

Nachfolgend dargestellt sind ohne, Anspruch auf Vollständigkeit, einige Beispiele für aschebasierte Phosphorrückgewinnungsverfahren. Der Fokus liegt auf Verfahren, die als Rezyklat Phosphorsäure gewinnen. Die Zusammenstellung basiert auf öffentlich zugänglichen Angaben der Verfahrensentwickler. Bisher wurde keines der Verfahren im großtechnischen Maßstab umgesetzt, sondern lediglich im Labor- oder Pilotmaßstab erprobt.

#### 2.4.6.1 REMONDIS TetraPhos<sup>1</sup>

Das REMONDIS TetraPhos-Verfahren (TetraPhos-Verfahren) gewinnt aus Klärschlammasche die Produkte Phosphorsäure, Gips und Metallsalze. Neben der Verarbeitung der Phosphorsäure für industrielle Anwendungen ist die Verwertung des anfallenden Gipses als Baustoff und der Eisen- bzw. Aluminiumchloride als Fällungsmittel in der kommunalen Abwasserreinigung vorgesehen. Für die die abgereicherten Aschereste ist eine Verwertung als Betonzuschlagstoff vorgesehen oder, wenn letzteres nicht möglich sein sollte, eine Deponierung.

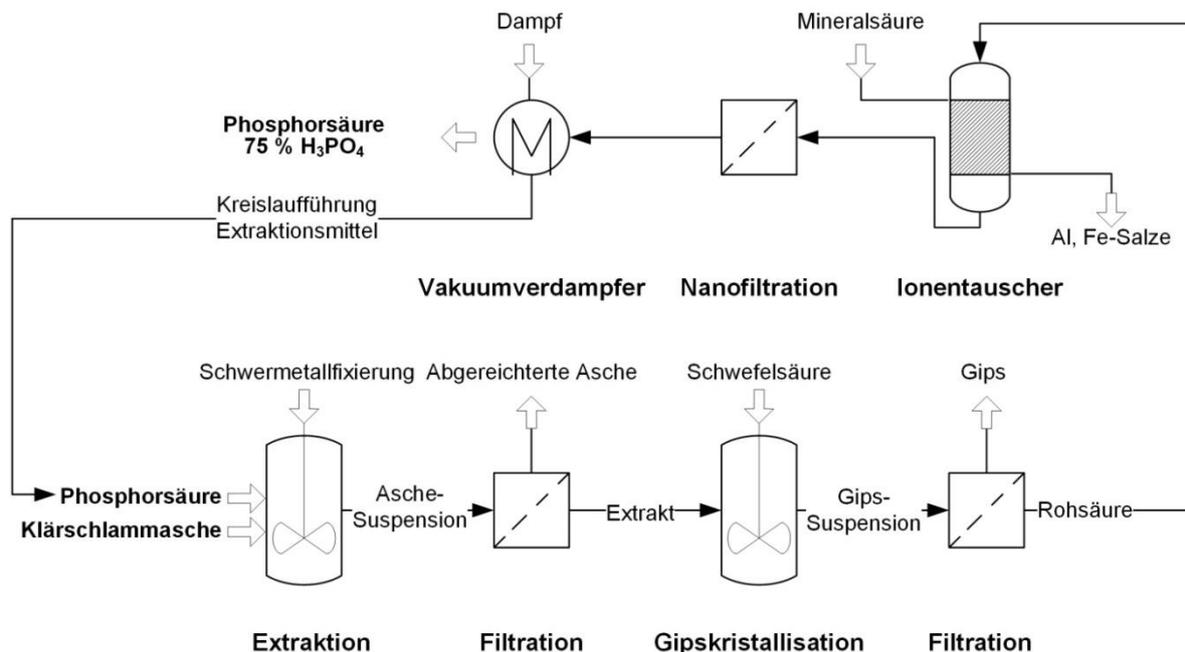


Abbildung 31 Verfahrensschema des TetraPhos-Verfahrens; eigene Darstellung nach [180]

Abbildung 31 zeigt ein vereinfachtes Schema des Verfahrens. Klärschlammasche wird mit verdünnter Phosphorsäure in Kontakt gebracht, hierbei geht der Großteil der in der Asche enthaltenen Phos-

<sup>1</sup> Der Autor ist seit März 2017 Mitarbeiter der REMONDIS Aqua Industrie GmbH & Co. KG

phor- und Calciumfracht in Lösung. Eine simultan zur Phosphorextraktion durchgeführte chemische Schwermetallfixierung bindet die in geringem Umfang mitextrahierten Schwermetalle. Nach Abtrennung des säureunlöslichen Extraktionsrückstands, der auch die fixierten Schwermetalle enthält, erfolgt im nächsten Verfahrensschritt eine Zugabe von Schwefelsäure, welche mit dem Calcium in der Lösung schwer lösliches Calciumsulfat bildet, das kristallisiert und ebenfalls mittels Fest-Flüssig-Trennung abgetrennt wird. Anschließend erfolgt eine Aufreinigung der Rohphosphorsäure mittels Ionentauscher und Nanofiltration. Nach Aufkonzentrierung der Säure durch Vakuumverdampfer werden Konzentrationen und Reinheiten erreicht, die für technische Anwendungen geeignet sind. Die Ionentauscherregeneration mit Mineralsäuren ermöglicht, die in der Reinigungsstufe aus der Rohsäure abgetrennten Aluminium- und Eisenionen zu Metallsalzen umzusetzen, welche als Phosphoreliminationsmittel bei der Abwasserreinigung verwendet werden können. Abschließend wird ein Teil der gewonnenen Phosphorsäure im Kreis geführt, um im ersten Prozessschritt als Extraktionsmittel für die Klärschlammasche wiederverwendet zu werden [180].

Die erzielbaren Phosphorrückgewinnungsgrade bewegen sich im Bereich um 85 %. Das Verfahren wurde in 2015 und 2016 im Rahmen eines Pilotanlagenbetriebes auf dem Klärwerk Köhlbrandthöft in Hamburg zur großtechnischen Reife weiterentwickelt, für 2020 ist die Inbetriebnahme einer großtechnischen Recyclinganlage in Hamburg geplant, deren Errichtung durch das Bundesumweltministerium gefördert wird [181]. Die in Kooperation mit dem städtischen Entwässerungsbetrieb betriebene Anlage soll den gesamten dortigen Klärschlammascheanfall von 20.000 Mg/a verwerten und ca. 1.600 Mg P/a zurückgewinnen [182].

#### 2.4.6.2 PARFORCE

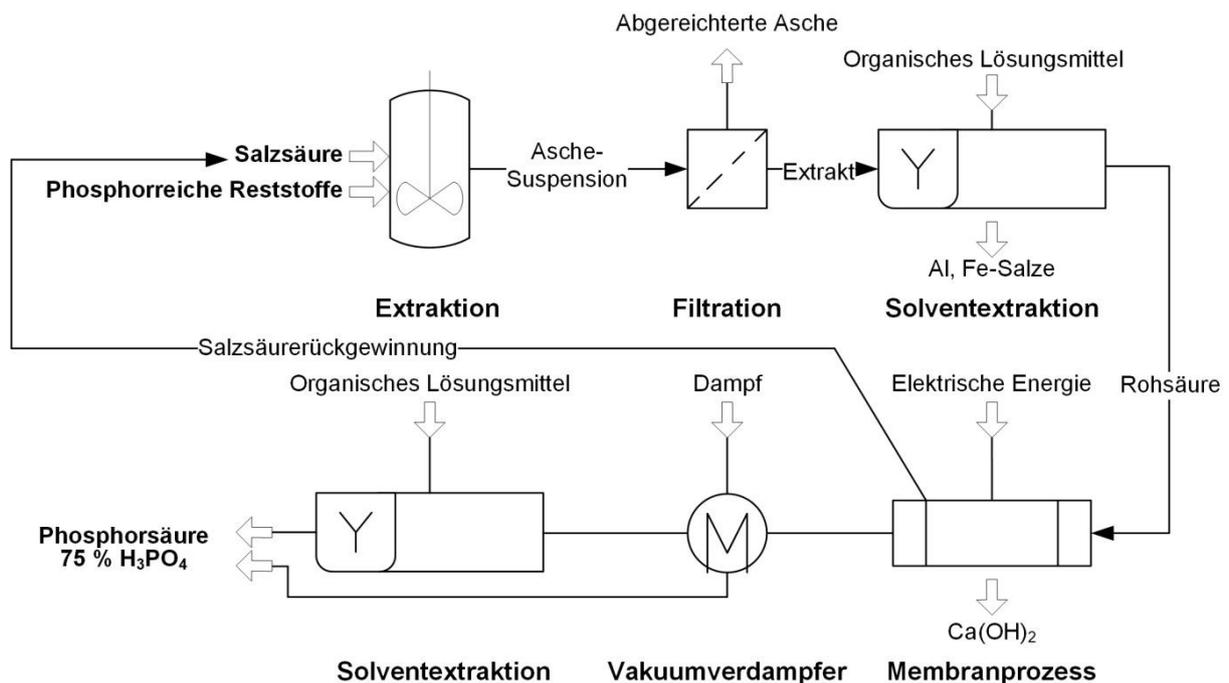


Abbildung 32 Verfahrensschema des PARFORCE-Verfahrens; eigene Darstellung nach [183]

Das PARFORCE-Verfahren gewinnt aus anorganischen Reststoffen wie Tiermehlasche oder phosphorreichen Produktionsabfällen, perspektivisch auch aus Klärschlammasche, Phosphorsäure in Qualitäten, die für industrielle oder auch Lebensmittelanwendungen geeignet ist. Kern des Verfahrens ist ein Elektrodialyse-Membranprozess zur Abtrennung von Phosphorsäure aus einer grob vorgereinigten Aufschlusslösung [183].

Im Verfahren wird Phosphor aus dem Sekundärrohstoff mit einprotonigen Säuren, wie z. B. Salzsäure, extrahiert und der säureunlösliche Rückstand mittels Fest-Flüssig-Trennung abgeschieden. Mit-

extrahiertes Aluminium und Eisen werden in einer ersten Reinigungsstufe über Solventextraktion abgetrennt und anschließend durch Reextraktion mit Salzsäure als Aluminium- und Eisenchlorid zurückgewonnen. Daran schließt sich ein zweiter Reinigungsschritt an, der durch Verschaltung von Kationen- und Anionenaustauschermembranen sowie dem Anlegen elektrischer Spannung nach dem Prinzip der Elektrodialyse das verbliebene Stoffgemisch aufspaltet. Produkte sind Phosphorsäure, Calciumchloridlösung sowie unverbrauchte einprotonige Säure aus dem initialen Phosphorextraktionsschritt, die prozessintern wiederverwertet wird. Mittels einer pH-Wert-Anhebung wird aus der calciumreichen Lösung Calciumhydroxid gefällt, das in der Baustoffindustrie Verwendung findet. Das eigentliche Recyclingprodukt Phosphorsäure kann nach einer Einengung durch Vakuumverdampfung in Abhängigkeit der Reinheitsanforderungen der Weiterverwendung einer weiteren optionalen Solventextraktion unterzogen werden [183].

Die Verfahrensentwickler machen keine Angaben zu erreichbaren Phosphorrückgewinnungsgraden. Die Produktreinheit der Phosphorsäure bewegt sich zwischen 95 % und 99,9 %. Das im Labormaßstab erprobte Recyclingverfahren, wird derzeit im Rahmen eines Pilotanlagenbetriebs an der Technischen Universität Freiberg im Tonnenmaßstab zur großtechnischen Reife weiterentwickelt. Es wurden zudem verschiedene Varianten des Verfahrens konzipiert, die sich hinsichtlich Komplexität unterscheiden. Eine der Varianten sieht als Einsatzstoff Struvit vor, was die Integration des PARFORCE-Verfahrens direkt in die Prozesskette einer kommunalen Kläranlage ermöglicht [184].

### 2.4.6.3 Phos4Life

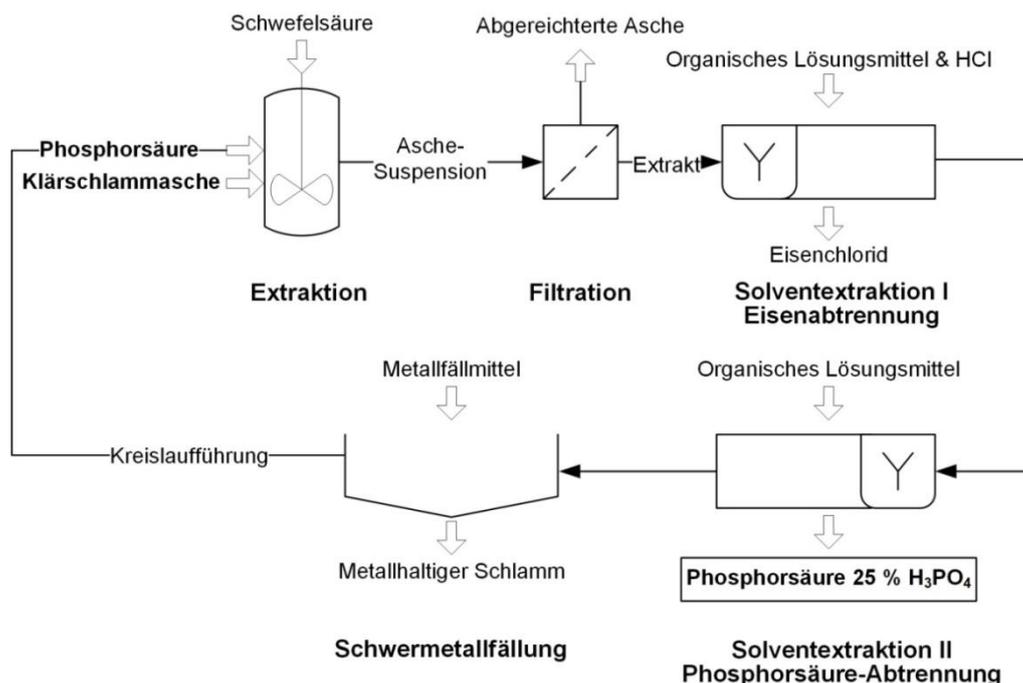


Abbildung 33 Verfahrensschema des Phos4Life-Verfahrens; eigene Darstellung

Das Phos4Life-Verfahren gewinnt aus Klärschlammasche die Produkte Phosphorsäure und Eisenchlorid-Lösung zur chemischen Phosphorelimination auf Kläranlagen sowie einen mineralischen Zuschlagstoff für die Zementherstellung. Das Verfahrensschema zeigt Abbildung 33. Im Prozess wird der Verbrennungsrückstand mit Schwefelsäure extrahiert, hierbei werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, dass ca. 95 % des in der Asche enthaltenen Phosphors rückgelöst werden [185]. Da Schwefelsäure als Extraktionsmittel zum Einsatz kommt, fällt der überwiegende Teil des in der Asche enthaltenen Calciums in der Aufschlussstufe als Calciumsulfat aus und verbleibt im festen Extraktionsrückstand, der als Zuschlagstoff in der Zementindustrie Verwendung findet. Die Verfahrensentwickler geben an, bewusst aggressive Reaktionsbedingungen einzustellen, zum einen, um hohe Phosphor-

ausbeuten zu erreichen, zum anderen, um durch eine ausgeprägte Metallrücklösung die Metallgehalte in der abgereicherten Asche zu reduzieren [186].

Die Metallfracht der Phosphorsäure wird durch zwei separate Solventextraktionsstufen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln reduziert. Die erste Stufe dient der Abtrennung von Eisen, welches nach der Lösungsmittelregeneration mit Salzsäure als Eisenchloridlösung vorliegt. Die zweite Reinigungsstufe stellt eine Feinreinigung dar, deren Produkt eine Phosphorsäure von hoher Qualität mit Eignung für industrielle Anwendungen ist [185]. Aus dem Raffinat der zweiten Solventextraktionsstufe, das noch gewisse Mengen Phosphor enthält, werden Schwermetalle über einen Fällungsprozess abgetrennt, bevor der gereinigte Stoffstrom wieder zum initialen Verfahrensschritt der Aschenextraktion zurückgeführt wird.

Das Verfahren wurde im Rahmen einer Entwicklungspartnerschaft zwischen der schweizerischen Stiftung Zentrum für nachhaltige Abfall- und Ressourcenwirtschaft (ZAR) und dem spanischen Technologiekonzerns Técnicas Reunidas in 2015 im Labormaßstab entwickelt und in 2016 und 2017 erfolgreich im Mikro-Pilotmaßstab erprobt. Der Kanton Zürich trug hierbei 60 % der Entwicklungskosten, im Gegenzug wurde die Option einer kostenlosen Nutzung des patentierten Verfahrens vereinbart [187].

Die Verfahrensentwickler geben an, den Prozess auf einen großtechnischen Reifestand gebracht zu haben und dass Wirtschaftlichkeitsberechnungen ergeben, dass mit einer großtechnischen Umsetzung des Phos4Life-Verfahrens im Kanton Zürich die Klärschlammbehandlungskosten erheblich gesenkt werden könnten [185].

#### 2.4.6.4 EcoPhos-Phosphorsäure

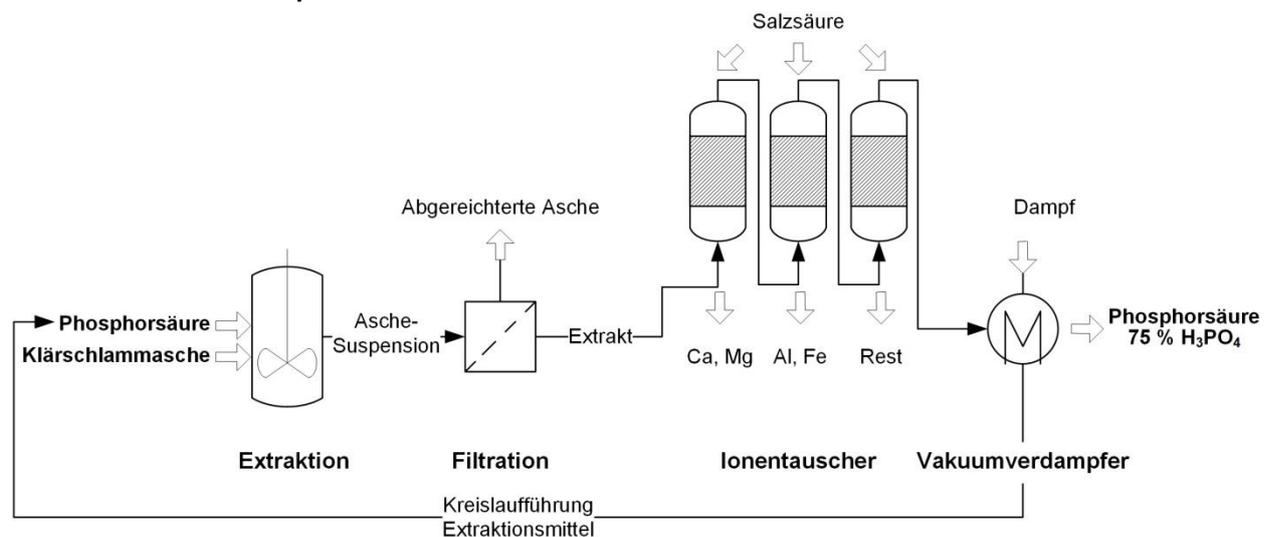


Abbildung 34 Verfahrensschema des EcoPhos-Phosphorsäure-Verfahrens (Phosphorsäureroute); eigene Darstellung nach [188]

Nachfolgend dargestellt ist das Verfahren des belgischen Unternehmens EcoPhos, das Phosphorsäure aus Klärschlamm gewinnt. Sämtliche Angaben zum Verfahren sind einer einzelnen Quelle entnommen [188]. Eine andere Verfahrensentwicklung des Unternehmens zur Mitverwertung von Klärschlamm bei der industriellen Herstellung von Futtermittelphosphaten aus niederwertigem Phosphaterz wird in Abschnitt 2.4.7 erläutert (EcoPhos-DCP-Verfahren).

Im EcoPhos-Phosphorsäure-Verfahren wird Klärschlamm mit Phosphorsäure in Kontakt gebracht und der säureunlösliche Rückstand über Filtration abgetrennt. Im nachfolgenden Ionentauscher erfolgt, dem veröffentlichten Verfahrensgrundfließbild nach zu urteilen, eine Metallabtrennung in separaten, verunreinigungs-spezifischen Stufen. Stufe 1 dient der Abtrennung der Erdalkalimetalle

Calcium und Magnesium, in Stufe 2 erfolgt die Rückhaltung von Aluminium und Eisen, während die dritte Stufe den phosphorsauren Extrakt von den übrigen mitgelösten Verunreinigungen befreit. Die Regeneration der Ionentauscher erfolgt mit Salzsäure, für die daraus resultierende Aluminium- und Eisenchloridlösung ist durch EcoPhos eine Vermarktung angedacht. Ein Teil der gereinigten Phosphorsäure wird im Kreis geführt und dient als Extraktionsmittel für den initialen Schritt der Ascheextraktion, während der übrige Teil mittels Vakuumverdampfer eingeengt und als technische Säure vermarktet wird.

Die Verfahrensentwickler berichten von phosphorbezogenen Rückgewinnungsgraden von über 90 % sowie einer 99 %igen Abtrennung von Verunreinigungen. Das Verfahrenskonzept sieht die Umsetzung in räumlicher Nähe zu einer Klärschlammverbrennung mit einem jährlichen Ascheanfall von 5.000 Mg bis 15.000 Mg vor, die hierbei anfallende Abwärme soll für die Einengung der Säure auf handelsübliche Konzentrationen genutzt werden. Ende 2014 wurde eine großmaßstäbliche Demonstrationsanlage für das Verfahren in Bulgarien in Betrieb genommen.

#### 2.4.6.5 RecoPhos ICL

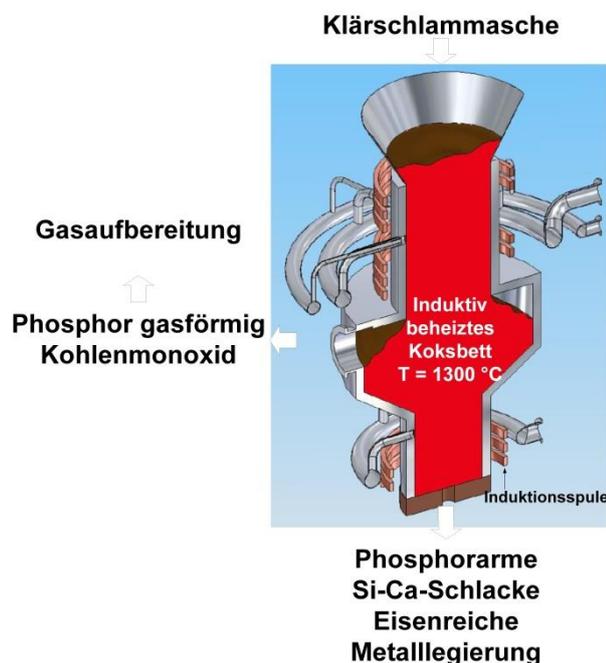


Abbildung 35 Schematische Darstellung des Induktionsreaktors des RecoPhos-ICL-Verfahrens; eigene Darstellung nach [189]

Es sind zwei unterschiedliche Phosphorrückgewinnungsverfahren mit der Bezeichnung „RecoPhos“ bekannt. Sie stammen von verschiedenen Verfahrensentwicklern und haben als thermochemischer bzw. nasschemischer Ansatz auch verfahrenstechnisch keine Gemeinsamkeiten. Zur Unterscheidung werden die Verfahren in Anlehnung an die Patentinhaberin bzw. das erhaltene Rückgewinnungsprodukt in dieser Arbeit als „RecoPhos ICL“ und „RecoPhos P38“ bezeichnet.

Das in diesem Abschnitt beschriebene RecoPhos ICL-Verfahren gewinnt mittels induktiv beheizten Reduktionsreaktors aus Klärschlamm oder Klärschlamm-Asche elementaren Phosphor, eine Calciumsilikat-Schlacke sowie eine eisenreiche Legierung. Im kontinuierlichen Verfahren, das nach demselben Grundprinzip funktioniert wie die thermochemische Herstellung von elementarem Phosphor aus Rohphosphat (siehe Abschnitt 2.2.9), wird Klärschlamm bzw. Klärschlamm-Asche von oben auf ein induktiv beheiztes Koksbett aufgegeben. Dort wechselt das Material, ggf. nach einer vorherigen Schlammmineralisierung, bei rund  $1300\text{ °C}$  den Aggregatzustand und durchfließt als Schmelze die Koksschüttung des Festbettreaktors. Im Fluidfilm, der die Kokspartikel umgibt, herrschen reduzierende Bedingungen vor. Die dort ablaufenden Reaktionen setzen ein Gasgemisch aus elementarem

Phosphor und Kohlenmonoxid frei, das seitlich aus dem Reaktor abgezogen und einer Aufbereitung unterzogen wird. Aus der auf der Unterseite des Reaktors austretenden phosphorarmen Schmelze bilden sich nach Erstarren durch Dichteunterschiede eine Calcium-Silizium-Schlacke sowie eine eisenreiche Metalllegierung. Die Verfahrensentwickler planen die Verwertung der Schlacke als Zementzuschlagstoff, die Metallphase soll an Stahlschmelzen abgegeben werden. Das heizwertreiche Gas, das nach der Kondensation des Phosphors verbleibt, kann einer energetischen Verwertung zugeführt werden [190].

Die erzielbaren Phosphorrückgewinnungsquoten werden mit 60 % bis 90 % angegeben. Als Betriebsmittel werden Koks und zudem Additive entsprechend ca. 20 % der Aschemasse veranschlagt. Letztere dienen unter anderem zur Viskositätseinstellung der Ascheschmelze, welche die Verweilzeit im Reaktor bestimmt [191]. In der Asche enthaltene Schwermetalle werden ebenfalls zur elementaren Form reduziert und verbleiben je nach Siedepunkt im festen Rückstand (z. B. Cu, Cr) oder verlassen den Reaktor mit dem phosphorreichen Gasstrom (z. B. Zn, Cd). Dies legt die Notwendigkeit einer Metallabtrennung aus dem Produkt nahe. Es wird aber auch die Möglichkeit eines vorgeschalteten Schmelzreaktors (Flash Reactor) genannt, der für ein Abdampfen der leicht flüchtigen Metalle sorgt [190].

Der Vorteil des als „InduCarb Reaktor“ bezeichneten Festbettreaktors ist, dass die reduzierende Reaktion im dünnen Schmelzefilm um die Kokspartikel abläuft und der gebildete gasförmige Phosphor somit unmittelbar in die Gasphase übergehen kann, was das Ausmaß der unerwünschten Weiterreaktion zu Ferrophosphat verringert. Zur Rolle von Eisen in Rohstoffen zur Herstellung von gelbem Phosphor siehe Abschnitt 2.2.9.

Das Recyclingverfahren wurde im Rahmen eines EU-finanzierten Verbundvorhabens unter Federführung der Universität Leoben in den Jahren 2012 bis 2015 entwickelt und im Rahmen eines Pilotanlagenbetriebs im Kilogrammmaßstab erforscht. Anfang 2016 gab der israelische Chemie- und Düngemittelkonzern ICL bekannt, die Patentrechte an dem Verfahren erworben zu haben. Zunächst war für 2017 der Betrieb einer weiteren Pilotanlage angekündigt, zudem sollte die Errichtung verschiedener Großanlagen mit einer Gesamtjahreskapazität von 300.000 Mg Asche folgen [174]. Aufgrund der hohen veranschlagten Kosten für die Anlagenerrichtung wurde das Projekt zunächst ausgesetzt, es soll aber, sobald sich das Marktumfeld ändert, weiterverfolgt werden [192].

#### **2.4.6.6 RecoPhos P38**

Das RecoPhos P38-Verfahren gewinnt durch die Behandlung von Klärschlammasche mit Phosphorsäure ein festes Düngerprodukt, ohne dass dabei Reststoffe anfallen. Im Prinzip entspricht das Recyclingverfahren dem Herstellungsprozess des konventionellen Mineraldüngers Tripelsuperphosphat, bei dem Rohphosphat und Phosphorsäure in Kontakt gebracht werden [193].

Im Verfahren werden Verbrennungsrückstand und Phosphorsäure in einem Mischaggregat intensiv vermengt und anschließend mittels Granulierteller und Trockner zu einem streufähigen Düngemittel verarbeitet. Abbildung 36 zeigt das als „P38“ vermarktete Rezyklat sowie ein vereinfachtes Verfahrensschema.

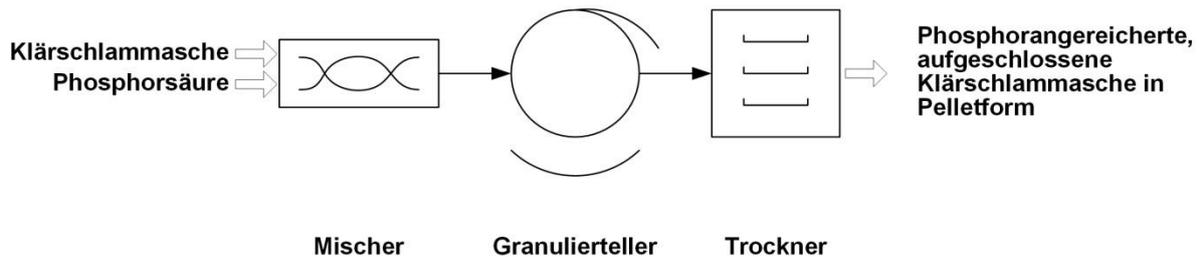


Abbildung 36 Oben: „P38“ Rezyklat; [194] unten: Verfahrensschema des RecoPhos P38-Verfahrens; eigene Darstellung nach [195]

Ziel der Säurezugabe ist, die in der Asche enthaltenen Phosphorverbindungen in eine pflanzenverfügbare Form zu überführen sowie den Phosphorgehalt zu erhöhen. Löslichkeits- bzw. Aufwuchsversuche bestätigen die hohe Wasserlöslichkeit bzw. gute Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors im P38-Produkt [135, 195]. Der Befund steht im Einklang mit Versuchen anderer Autoren, bei denen die Düngewirksamkeit von schwefelsauer aufgeschlossenen Klärschlammaschen im Rahmen von Pflanzversuchen untersucht wurde. [196] Hier ergab sich eine wuchsfördernde Wirkung, die mit der von konventionellen Mineraldünger vergleichbar war. In diesem Fall war die Erhöhung der Phosphorverfügbarkeit allerdings auch mit einer Mobilisierung von Schwermetallen assoziiert [157].

Im Rahmen eines großtechnischen Versuchsbetriebs des RecoPhos P38-Verfahrens wurden 2010 ca. 100 Mg Asche zu Düngemittel verarbeitet und die Entlassung des Produkts aus dem Abfallregime durch die zuständige Genehmigungsbehörde erreicht. Nach Erteilung des Produktstatus wurden 2011 weitere 1.000 Mg Asche in Lohnverarbeitung verwertet, zudem wird seit 2012 ein Projekt zur Realisierung einer eigenen Produktionsanlage in Sachsen-Anhalt vorbereitet [194].

Die Vorteile des Verfahrens sind die geringe verfahrenstechnische Komplexität und die niedrigen Kosten zu denen ein Düngemittel erzeugt wird, dessen wuchsfördernde Wirkung der von konventionellem Phosphordünger ebenbürtig ist [135, 195]. Als Nachteil des Ansatzes ist die fehlende Schadstoff-Wertstoff-Trennung zu nennen. Dies bedingt zum einen, dass die gesamte Metallfracht der behandelten Aschen in die landwirtschaftlich genutzten Böden gelangt, zum anderen können mit dem RecoPhos P38-Verfahren nur Klärschlammaschen verarbeitet werden, die die Schadstoffgrenzwerte der Düngemittelverordnung einhalten. Zur im Verfahren für den Aufschluss eingesetzten Säureart Phosphorsäure ist anzumerken, dass vergleichende Untersuchungen des Düngemittelherstellers ICL zur Behandlung eisenreicher Aschen mit Phosphor- und Schwefelsäure ergaben, dass die Anwendung von Schwefelsäure Vorteile bietet. Für den phosphorsauren Aufschluss wurde festgestellt, dass der mit der Säure zugeführte Phosphor in relevantem Ausmaß in schlecht pflanzenverfügbarer Form fixiert wird [197].

## **2.4.7 Phosphorrückgewinnung durch Mitverwertung von Klärschlammasche in industriellen Produktionsprozessen**

Die stoffliche Nutzung von Klärschlammaschen als Sekundärrohstoff in industriellen Prozessen ist Gegenstand verschiedener Untersuchungen. Nachfolgend dargestellt sind die bisher untersuchten bzw. praktizierten Ansätze.

### **2.4.7.1 Nasschemische Phosphorsäureherstellung**

Der japanische Phosphorsäurehersteller Nippon Phosphoric Acid praktiziert bereits heute die in dieser Arbeit untersuchte Mitverwertung von Klärschlammasche bei der nasschemischen Phosphorsäureherstellung in einer nach dem Dihydrat-Hemihydrat-Verfahren operierenden Anlage (siehe Abschnitt 2.2.6). Bei der Herstellung von ca. 280 Mg/d Säure setzt der Anlagenbetreiber dem Rohphosphat vor der Verarbeitung etwa 2,5 Ma.-% Klärschlammasche zu, die aus der Verbrennung von Schlamm aus einer Kläranlage mit vermehrter biologischer Phosphorelimination stammt. Die maximale massenbezogene Beimischungsquote von 2,5 % ergibt sich aus der Notwendigkeit, die Blei-gehalte im Phosphorgips zu begrenzen, da dieser vor Ort für die Gipskartonherstellung verwendet wird. Wäre dieser Faktor nicht zu beachten, haben unternehmensinterne Versuche einen maximalen massenbezogenen Substitutionsgrad von 5 % ergeben. In diesem Fall verhindert eine Verschlechterung der Filtrationseigenschaften des anfallenden Phosphorgipses höhere Beimischungsquoten [32, 198].

### **2.4.7.2 P<sub>4</sub>-Herstellung**

Das Unternehmen Thermphos hat im niederländischen Vlissingen eisenarme Klärschlammaschen erfolgreich als Rohstoff in der elektrothermischen Herstellung von elementarem Phosphor eingesetzt. Durch die Teilsubstitution von Rohphosphat konnten in 2007 und 2012 ca. 2.300 Mg P zurückgewonnen werden [105, 199]. Wirtschaftliche Schwierigkeiten führten inzwischen zur Insolvenz des Unternehmens und damit dem Ende der Recyclingaktivitäten, was jedoch in keinem Zusammenhang mit der Aschenmitverwertung steht.

Verfahrenstechnische Details zum industriellen Prozess der Gewinnung von elementarem Phosphor enthält Abschnitt 2.2.9. Die Herausforderungen bei der Mitverwertung von Klärschlammaschen bei der P<sub>4</sub>-Herstellung ergeben sich aus deren im Vergleich zu Rohphosphat meist höheren Metallgehalten (siehe Abbildung 47) – insbesondere Eisen, Zink und Kupfer wirken im Prozess störend. Eisen geht im Reaktionsgemisch eine feste Verbindung mit Phosphor ein und überführt den Wertstoff so in den Reststoffstrom Ferrophosphor, der als Sekundärrohstoff an Stahlhersteller abgegeben wird. Im Verbrennungsrückstand enthaltenes Kupfer wird im Prozess ebenfalls in das feste Nebenprodukt überführt. Da hohe Kupfergehalte in der Stahlherstellung störend wirken, birgt die Mitverwertung die Gefahr, dass dieser Verwertungspfad nicht mehr möglich ist und nur eine Ablagerung des Reststoffs bleibt. Die Mitverwertung eisen- und kupferreicher Aschen verringert also die Phosphorausbeute des Verfahrens und erschwert die Verwertung des Ferrophosphors bzw. macht unter Umständen eine kostspielige Deponierung notwendig.

Metalle mit niedrigem Siedepunkt wie z. B. Zink werden dagegen im Prozess in die Gasphase überführt und kondensieren anschließend im Abgasstrom auf der Oberfläche von Staubpartikeln, die wegen des ebenfalls kondensierten Phosphors in den Produktionsprozess zurückgeführt werden. Der Anlagenbetreiber kann eine auf diese Art verursachte Anreicherung von Metallen im Prozess verhindern, indem er einen Teilstrom des Staubs ausschleust. Die Entsorgung des Reststoffs ist jedoch mit hohen Kosten verbunden, da sich neben den leicht flüchtigen Metallen aus der Klärschlammasche auch Abbauprodukte des im Erz enthaltenen Urans (z. B. Blei-Isotope) auf den Staubpartikeln niederschlagen. Dies bedingt, dass eine aufwändige Entsorgung des Reststoffs als radioaktiver Abfall notwendig wird [105].

Das für die Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm(asche) entwickelte ICL RecoPhos-Verfahren weist das gleiche Verfahrensprinzip wie die thermische Phosphorherstellung auf, ein spezielles Reaktordesign ermöglicht es hier, auch eisenreiche Aschen zu verwerten (Abschnitt 2.4.6.5).

#### **2.4.7.3 Superphosphatherstellung**

Die Düngemittelsparte des israelischen Chemie- und Düngemittelkonzerns ICL hat in 2013 klein- und großmaßstäbliche Versuche zur Mitverwertung verschiedener Sekundärphosphate bei der Superphosphatherstellung durchgeführt [200]. Das feste Düngemittel wird konventionell durch den Aufschluss von Rohphosphat und Schwefel- bzw. Phosphorsäure und anschließender Aufmahlung des erhaltenen Feststoffs hergestellt. Neben verschiedenen Klärschlammaschen wurde auch die Verarbeitung von Struvit sowie Tiermehlaschen untersucht. Für die Verwertung von Klärschlammasche hat sich bei erheblichen Unterschieden zwischen den verschiedenen untersuchten Verbrennungsrückständen ein Aufschluss mit Schwefelsäure und nachfolgender Granulierung mit anderen konventionell produzierten Düngerkomponenten als zielführend erwiesen [197]. Eine generelle Erkenntnis aus den Versuchen ist, dass sich hohe Eisengehalte in den Verbrennungsrückständen negativ auf die Produktqualität auswirken. Dies betrifft sowohl die Phosphorpflanzenverfügbarkeit als auch die Granulierbarkeit. Laboruntersuchungen anderer Autoren bestätigen die bessere Eignung eisenarmer Klärschlammaschen für den Schwefelsäureaufschluss [196].

ICL hat die Absicht geäußert bis 2015 etwa 25.000 Mg bis 30.000 Mg Klärschlammasche für die Herstellung von Superphosphat einzusetzen und damit 15 % der am Produktionsstandort Amsterdam verarbeiteten Nährstoffmenge aus sekundären Quellen zu decken [201]. Ein Lager sowie ein werksinternes Fördersystem für verschiedene Sekundärphosphate ist in Planung. Derzeit werden im Amsterdamer Produktionsstandort der ICL jährlich mehrere tausend Mg Struvit, Klärschlamm- und Tiermehlaschen in den Prozessen der Düngemittelherstellung mitverwertet [174]. Zum genauen Ausmaß der Verarbeitung von Klärschlammasche liegen keine öffentlich zugänglichen Informationen vor.

#### **2.4.7.4 Dicalciumphosphatherstellung**

Neben dem in Abschnitt 2.4.6.4 dargestellten Verfahren zur Phosphorsäuregewinnung aus Klärschlammasche hat das Unternehmen EcoPhos eine weitere Technologie für die Phosphorrückgewinnung aus Verbrennungsrückständen entwickelt. Anders als bei der Phosphorsäurevariante ist das EcoPhos-DCP-Verfahren grundsätzlich für die Verwertung niederwertiger Rohphosphate zur Herstellung von Calciumphosphat ( $\text{CaHPO}_4$ ) für mineralische Futtermittelzusätze ausgelegt. Ein zusätzliches Verfahrensmodul ermöglicht jedoch auch die Mitverwertung von Klärschlammaschen. Produkte des Verfahrens, das Salzsäure als Aufschlussmittel einsetzt, sind Dicalciumphosphat, Calciumsulfat sowie die säureunlöslichen Rückstände des Phosphaterzes und der Asche.

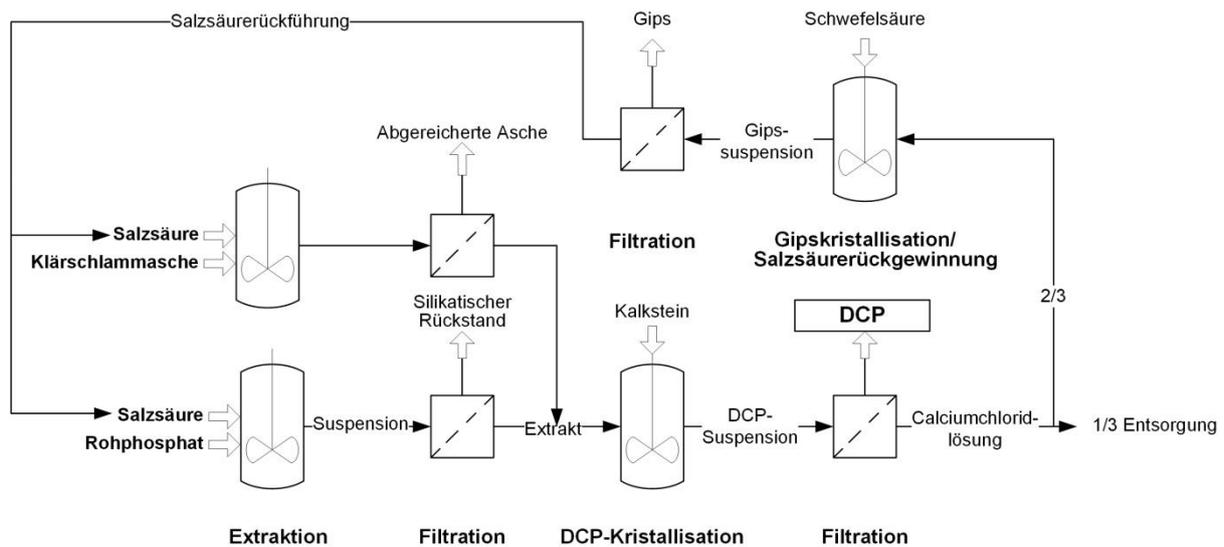


Abbildung 37 Verfahrensschema des EcoPhos-DCP-Verfahrens (Salzsäureroute) ; eigene Darstellung nach [188]

Abbildung 37 zeigt ein vereinfachtes Schema des Verfahrens. Im ersten Schritt wird zuerst Rohphosphat mit Salzsäure extrahiert und anschließend werden die unlöslichen Erzbestandteile mittels Filtration abgetrennt. Im nächsten Schritt wird dem Extrakt Calciumcarbonat zugegeben, wodurch es zur Kristallisation von Calciumphosphat kommt, das abgetrennt und verwertet wird. Etwa ein Drittel der verbliebenen Mutterlauge wird verworfen, aus der restlichen Calciumchloridlösung wird durch Protonolyse mit Schwefelsäure Salzsäure zurückgewonnen und im Kreis geführt. Der bei der Salzsäurerückgewinnung anfallende Gips wird abgetrennt.

Die Mitverwertung der Asche wird umgesetzt, indem diese in einem separaten Extraktionsschritt mit Salzsäure in Kontakt gebracht wird. Nach Abtrennung des säureunlöslichen Rückstands wird anschließend der resultierende phosphorreiche Ascheextrakt dem Hauptstrom des Verfahrens zugeführt.

EcoPhos hat 2015 bekannt gegeben, dass es eine Liefervereinbarung mit dem Betreiber der größten Klärschlammverbrennung der Niederlande SNB getroffen hat [202]. Ab Anfang 2019 sollen jährlich 50.000 Mg bis 60.000 Mg Klärschlammasche im nordfranzösischen Dunkerque zu Phosphorsäure bzw. Düngemittel verarbeitet werden [203]. Das EcoPhos-Tochterunternehmen Aliphos errichtet dort einen Produktionsstandort für die Verwertung von niederwertigem Rohphosphat und Klärschlammaschen, der Ende 2017 in Betrieb gehen soll. Zunächst wird nur Erz verarbeitet, die Mitverwertung von Aschen ist für 2019 avisiert [203].

#### 2.4.8 Saure Extraktion von Klärschlammasche

Der initiale Schritt aller aschebasierten nasschemischen Phosphorrückgewinnungsverfahren ist die Behandlung von Klärschlammasche mit Säuren, seltener auch Basen (Abschnitt 2.4.6). Die Co-Extraktion der in der Asche enthaltenen Metalle ist in der Regel unerwünscht, da sie im weiteren Verlauf des Rückgewinnungsverfahrens abgetrennt werden müssen und somit den verfahrenstechnischen Aufwand erhöhen. Daher beschäftigt sich eine ganze Reihe von Arbeiten mit dem Einfluss von Extraktionsparametern auf die Phosphor- und Metallextraktion aus Klärschlammasche [35, 153, 204 bis 219]. Mehrheitlich kommen als Extraktionsmittel Schwefelsäure oder Salzsäure zum Einsatz. Es existieren aber auch Untersuchungen, bei denen Phosphor aus der Klärschlammasche mit Phosphorsäure extrahiert wird – analog zum Rohphosphataufschluss bei der industriellen Phosphorsäureherstellung [35, 206, 220].

Nachfolgender Abschnitt enthält den Stand des Wissens zu Einflussfaktoren auf die Phosphor- und Metallfreisetzung bei der sauren und basischen Extraktion von Klärschlammasche.

#### **2.4.8.1 Einfluss der Säureart**

Die Art der als Extraktionsmittel verwendeten Säure scheint keinen wesentlichen Einfluss auf die Effektivität der Phosphorrücklösung zu haben [204]. Unterschiedliche Extraktionsraten bei gleichen molaren Konzentrationen von Schwefel- und Salzsäure erklären sich durch deren unterschiedliche Protonenzahl im Molekül. Im Gegensatz zur Salzsäure ist Phosphorsäure eine mittelstarke Säure und liegt daher größtenteils in der ersten Dissoziationsstufe als  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  vor (Abschnitt 2.1). Die geringe Tendenz zur Deprotonierung und somit niedrigere freie Protonenkonzentration in wässrigen Lösungen erklärt die deutlichen Unterschiede zwischen den ermittelten Phosphorrücklöseraten für Salz- und Phosphorsäure in einer Untersuchung von Pinnekamp et al. [220]. Bei der Extraktion mit Schwefelsäure zeigt sich dagegen, dass hohe Konzentrationen zu einer Verringerung der Phosphorfreisetzung führen können, was auf die Ausbildung einer inhibierenden Calciumsulfat-Einhüllung des Aschepartikels zurückgeführt wird [221].

#### **2.4.8.2 Einfluss der Temperatur**

Zum Temperatureinfluss auf die Phosphorextraktion aus Asche existieren nur wenige Untersuchungen. Biswas et al. stellen bei einer Temperaturerhöhung des Extraktionsmittels von 30 °C auf 70 °C für die Elemente Phosphor, Calcium, Aluminium, Magnesium und Mangan eine geringfügige Erhöhung der Rücklösung fest. Anders verhält es sich mit der Eisenextraktion, bei der eine Temperaturerhöhung von 50 °C auf 70 °C die Freisetzung deutlich steigert [222].

Pinnekamp et al. kommen bei einer Temperaturveränderung von 30 °C auf 90 °C zu ähnlichen Ergebnissen. Während sich unter sonst gleichen Bedingungen die Phosphorextraktion mit Salzsäure durch den Temperaturanstieg lediglich um ca. 10 % erhöht, vervierfacht sich die Extraktion von Eisen und auch die Aluminiumfreisetzung nimmt deutlich zu [34, 223].

#### **2.4.8.3 Einfluss des Protonen-Asche-Verhältnis**

Das Protonen-Asche-Verhältnis im Extraktionsschritt wird durch das Fest-Flüssig-Verhältnis der Asche-Säure-Suspension bzw. die Konzentration des Extraktionsmittels bestimmt und kann einen entscheidenden Einfluss auf die Effektivität der Phosphorfreisetzung haben. Dies belegen Versuche, die Klärschlammasche in schwach konzentrierter Salzsäure bei verschiedenen Fest-Flüssig-Verhältnissen extrahieren. Eine Verringerung des Fest-Flüssig-Verhältnisses um den Faktor 6 steigert hier die Phosphorfreisetzung von ca. 20 % des Aschegehalts auf einen Wert über 90 % [216]. Versuche anderer Autoren mit verdünnter Schwefelsäure kommen zu ähnlichen Ergebnissen [204, 221, 224].

Dagegen zeigt eine andere Untersuchung, die im Vergleich zu den oben genannten Arbeiten eine deutlich höher konzentrierte Säure als Extraktionsmittel einsetzt, einen anderen Effekt [223]. Hier bewirkt eine Erhöhung des Protonen-Asche-Verhältnisses durch Anhebung der Salzsäurekonzentration von 7,6 % auf 14,5 % unter sonst gleichen Bedingungen keine wesentliche Steigerung der Phosphorausbeute, während die Freisetzung von Eisen und Aluminium mit ca. 400 % bzw. 75 % deutlich zunimmt.

Daraus folgt, dass für die saure Extraktion von Phosphor und Metallen aus Klärschlammasche ein optimales Protonen-Asche-Verhältnis existiert. Ein Überschreiten des Wertes steigert die Phosphorfreisetzung nur geringfügig, während die zumeist unerwünschte Co-Extraktion von Metallen, insbesondere Eisen, weiter zunimmt.

#### **2.4.8.4 pH-Wert-Abhängigkeit der Phosphorextraktion und Einfluss basischer Aschebestandteile**

Untersuchungen zum pH-Wert-abhängigen Extraktionsverhalten von Phosphor aus Klärschlammasche in Säuren zeigen, dass eine quantitative Freisetzung im pH-Wert-Bereich um 2 auftritt [125, 153, 221, 225, 226]. Da Verbrennungsrückstände in erster Linie aufgrund unterschiedlicher Gehalte an basisch wirkenden Calciumverbindungen wie CaO und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in wässrigen Lösungen verschieden ausgeprägte pH-Wert-anhebende Wirkungen entfalten (Abschnitt 2.3.3), kann das im vorhergehen-

den Abschnitt dargestellte optimale Protonen-Asche-Verhältnis je nach Aschetyp variieren [208]. Der in einer Untersuchung festgestellte positive Zusammenhang zwischen Phosphorextraktionsgrad und Phosphor-Calcium-Verhältnis im Verbrennungsrückstand steht mit der Aussage in Einklang, dass hauptsächlich basische Calciumverbindungen für die Pufferkapazität von Klärschlammasche verantwortlich sind [227]. Ein Zusammenhang zwischen der für die chemische Phosphorelimination verwendeten Art der Metallsalze (Aluminium bzw. Eisen) und der pH-Wert-Abhängigkeit der Phosphorextraktion ist bei der Säurebehandlung jedoch nicht erkennbar.

#### **2.4.8.5 Extraktion mit Basen und zweistufige Ansätze**

Neben der Behandlung von Klärschlammasche mit Säuren wurde von verschiedenen Autoren auch die Phosphor- und Metallfreisetzung durch Extraktion mit Laugen untersucht. Ein grundsätzlicher Vorteil des basischen Ansatzes gegenüber der sauren Ascheextraktion ist, dass viele rückgelöste Metalle bei hohen pH-Werten als schwer lösliche Hydroxide vorliegen, was die unerwünschte Co-Extraktion von Metallen deutlich reduziert. Ein weiterer Unterschied zum sauren Ansatz ist, dass die Art der zur Phosphorelimination eingesetzten Metallsalze einen signifikanten Einfluss auf die erzielbaren Phosphorfreisetzungsgrade hat. Aschen aluminiumgefällter Schlämme weisen hier deutlich höhere Werte auf als eisenhaltige Asche, was sich mit der unterschiedlichen Löslichkeit von Aluminiumphosphaten bzw. Eisenphosphaten in Basen erklären lässt [228, 229].

Bei den über basische Extraktion erzielbaren Phosphorfreisetzungsgraden bestehen große Unterschiede zwischen den publizierten Ergebnissen. Während zwei Untersuchungen mit aluminiumreichen Aschen Extraktionsausbeuten im Bereich zwischen 70 % und 75 % angeben [229, 230], berichtet die Mehrzahl der Literaturstellen von Werten um 30 % [153, 204, 216, 220, 223, 229, 231]. Übereinstimmung besteht darin, dass nur eine geringfügig ausgeprägte Metallfreisetzung auftritt.

Analog zur sauren Extraktion zeigt sich zudem ein positiver Zusammenhang zwischen Effektivität der Phosphorextraktion und dem Wert des Phosphor-Calcium-Verhältnisses im Verbrennungsrückstand [153, 231], was sich mit der schlechten Löslichkeit von Calciumphosphaten in Basen erklären lässt [228]. Eine Untersuchung, die zeigt, dass Aschen mit niedrigen Calciumgehalten relativ hohe Gehalte an Aluminiumphosphat aufweisen [123], das sich wiederum gut im basischen Bereich löst [228], steht hiermit im Einklang.

Zur Ursache der deutlichen Unterschiede bei den berichteten Extraktionsgraden im basischen Bereich ist eine Betrachtung der Zusammensetzung bzw. Herkunft der untersuchten Verbrennungsrückstände aufschlussreich (Tabelle 13). Die hohen Phosphor-Ausbeuten in [229] wurden mit einer Asche erreicht, die einen extremen Aluminiumgehalt bei niedrigem Calciumwert aufweist. Die genaue Zusammensetzung des in [230] untersuchten Verbrennungsrückstands ist zwar nicht bekannt, es handelt sich hierbei aber um eine Asche aus aluminiumgefälltem Schlamm aus Japan. In dem Land sind bedingt durch die geologischen Verhältnisse die Calciumkonzentrationen im Kläranlagenzulauf und somit auch im Klärschlamm vergleichsweise niedrig, wie hiesige Ascheanalysen zeigen [122]. Es erscheint daher wahrscheinlich, dass auch der in [230] betrachtete Verbrennungsrückstand sich durch ein hohes Phosphor-Calcium-Verhältnis sowie ausgeprägten Aluminiumgehalt auszeichnet, was für die Phosphorextraktion mit Basen günstig ist.

Tabelle 13 Gegenüberstellung ausgewählter Kennwerte von Klärschlammaschen, bei denen sich eine hohe Phosphorextraktion im basischen pH-Wert-Bereich zeigt, mit den Durchschnittswerten kommunaler Klärschlammaschen aus Deutschland [26, 122, 229, 230]

	Schwedische Asche	Durchschnitt 7 japanische Klärschlammaschen	Durchschnitt kommunale Klärschlammasche Deutschland
Quelle	[229]	[122, 230]	[26]
Phosphor/%	8,1	11,4 ( $\pm 1,7$ )	9,32 ( $\pm 1,47$ )
Aluminium/%	21,8	8,7 ( $\pm 1,43$ )	5,45 ( $\pm 2,61$ )
Calcium/%	4,9	7,4 ( $\pm 1,57$ )	10,2 ( $\pm 1,95$ )
P-Ca-Verhältnis/(mol mol <sup>-1</sup> )	1,3	1,2 ( $\pm 0,13$ )	0,73 ( $\pm 0,14$ )

Tabelle 13 vergleicht die Zusammensetzung der Aschen aus Schweden [229] und Japan, bei denen sich im basischen pH-Wert-Bereich eine hohe Phosphorrücklösung zeigt, mit dem Durchschnitt der Elementgehalte kommunaler Klärschlammasche aus Deutschland. Auffällig sind die Unterschiede bei durchschnittlichem Phosphor-Calcium-Verhältnis und Aluminiumgehalt, was den Ansatz der basischen Extraktion für die meisten Aschen aus kommunalen Kläranlagen in Deutschland als nicht zielführend erscheinen lässt. Der vergleichsweise niedrige Aluminiumgehalt in den Verbrennungsrückständen aus Deutschland ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass im Bundesgebiet deutlich mehr Kläranlagen eisenbasierte Fällmittel als aluminiumhaltige einsetzen [179].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die basische Extraktion hinsichtlich Phosphorrücklösung meist deutlich schlechter als ihr Pendant im sauren Bereich zu bewerten ist, während sie in Bezug auf die unerwünschte Co-Extraktion von Metallen klare Vorteile aufweist. Verschiedene Autoren haben daher versucht, den basisch extrahierbaren Phosphoranteil durch eine Aschenvorbehandlung mit Säuren zu erhöhen. Ziel ist hier, eine Umlagerung von in Basen schlecht löslichen Calciumphosphaten zu Aluminiumphosphaten zu erreichen, welche anschließend bei erhöhtem pH-Wert selektiv gelöst werden können [231 bis 234].

Petzet et al. identifizieren einen Bereich zwischen pH 2 und pH 3 als optimal für den sauren Vorbehandlungsschritt und weisen mittels Röntgenbeugungsanalysen nach, dass sich bei diesen Bedingungen der Gehalt an Whitlockit deutlich reduziert [231]. Calcium und Phosphor gehen hier aber nicht in dem Maß in Lösung, wie es der Stöchiometrie des phosphorhaltigen Minerals entspricht. Zudem wird die Bildung einer röntgenamorphen Phase detektiert, was als Neubildung von amorphem Aluminiumphosphat interpretiert wird. Die Tatsache, dass die Vorbehandlung den basisch extrahierbaren Phosphoranteil der Asche im Optimalfall verdoppelt, stützt diese These. Levin weist ebenfalls eine Zunahme des basisch extrahierbaren Phosphoranteils durch saure Vorbehandlung bei einem pH-Wert von 4 nach, die mit 11 % aber deutlich weniger ausgeprägt ist als bei Petzet et al. [233, 233]. Andere Autoren identifizieren ebenfalls pH 4 als optimal für eine Umlagerung [232]. Dagegen löst sich bei Kalmykova et. al trotz einer sauren Vorbehandlung kaum Phosphor [234]. Allerdings führen letztere Autoren die Untersuchungen an Rückständen der Abfallverbrennung durch.

In der Zusammenschau zeigt sich, dass eine saure Vorbehandlung im Vorfeld einer basischen Extraktion nur für aluminiumreiche Aschen signifikante Ausbeutesteigerungen mit sich bringt. Auch für diese Teilgruppe sind die insgesamt erzielten Phosphorextraktionsraten mit 32 % bis 60 % deutlich geringer als die in der Regel bei der Extraktion mittels Säuren erreichbaren Werte.

#### 2.4.8.6 Kinetik

Tabelle 14 gibt einen Überblick zu publizierten Untersuchungsergebnissen zur zeitabhängigen Freisetzung von Phosphor bei der sauren Extraktion. Die Autoren bringen hier jeweils Asche und Säure in Kontakt und bestimmen den Extraktionsgrad zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Die Versuchsparameter unterscheiden sich zum Teil deutlich, trotzdem ähneln sich die Ergebnisse. Phosphor wird schnell

frei, oft ist nach der ersten Probennahme kein signifikanter Reaktionsfortschritt mehr zu beobachten. Bei den Versuchen mit Schwefelsäure ergeben sich etwas niedrigere initiale Extraktionsraten, was auf eine Einhüllung des Aschepartikels mit Calciumsulfat zurückzuführen sein könnte – analog zum Coating-Phänomen beim Rohphosphataufschluss (Abschnitt 2.2.6). In zwei Arbeiten kommen statt Magnetrührern Laborschüttler für die Dispergierung der Säure-Asche-Suspension zum Einsatz. Diese sind nicht optimal für die Gewährleistung eines guten Stoffaustausches, wie einer der Autoren selbst anmerkt [224]. Imperfekte Durchmischung und eine inhibierende Calciumsulfatschicht sind beides Faktoren, die den Stofftransport und damit die Makrokinetik beeinflussen können.

Tabelle 14 Untersuchungsergebnisse zur zeitabhängigen Phosphorextraktion mit Säure in der Literatur

Quelle	Säure	Konzentration	Zeitpunkt erste Messung /min	Extraktionsgrad erste Messung /%	Dispergierung	Fest-Flüssig-Verhältnis/(g/mL)
[235]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	k. A.	15	ca. 65	Rührer	k. A.
[224]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5 mol L <sup>-1</sup>	5	50	Laborschüttler	0,05
[222]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HCl	0,05 mol L <sup>-1</sup> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	5	65	Rührer	0,007
[34]	HCl	2,7 mol L <sup>-1</sup>	10	88	Rührer	0,2
[223]	HCl	7,5 % bis 14,5 %	10	> 89	Rührer	0,2
[227]	HNO <sub>3</sub>	2,7 mol L <sup>-1</sup>	30	80 bis 96	Rührer	0,27-0,46
[236]	HCl	0,5 mol L <sup>-1</sup>	5	75	Laborschüttler	0,02
[36]	HNO <sub>3</sub>	20,2 %	15	90	Rührer	0,38

## 3 Materialien und Methoden

### 3.1 Materialien

#### 3.1.1 Chemikalien

Alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien wiesen die Reinheit *pro analysis* (p. a.) auf. Bis auf L(+)-Ascorbinsäure und Kaliumantimonyltartrat-Trihydrat, die von Sigma Aldrich stammen, wurden alle Produkte über Carl Roth GmbH, Karlsruhe bezogen (Tabelle 15). Das verwendete Wasser stammte aus einer Laboranlage zur Bereitstellung von voll entsalztem Wasser (PURELAB Classic, ELGA Lab Water).

Tabelle 15 Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	Summenformel	Massengehalt /%	CAS-Nr.
Aluminiumchlorid wasserfrei	$\text{AlCl}_3$	$\geq 98$	7446-70-0
Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrat	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99$	12054-85-2
Calciumhydrogenphosphat Dihydrat	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\geq 98$	7789-77-7
Eisen(III)-chlorid wasserfrei	$\text{FeCl}_3$	$\geq 98,5$	7705-08-0
Kaliumantimonyltartrat Trihydrat	$\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99$	28300-74-5
Kaliumhydroxid	$\text{KOH}$	$\geq 90$	1310-58-3
Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\geq 98$	7758-99-8
L(+)-Ascorbinsäure	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	$\geq 99$	50-81-7
Magnesiumchlorid Hexahydrat	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99$	7791-18-6
Mangan(II)-chlorid Tetrahydrat	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99$	13446-34-9
Natriumsulfat wasserfrei	$\text{NaSO}_4$	$\geq 99$	7757-82-6
Nickel(II)-sulfat Hexahydrat	$\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99$	10101-97-0
Phosphorsäure	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\geq 85$	7664-38-2
Schwefelsäure	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\geq 96$	7664-93-9
Zinksulfat Heptahydrat	$\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99,5$	7446-20-0
Salpetersäure	$\text{HNO}_3$	$\geq 65$	7697-37-2
Salzsäure	$\text{HCl}$	$\geq 37$	7647-01-0

#### 3.1.2 Klärschlammaschen

Die untersuchten Klärschlammmonoverbrennungsaschen wurden von verschiedenen Anlagen aus Deutschland (W1, W2, W4, R1, R2) und dem europäischen Ausland (W3) zur Verfügung gestellt. Die Proben W2 und W4 stammen aus derselben Verbrennung, zwischen den Probenahmen lag ein Zeitraum von ca. 2 Jahren. In der ausländischen Anlage wurden im Gegensatz zu den deutschen Monoverbrennungen neben kommunalen Klärschlämmen auch Schlämme aus der industriellen Abwasserreinigung mitverbrannt. W1, W2, W3 und W4 wurden in Feuerungen mit stationärer Wirbelschicht erzeugt, R1 und R2 stammen aus Rostfeuerungen. Vor Durchführung der Versuche wurden die Aschen im Trockenschrank getrocknet (105 °C) und bis zur Versuchsdurchführung im Exsikkator gelagert. Da R1 aus einer Anlage stammte, bei der zum Probenahmezeitpunkt Optimierungsmaßnahmen an der Feuerung vorgenommen wurden, wies die Asche einen Glühverlust von ca. 13 % auf, was für Rostaschen untypisch hoch und damit nicht repräsentativ ist. Die Probe wurde daher vor Versuchsdurchführung im Muffelofen bei 550 °C nachverascht. Es ist nicht auszuschließen, dass es hierbei zu Änderungen des Mineralphasenbestands kam, was unter Umständen die Ergebnisse der nachfolgenden Untersuchungen beeinflusst. Die Entscheidung zur Nachveraschung von R1 erfolgte nach Abwägung der Vor- und Nachteile, die mit der Probenvorbehandlung verbunden waren. Hier wurde entschieden, dass ein niedriger Glühverlust einer unveränderten Mineralphasenzusammensetzung vor-

zuziehen ist. Um den Einfluss der Partikelgröße auf das Verhalten bei der sauren Extraktion zu untersuchen, wurde mittels Siebung von R1 eine Fein- und Grobfraction hergestellt mit Korngrößen  $< 0,5$  mm und  $> 2$  mm.



Abbildung 38 In dieser Arbeit untersuchte Klärschlammaschen. Bei R1 ist die abgesiebte Grobfraction ( $> 2$  mm) abgebildet, W2 und W4 stammen aus der gleichen Anlage; eigene Darstellung

### 3.1.3 Phosphorgips

Für Kristallwachstumsversuche wurden Calciumsulfat-Dihydrat-Kristalle aus der Dihydrat-Stufe einer industriellen Phosphorsäureanlage verwendet, welche nach dem Dihydrat-Hemihydrat-Verfahren operiert. Vor dem Versand wurde die Probe durch den Anlagenbetreiber gründlich mit Leitungswasser gewaschen, um anhaftende Phosphorsäure zu entfernen und anschließend bei max.  $40$  °C getrocknet, um eine Phasentransformation zum Hemihydrat zu verhindern. Das Vorliegen von Hemihydrat wurde zudem vor Versuchsbeginn mittels Röntgenbeugungsanalyse ausgeschlossen.

### 3.1.4 Fremdstoffhaltige Phosphorsäuren

Neben Versuchen mit fremdstofffreier Phosphorsäure aus dem Laborfachhandel (pro analysis Qualität) wurden auch Experimente mit verschiedenen Phosphorsäure-Einzelmetalllösungen durchgeführt. Der Metallgehalt dieser Säuren wurde gezielt durch die Zugabe der entsprechenden Metallsalze eingestellt. Um hohe Aluminium- und Eisengehalte zu erreichen, wurden diese als Chloride zugegeben. Die Zugabe in der Phosphat- oder Sulfatform hätte den Vorteil gehabt, dass keine zusätzlichen Fremdanionen in die Lösung eingebracht würden, dies war jedoch aufgrund der zu geringen Löslichkeit dieser Verbindungen in Phosphorsäure nicht möglich. Weiter wurden zwei industrielle Rohsäuren sowie reale Klärschlammaschenextrakte und deren Modelllösungen untersucht. Die realen Klärschlammaschenextrakte wurden in verschiedenen Verdünnungen untersucht, bei denen je 10 %, 25 %, 50 % bzw. 100 % der Mutterlauge aus Extrakt bestand und der restliche Teil aus 30 %iger Phosphorsäure aus dem Laborfachhandel. Tabelle 16 gibt einen Überblick über die untersuchten fremdstoffhaltigen Phosphorsäuren.

Tabelle 16 Überblick über die untersuchten fremdstoffhaltigen Phosphorsäuren

Metall	Untersuchte Konzentrationen / (g/L)						Klärschlammaschenextrakt Modelllösung	Untersuchte Extrakt-Verdünnungen (Volumenanteil der Ascheextrakte an Mutterlauge)/%			
	1	5	10	25	37,5	50		10	25	50	100
Aluminium	1	5	10	25	37,5	50	Extrakt-W1				
Eisen							Extrakt-W2				
Magnesium	1	5	10	15	Modell-Extrakt-W1 (Al Fe Mg)						
Kupfer	0,1	0,5	0,75	1	Modell-Extrakt-W2 (Al Fe Mg)						
Zink	0,1	0,5	1	2,5	Modell-Extrakt-W1 (alle Elemente)						
Mangan					Modell-Extrakt-W2 (alle Elemente)						

Die Festlegung der in den Einzelmetalllösungen untersuchten Metallkonzentration erfolgte mit dem Ziel, das potenzielle Spektrum der im Rahmen der Mitverwertung in der Kristallisationsstufe auftretenden Metallgehalte abzubilden. Hierzu wurde eine Untersuchung zu Metallverteilungspfaden bei der industriellen Phosphorsäureherstellung ausgewertet [24] und der berechnete elementspezifische Rohphosphat-Säure-Transferkoeffizient auf den Elementgehalt einer kommunalen Klärschlammasche aus Deutschland angewendet. Die Zusammensetzung der Durchschnittsasche entsprach dem Mittelwert aller Aschen aus der Verbrennung kommunaler Schlämme, die in [26] veröffentlicht wurden. Die so ermittelten relativ hohen Metallgehalte der Lösungen von bis zu 50 g/L resultieren aus der prozessinternen Kreislaufführung von Rücklaufsäure in der Phosphorsäureherstellung, die zu einer Metallanreicherung im Reaktor führt. Der theoretische Rohphosphat-Substitutionsgrad, der der Herleitung der Maximalkonzentrationen zugrunde lag, betrug 33 %. Hier ist anzumerken, dass es sich hier nur um eine grobe Abschätzung handelt. Eine präzise Vorhersage der bei der Mitverwertung zu erwartenden Metallgehalte ist durch die Kreislaufführung des Extraktionsmittels und aufgrund der wechselseitigen Abhängigkeit von Lösungskonzentration und Metallextraktionsrate nicht ohne weiteres möglich.

#### 3.1.4.1 Industrielle Rohphosphorsäure und Rohphosphate

Es wurden zwei Proben industrieller Rohphosphorsäure von Phosphorsäureherstellern bezogen. Eine Säure stammte aus der Dihydratstufe einer Dihydrat-Hemihydrat-Anlage, welche Rohphosphat magmatischen Ursprungs von der Kola-Halbinsel verarbeitete (Rohsäure magmatisch). Diese Anlage stellte auch den in Abschnitt 3.1.3 erwähnten Phosphorgips zur Verfügung. Die andere Säureprobe stammte aus einer Dihydrat-Anlage, welche sedimentäres Konzentrat aus einer israelischen Mine verarbeitet (Rohsäure sedimentär). Die zugehörigen Rohphosphate wurden ebenfalls zur Verfügung gestellt (Rohphosphat magmatisch und Rohphosphat sedimentär).

#### 3.1.4.2 Klärschlammaschenextrakte und korrespondierende Modelllösungen

Für Kristallwachstumsversuche wurden calciumarme Klärschlammaschenextrakte hergestellt. Das Calcium wurde aus dem Extrakt abgetrennt, um eine zu den Versuchsreihen der calciumfreien Einzelmetalllösungen vergleichbare Calciumsulfatkristallisation zu ermöglichen. Hierzu wurden 2000 g Klärschlammasche mit Fest-Flüssig-Verhältnis 400 g/L mit 25 %iger Phosphorsäure für 60 min bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Dann erfolgte die Zugabe von Schwefelsäure zur Calciumfällung bis in den Extrakten ein Sulfatgehalt von 2,5 % vorlag (Messung  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt mit Küvettentest, Merck Spectroquant). Die Phosphorkonzentration des Extraktionsmittels wurde so gewählt, dass sich nach der Extraktion eine ca. 30 %ige Säure ergab. Kristallisiertes Calciumsulfat und säureunlöslicher Ascherückstand wurden zusammen abzentrifugiert ( $4000 \text{ min}^{-1}$ , 10 Min) und das Zentrat bzw. der calcium-

arme Klärschlammaschenextrakt für weitere Verwendung aufbewahrt. Messungen zum Elementgehalt ergaben, dass es mit Ausnahme der Calcium- und Sulfatkonzentration durch die Calciumfällung zu keiner relevanten Änderung der ursprünglichen Extraktzusammensetzung kam (Ergebnisse nicht dargestellt).

Nach Analyse der Klärschlammaschenextrakte wurden mit Reinsubstanzen Modelllösungen hergestellt, welche deren Fremdstoffgehalt abbilden sollten. Zu diesem Zweck wurden in 30 %iger Phosphorsäure verschiedene Metallsalze gelöst (Tabelle 15). Für jeden Extrakt wurden je zwei unterschiedliche Modelllösungen hergestellt, welche jeweils folgende Elementgehalte der realen Vorbilder abbildeten:

- Aluminium, Eisen, Magnesium
- Aluminium, Eisen, Magnesium, Chrom, Kupfer, Kalium, Mangan, Natrium, Nickel, Zink und Cadmium

### 3.1.5 Siliziumreicher kolloidaler Feststoff

Während der Lagerung der Klärschlammaschenextrakte bildet sich kolloidaler Feststoff. Zur Charakterisierung wurde er mittels Spritzenvorsatzfilter aus ca. 3 mL Extrakt abgetrennt und mit je ca. 5 mL Wasser und Isopropanol gewaschen. Nach Öffnen des Filtergehäuses wurde der Niederschlag auf der Filtermembran bei Raumtemperatur getrocknet und analysiert. Zusätzlich zum kolloidalen Feststoff bildete sich während der Lagerung der Extrakte ein weißer Niederschlag, der sich absetzte und mit Filterpapier ebenfalls zur weiteren Charakterisierung abgetrennt wurde.

## 3.2 Methoden

### 3.2.1 Mikrowellenaufschluss

Der Element-Totalgehalt von Aschen und Extraktionsrückständen wurden in Königswasseraufschlüssen bestimmt, die in Anlehnung an [237] und [238] mittels Mikrowellendruckaufschluss hergestellt wurden. Zur Probenvorbereitung wurden die Probe in einer Schwingmühle (Retsch MM200) in mit Zirkonoxid ausgekleideten Mahlbechern für 30 s gemahlen und anschließend 0,5 g Probe in mit Rührfischen ausgestattete Teflon-Mikrowellendruckgefäße eingewogen und 10 mL Königswasser zugegeben. Der Aufschluss erfolgte in einer Labormikrowelle (MLS Ethos, MLS), in der das in Tabelle 17 angegebene Zeit-Temperatur-Profil eingestellt wurde. Nach Abkühlen des Aufschlusses wurde der Behälterinhalt in 50 mL-Zentrifugenröhrchen überführt und verbliebener Feststoff abzentrifugiert, bevor zur weiteren Analyse Aliquote aus dem Überstand entnommen wurden.

Tabelle 17 Zeit-Temperatur-Profil des in dieser Arbeit verwendeten Mikrowellenaufschlussprogramms; angelehnt an [237]

Endtemperatur/°C	Haltedauer/min
70	5
165	20
150	2
150	2
165	2
125	11

### 3.2.2 Calcium-, Sulfat-, und Metallanalytik

Die Calciumbestimmung in Klärschlammascheextrakten erfolgte mittels Flammen Atom-Absorptions-Spektroskopie (ZEEnit 700 P, Analytik Jena). In den mit 1 % HNO<sub>3</sub> Supraqualität verdünnten Proben wurden zur Ionisationsunterdrückung Cäsiumchloridkonzentrationen von 1 g/L eingestellt. Die Elementanalytik in Aufschlüssen von Klärschlammaschen, säureunlöslichen Extraktionsrückständen sowie Klärschlammascheextrakten erfolgte mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) (Spectro Flame Modula, Spectro). Für die Herstellung der zur Kalibrie-

ring verwendeten Multielementstandards wurden zertifizierte Einzelement-Standardlösungen verwendet (Carl Roth). Es erfolgte eine Matrixkorrektur mit Königswasser oder Phosphorsäure. Während der Analysen wurde zur Kontrolle jede 10te Messung eine Standardprobe bekannter Zusammensetzung gemessen, bei Abweichungen über 10 % wurde die Methode neu standardisiert, geringere Abweichungen wurden im Rahmen der Auswertung berücksichtigt. Da die Empfindlichkeit des ICP-OES-Geräts für eine zuverlässige Bestimmung von Blei nicht ausreichend war, musste auf die Messung von Bleigehalten in Proben verzichtet werden.

### 3.2.3 Phosphoranalytik

Die Phosphorbestimmungen wurde fotometrisch durchgeführt (Spektralfotometer SPECORD® 100, Analytik Jena). Es wurde eine Methode genutzt, die ursprünglich für die Phosphorbestimmung in Seewasserproben entwickelt wurde, bei der die Extinktion eines tiefblauen Phosphor-Molybdän-Komplexes bei 882 µm für die Quantifizierung der Gelöstkonzentration dient [239].

### 3.2.4 Partikelgrößenmessung

Die Partikelgrößencharakterisierung von Aschen, Extraktionsrückständen und Calciumsulfatkristallen erfolgte mittels Laserdiffraktometrie (HELOS, Sympatec). Die Proben wurden nass mittels des integrierten Dispergiermoduls (QIXEL) mit Wasser (Asche und Extraktionsrückstände) oder Isopropanol (Calciumsulfat) dispergiert, letzteres um die Auflösung kleiner Gipskristalle während der Messung zu verhindern. Neben Dichteverteilungen werden die in dieser Arbeit charakterisierten Partikelkollektive häufig mit dem mittleren Partikeldurchmesser charakterisiert. Dieser wird gemäß Formel (3-1) ermittelt [240].

$$\bar{x}_r = \sum_{i=1}^n \bar{x}_i \cdot q_3(\bar{x}_i) \cdot (x_{u,i} - x_{l,i}) \quad (3-1)$$

Für eine Vereinzelung der Gipskristalle vor der Messung wurde die geräteeigene Ultraschalleinheit des Dispergiermoduls QIXEL genutzt. Da es sich bei Gips um ein relativ weiches Mineral handelt, kam es hier auch zum unvermeidlichen Bruch von Kristallen. Abbildung 39 zeigt am Beispiel des industriellen Phosphorgipses den Einfluss der Ultraschallbehandlungsdauer auf die gemessene mittlere Partikelgröße. Im Rahmen von Vorversuchen wurde eine Ultraschallbehandlungsdauer von 15 s bei 100 % Leistung als guter Kompromiss aus Vereinzelung und Kristallbruch identifiziert und gleichbleibend für alle weiteren Versuche angewendet. Für Messungen an Klärschlammaschen und säureunlöslichen Rückständen war keine Ultraschallbehandlung zur Partikelvereinzelung notwendig, hier kam die Ultraschalleinheit teilweise zum Einsatz, um das Ausmaß einer strukturellen Schwächung der Aschepartikeln durch eine Säurebehandlung zu untersuchen.

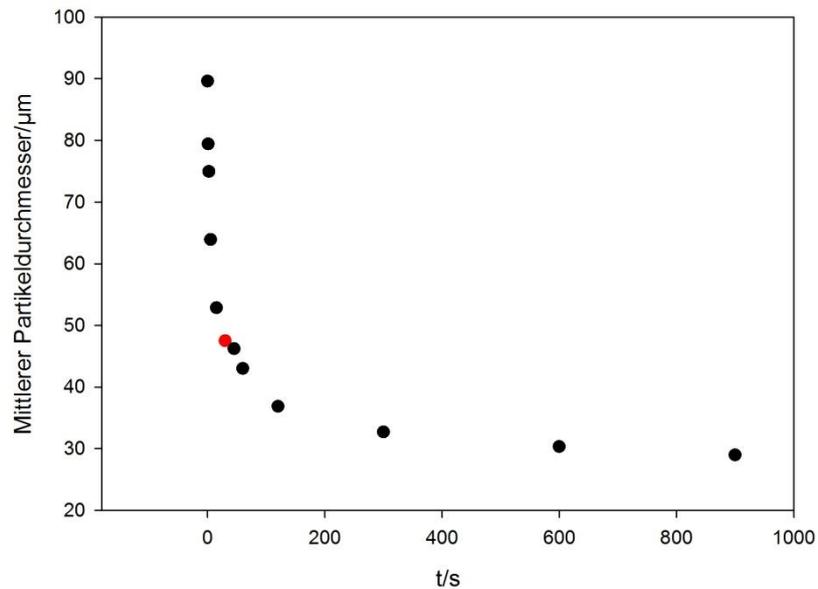


Abbildung 39 Veränderung der mittleren Partikelgröße einer industriellen Phosphorgipsprobe in Abhängigkeit der Ultraschallbehandlungsdauer. Rot dargestellt die Partikelgröße bei der in der Arbeit angewendeten 15 s zur Verzelung; eigene Darstellung

### 3.2.5 Mineralphasenbestimmung

Die Mineralphasenidentifikation in Klärschlammaschen, Extraktionsrückständen und Gipsproben erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (MiniFlex 600, Rigaku). Zur Vorbereitung wurden die Proben in einer Schwingmühle (Retsch MM200) in mit Zirkonoxid ausgekleideten Mahlbechern für 30 s bei 30 Hz gemahlen und auf Aluminium- bzw. Silizium-Probenträger aufgebracht. Beugungsmuster wurden für Calciumsulfat im Bereich  $5^\circ 2\theta$  bis  $35^\circ 2\theta$ , für Klärschlammaschen und Extraktionsrückstände im Bereich  $5^\circ 2\theta$  bis  $80^\circ 2\theta$  gemessen, jeweils mit einer Schrittweite von  $0,02^\circ$  und einer Abtastrate von  $2^\circ/\text{min}$ . Die  $\text{CuK}\alpha$ -Röntgenstrahlung wurde bei 40 kV und 15 mA erzeugt. Die Auswertung der Beugungsmuster zur Mineralphasenidentifikation erfolgte mit der Software PDXL 2 (Rigaku).

### 3.2.6 Rasterelektronenmikroskopie

Für die Rasterelektronenaufnahmen von Aschen, Extraktionsrückständen und Gipsproben wurden diese vorab mit Gold besputtert und mit Beschleunigungsspannungen zwischen 3 kV und 25 kV im Sekundärelektronenmodus mit einem Rasterelektronenmikroskop (DSM 940 A, Zeiss) untersucht. Für Elementverteilungsbilder von Aschen und Extraktionsrückständen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wurde die geräteinterne EDX-Einheit des Mikroskops verwendet. Bei den mit EDX untersuchten Proben wurde auf eine Goldbesputterung als Probenvorbereitung verzichtet.

### 3.2.7 Dichtebestimmung

Zur Umrechnung von Massen in Volumen wurden die Dichten der verschiedenen fremdstoffhaltigen Phosphorsäuren mit einem Biegeschwinger bestimmt (DMA 4500, Anton Paar).

### 3.3 Versuchsaufbauten und Durchführung

#### 3.3.1 Überblickmäßige Darstellung des Experimentaltails der Arbeit

Die Untersuchungsfelder Extraktion, Kristallisation und Filtration stehen bei der Phosphorsäureherstellung in Verbindung, da die Metallfreisetzung potenziell die Kristallisation beeinflusst, welche wiederum Auswirkungen auf den Filtrationsschritt haben kann. Abbildung 40 zeigt im Überblick den logischen Aufbau des Experimentaltails der Arbeit mit den jeweils wichtigsten Untersuchungsaspekten. Der nachfolgende Absatz beschreibt jeweils kurz das grundsätzliche Vorgehen in den Versuchen.

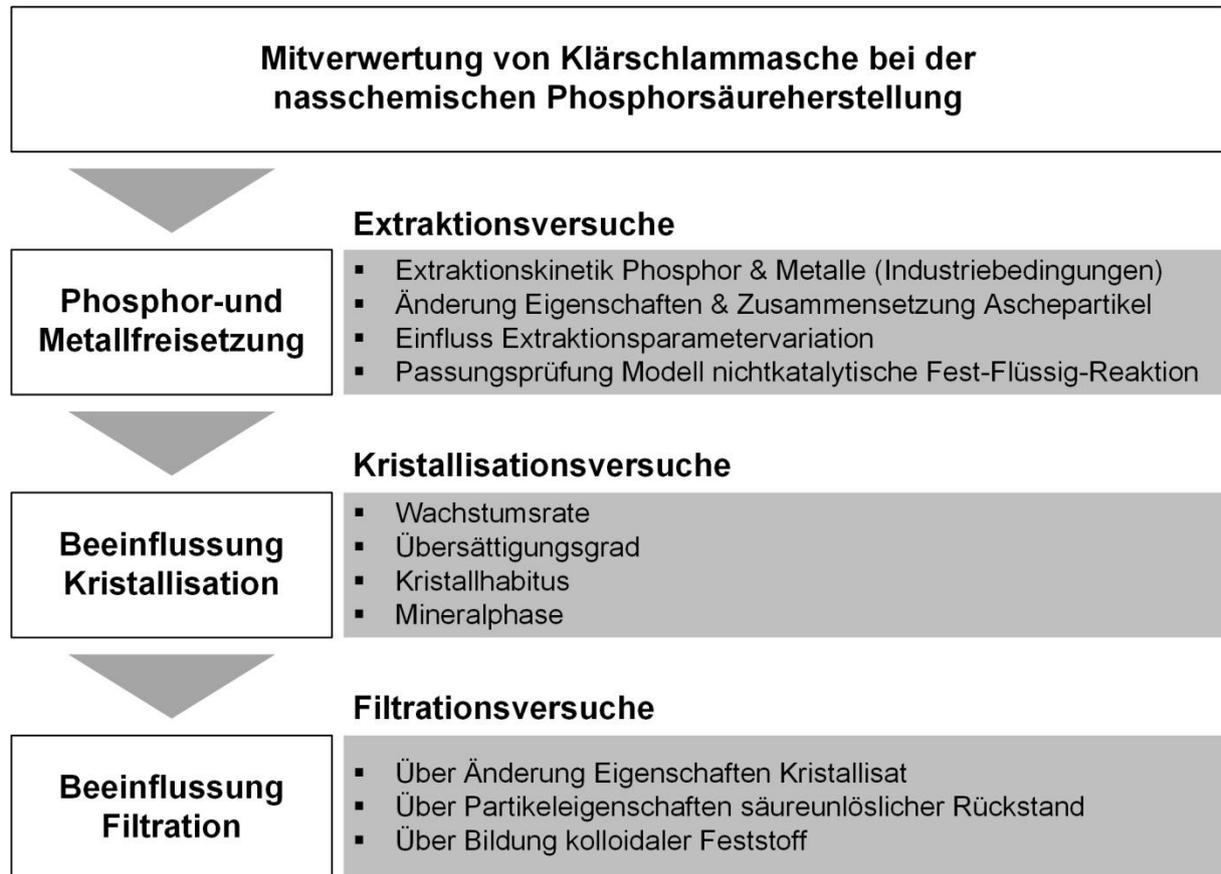


Abbildung 40 Überblick zum Aufbau des Experimentaltails der Arbeit und ausgewählten untersuchten Aspekten; eigene Darstellung

#### Extraktionsversuche

Es wurden verschiedene Klärschlammmaschen zumeist mit Phosphorsäure in Kontakt gebracht und die Extraktionskinetik von Phosphor und Metallen bestimmt. Eine Variation der Parameter Säurekonzentration, Temperatur, Partikelgröße der Asche und Rührintensität sollte die Makrokinetik der Reaktion beleuchten. Die eingestellten Säurekonzentration und Temperaturen orientierten sich an Industriebedingungen zudem wurden im weiteren Verlauf der Versuche auch mildere Bedingungen untersucht. Die Erfassung von Änderung von Masse, Partikelgröße, Mineralphasenbestand sowie die Untersuchung der Beständigkeit gegen Ultraschall von Klärschlammmaschen, die einer kurzen Säurebehandlung ausgesetzt waren, wurden ebenso betrachtet. Ergänzend wurden für ausgewählte Proben Untersuchungen an unbehandelten Aschen sowie Extraktionsrückständen mit REM sowie energie-dispersiverer Röntgenspektroskopie durchgeführt.

#### Kristallisationsversuche

Es wurden Untersuchungen zur Calciumsulfatlöslichkeit in verschiedenen fremdstoffhaltigen Phosphorsäuren durchgeführt sowie deren Viskosität ermittelt. Zudem wurde unter simulierten Industriebedingungen in einem Reaktionsgefäß Calciumsulfat erzeugt und während des Kristallisationsprozesses die Wachstumsrate sowie der Übersättigungsgrad der Mutterlauge bestimmt. Zusätzlich wur-

de der Einfluss der gelösten Metalle auf Größe, Morphologie und Phasenbestand des Kristallisats untersucht.

### **Filtrationsversuche**

In einer Labor-Drucknutsche, die zur Bestimmung des Filterkuchenwiderstandes geeignet war, wurden die in den Kristallisationsversuchen erzeugten Gips-Phosphorsäure-Suspensionen einer Filtration unterzogen. Hierbei stand im Mittelpunkt, die Auswirkungen der fremdstoffinduzierten Änderungen der Kristalleigenschaften auf die Filtrationseigenschaften zu ermitteln. Ebenfalls untersucht wurde die Wirkung verschiedener Beimischungsquoten von säureunlöslichen Klärschlammasche-Extraktionsrückständen auf die Filtrationseigenschaften.

#### **3.3.2 Elementfreisetzung aus Klärschlammasche**

Für die Bestimmung der Elementfreisetzung wurden 100 mL Säure in einem 250 mL-Rundkolben im Wasserbad vorgelegt und mittels Magnetrührplatte (Heidolph MR3001K) mit Thermofühler und Heizung temperiert und bei  $500 \text{ min}^{-1}$  mittels Rührfisch gerührt. Zu Versuchsbeginn wurde der Säure 2 g Klärschlammasche zugegeben, nach 1 s bis 2 s war die Asche vollständig eingerührt und die Zeitmessung wurde begonnen. Mit einer 3 mL-Spritze, an deren Ende ein Silikonschlauch befestigt war, wurde in festgelegten zeitlichen Abständen ca. 2 mL der Säure-Asche-Suspension entnommen und zügig über  $0,45 \mu\text{m}$  Spritzenvorsatzfiltern (Macherey Nagel CHROMAFIL® Xtra PVDF 45/25) in zuvor gewogene Messkolben filtriert. Nach Bestimmung der Filtratmasse über Auswiegen wurde der Kolben mit 1 %  $\text{HNO}_3$  aufgefüllt und der Extrakt hinsichtlich Elementgehalte analysiert. Folgende Probenahmezeitpunkte wurden gewählt: 10 s, 30 s, 1 min, 2,5 min, 7 min, 15 min, 45 min.

Für die Bestimmung der Phosphorfreisetzung sowie die Untersuchung der Veränderung von Aschemasse und Partikelgröße im Zeitverlauf wurde der Versuchsaufbau modifiziert. Säurevolumen und Aschemasse wurden halbiert (50 mL bzw. 1 g), nach Ablauf der Extraktionsdauer wurde der gesamte Kolbeninhalt zügig in gewogene Glasfiltertiegel (Porosität 3) überführt, die mit Gummikonus auf einer Saugflasche aufgesteckt waren. Das Extraktionsmittel wurde abfiltriert und die Aschereste wurden mit ca. 500 mL warmem Wasser gewaschen, um anhaftendes Extraktionsmittel zu entfernen. Im Rundkolben verbliebene Extraktionsrückstände wurden vorher mittels Spritzflasche in den Glasfiltertiegel gespült. Die Glasfiltertiegel wurden nach Trocknung ( $105 \text{ }^\circ\text{C}$ ) mit Inhalt ausgewogen. Zur Lagerung vor Partikelgrößenmessungen wurde der Extraktionsrückstand vorsichtig in Schnappdeckelgläser überführt, ein Teil der Probe wurde für die Phosphorbestimmung und Röntgenbeugungsanalyse einer Probenvorbereitung unterzogen. Die Versuche wurden teilweise als Einfachbestimmung, zu meist aber in Doppel- oder Dreifachbestimmung durchgeführt.

Die Untersuchung des Einflusses der Rührintensität auf die saure Extraktion wurde in einem temperierbaren 2 L-Glasreaktor mit Propellerrührer und geschwindigkeitsregelbarem Rührwerk durchgeführt, der auch für die Versuche zur Gipskristallisation verwendet wurde (Abschnitt 3.3.6).

#### **3.3.3 Inhibierung des Ascheaufschlusses durch Calciumsulfat-Einhüllung**

Da bei den Versuchen zur Inhibierung des Ascheaufschlusses durch Calciumsulfat-Einhüllung die sonst zur experimentellen Erfassung der Phosphorextraktion verwendete Calciumfreisetzungskinetik aufgrund der im Experiment bewusst herbeigeführten Gipskristallisation ungeeignet war, wurde der Versuchsansatz im Vergleich zu den Versuchen mit Extraktionsmittel Phosphorsäure modifiziert. Als Extraktionsmittel diente hier 7 %ige Salzsäure, die mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure versetzt wurde, um Sulfatgehalte von 2,5 % und 5 % einzustellen. Zudem wurde die Aschezugabe im Vergleich zu den übrigen Extraktionsversuchen von  $0,02 \text{ g/mL}$  auf  $0,1 \text{ g/mL}$  erhöht, um sicherzustellen, dass die Calciumsulfatlöslichkeit des Extraktionsmittels überschritten wurde und es zur Kristallisation kam. Der Reaktionsfortschritt wurde direkt über die Phosphorkonzentration in der Lösung ermittelt.

### 3.3.4 Bestimmung des Metalleinflusses auf die Calciumsulfatlöslichkeit

Für die Ermittlung des Fremdstoffeinflusses auf die Calciumsulfatlöslichkeit wurden 100 mL der entsprechenden metallhaltigen 30 %igen Phosphorsäure mit einem Sulfatgehalt von 2,5 % in Rundkolben in einem beheizten, wassergefüllten Schüttelbad vorgelegt und auf 75 °C temperiert. Anschließend erfolgten die Zugabe von 25 mL 20 %iger Phosphorsäure, in der CaHPO<sub>4</sub> gelöst war (1,33 mol/L) sowie der äquimolaren Menge Schwefelsäure (4 mol/L). Das Gemisch, in dem es nach wenigen Sekunden zur Kristallbildung kam, wurde für 6 h im temperierten Bad geschüttelt (120 min<sup>-1</sup>), dann wurde die Schüttelbewegung deaktiviert, um eine vollständige Sedimentation des Kristallisats innerhalb 1 h zu gewährleisten. Anschließend wurden aus dem klaren Überstand Proben von 1 mL pipetiert, die mit 1 %ger HNO<sub>3</sub> verdünnt wurden, bevor der Ca- und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Gehalt mit ICP-OES bestimmt wurde. Die Löslichkeitsversuche wurden als Dreifachbestimmung durchgeführt. Das dargestellte Vorgehen wurde gewählt, um die Verhältnisse in der Lösung zum Ende der Kristallisationsversuche (Abschnitt 3.1.4) nachzubilden.

### 3.3.5 Einfluss der gelösten Metalle auf die Viskosität von Phosphorsäure

Die Viskositätsmessungen wurden mit einem Ubbelohde-Kapillarviskosimeter (Typ 53203/Nr. 0c) im auf 60 °C temperierten Wasserbad durchgeführt. Bedingt durch das Material des Wasserbads war keine höhere Untersuchungstemperatur möglich. Die Temperierung erfolgte mit einem Präzisionsthermostaten (Julabo, Genauigkeit ± 0,01 °C).

### 3.3.6 Semi-Batch Kristallisation von Calciumsulfat

Abbildung 41 und 42 zeigen den Versuchsaufbau zur Erzeugung von Calciumsulfat in fremdstoffhaltiger Phosphorsäure in Semi-Batch-Fahrweise.

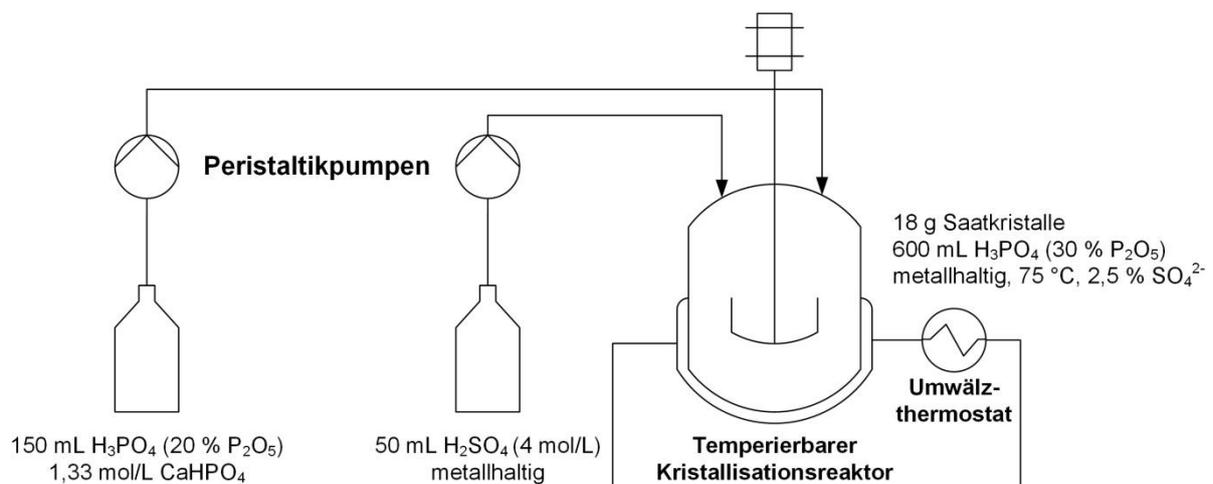


Abbildung 41 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus in dem die Semi-Batch-Kristallisation durchgeführt wurde; eigene Darstellung

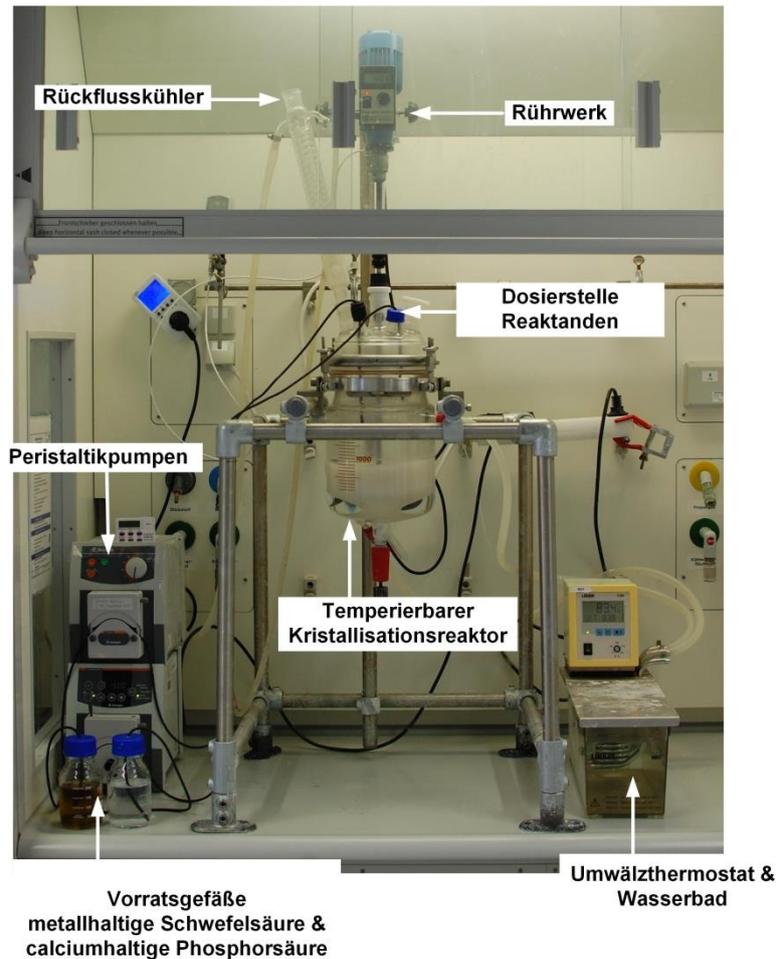


Abbildung 42 Foto des Versuchsaufbaus in dem die Semi-Batch-Kristallisation durchgeführt wurde; eigene Darstellung

In einem 2-Liter-Glasreaktionsgefäß mit Deckel, Rücklaufkühler und Heizmantel wurden 600 mL zu-  
meist metallhaltige 30 %ige Phosphorsäure mit 2,5 %  $\text{SO}_4^{2-}$  vorgelegt und mittels Umwälzthermostat  
und Heizmantel (Lauda, E200) auf 75 °C temperiert. Der Reaktorinhalt wurde von einem teflonbe-  
schichteten vierblättrigen Propeller suspendiert ( $600 \text{ min}^{-1}$ ). Als Strömungsbrecher diente ein teflon-  
beschichteter Temperaturfühler (Durchmesser 5 mm), der von oben in die Suspension eintauchte  
und bis zum Reaktorboden reichte. Während der Versuchsdauer von 30 min erfolgte die Zugabe von  
150 mL 20 %iger Phosphorsäure in der 1,33 mol/L  $\text{CaHPO}_4$  gelöst waren sowie der zum Calciumgehalt  
äquimolaren Menge Schwefelsäure (50 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4mol/L) über Peristaltikpumpen (Heidolph Hei-  
Flow) mit Silikon- bzw. Fluorkautschukschlauch. Um eine Änderung der Metallkonzentration im Kris-  
tallisationsreaktor durch die zudosierten Lösungen zu verhindern, wurde in der Schwefelsäure durch  
Lösen von Metallsalzen der entsprechende Metallgehalt eingestellt. Vor Versuchsbeginn wurden 18 g  
industrielle Calciumsulfat-Dihydrat-Saatkristalle zugegeben und die Suspension für ca. 10 min gerührt  
um die Gleichgewichtseinstellung zu erlauben. In Vorversuchen hatte sich diese Zeit als ausreichend  
erwiesen. Die nach Versuchsende über Rückwiegen der Vorratsgefäße ermittelte Dosiergenauigkeit  
der Reaktanden ergab in der Regel eine Sollwertabweichung von unter 3 %.

Für die Untersuchung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit wurden während des Versuchs 4 Slur-  
ryproben jeweils im Abstand von 7,5 min genommen, wobei die erste Probenahme 7,5 min nach  
Start der Reaktandenzudosierung erfolgte. Nach der Probenahme wurden diese zügig mittels  
0,45  $\mu\text{m}$ -Spritzenvorsatzfilter (Macherey Nagel Chromafil® Xtra PVDF 45/25) gefiltert, das abgetrenn-  
te Kristallinat im Filter mit ca. 10 mL calciumsulfatgesättigtem Wasser gespült, bevor das Wasser mit

ca. 10 mL Isopropanol aus dem Filterkuchen entfernt wurde. Anschließend wurde das Filtergehäuse geöffnet, der Feststoff bei Raumtemperatur getrocknet und bis zur weiteren Analyse zur Lagerung in Schnappdeckelgläser überführt. Zur Ermittlung des Übersättigungsgrades der Mutterlauge hinsichtlich Calciumsulfat wurde der Calcium- und Sulfatgehalt im Filtrat der Probe bestimmt, die unmittelbar nach Ende Reaktanzudosierung genommen wurde (Zeitpunkt 30 min).

### 3.3.7 Eignung des Versuchsaufbaus zur Simulation des kontinuierlichen Industrieprozesses

Aufgabe des Versuchsaufbaus zur Calciumsulfatkristallisation war es, die bei der industriellen Phosphorsäureherstellung vorherrschenden Bedingungen in den kontinuierlichen betriebenen Reaktoren möglichst gut nachzubilden. Da ein kontinuierlicher Betrieb des Labor-Kristallisationsreaktors durch die langen Laufzeiten, die bis zur Gleichgewichtseinstellung notwendig sind, einen hohen Chemikalienverbrauch und Zeitaufwand für die Versuchsdurchführung nach sich gezogen hätte, wurde entschieden, die Versuche im Semi-Batch-Modus durchzuführen. Die kontinuierliche Zudosierungsrate der Reaktanden wurde hierbei so gewählt, dass die spezifische Kristallisationsrate der eines typischen industriellen Dihydrat-Reaktors entsprach. Zudem sollte so gewährleistet werden, dass sich während des Versuchs ein quasi konstantes Übersättigungsniveau im Reaktor einstellt, wie es auch in der industriellen Anlage vorherrscht.

Tabelle 18 stellt in wichtigen Punkten den Versuchsaufbau den industriellen Verhältnissen gegenüber. Neben den Unterschieden, die durch die unterschiedliche Betriebsweise herrühren, fallen auch die Unterschiede bei Feststoffgehalt der Slurry und Filterkuchenwiderstand des Kristallisats auf. Der niedrige Feststoffgehalt wurde bewusst gewählt, um die Slurryfiltration mittels Spritzenvorsatzfiltern während des Versuchs zur Partikelgrößenmessung zu erleichtern. Die deutlich niedrigeren Filterkuchenwiderstände des Kristallisats, das am Ende des Versuchs erhalten wurde, im Vergleich zur Industrieprobe erklärt sich aus der Tatsache, dass die industriellen Kristalle im Versuch als Saatmaterial eingesetzt wurden und entsprechend wachsen konnten, was auch Partikelgrößenmessungen bestätigen (Abbildung 43). Es ist leicht einzusehen, dass ein Kristallisat mit einem größeren mittleren Partikeldurchmesser günstigere Filtrationseigenschaften aufweist.

Tabelle 18 Vergleich des in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbaus und eines industriellen Kristallers in einem Dihydrat-Prozess

Parameter	Versuchsaufbau	Industrie
Betrieb	Halbkontinuierlich	Kontinuierlich
Volumenanteil Gips in Slurry/%	3 / 12 (Beginn/Ende)	ca. 25
Kristallisationsrate/(kg/m <sup>3</sup> · h)	ca. 115	90 – 120
Temperatur/°C	75	75 – 80
Filtration	Druckfiltration	Vakuumfiltration
Verweilzeit/h	0,5	3 – 8
Filterkuchenwiderstand/(m/kg)	ca. 5·10 <sup>7</sup>	ca. 30·10 <sup>7</sup>

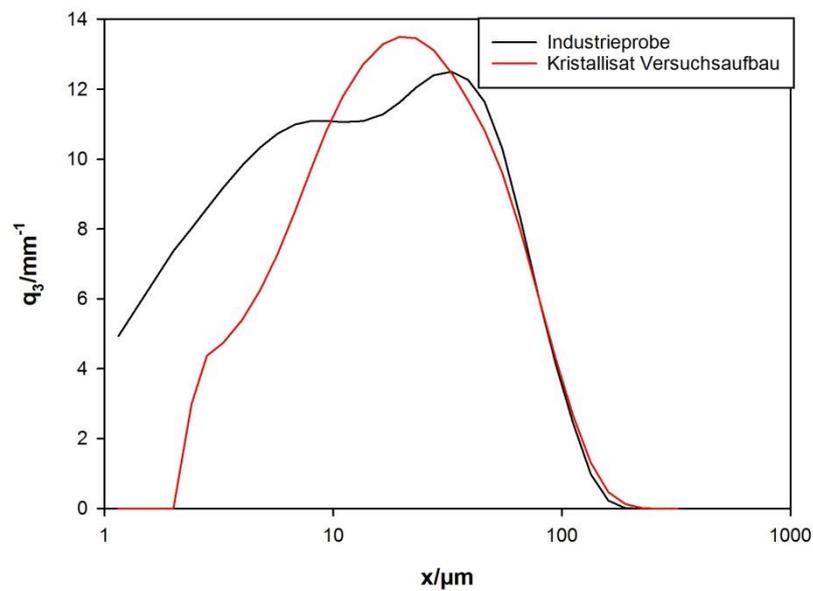


Abbildung 43 Gegenüberstellung der Partikelgrößenverteilung der Phosphorgips-Industrieprobe (verwendet als Saatmaterial) und eines in dieser Arbeit erzeugten Kristallisats; eigene Darstellung

Es wurde zudem geprüft, ob die Annahme des Vorliegens einer quasi-konstanten Übersättigung während des Versuchsverlaufs gerechtfertigt ist. Während eines Vorversuchs in fremdstofffreier Lösung wurde in regelmäßigen Abständen der Calcium- und Sulfatgehalt der Mutterlauge bestimmt und der Übersättigungsgrad berechnet. Abbildung 44 zeigt, dass sich der nach 5 min erreichte Übersättigungsgrad im weiteren Zeitverlauf nicht wesentlich ändert. Die Annahme quasi konstante Übersättigungsverhältnisse erscheint demnach gerechtfertigt.

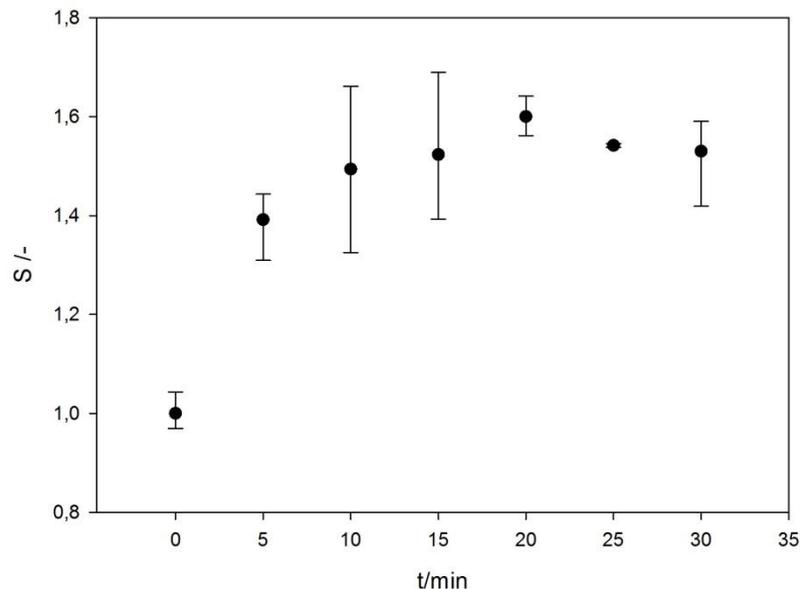


Abbildung 44 Zeitliche Veränderung des Übersättigungsgrades während des Kristallisationsversuchs in fremdstofffreier Lösung,  $n=3$ ; eigene Darstellung

### 3.3.8 Filtrationsversuche

Zur Charakterisierung der Filtrationseigenschaften der Kristallisate und der Mischungen aus Klärschlammasche und Phosphorgips wurde eine Labordrucknutsche (BHS Sonthofen) mit Filtrations-

druck 1 bar verwendet, deren Mantel mittels Umwälzthermostat (Lauda E200) auf 75 °C temperiert wurde. Die Erfassung der anfallenden Filtratmenge über die Zeit erfolgte über eine unter der Apparatur positionierte elektronische Waage (Kern KB 1200), die über eine serielle Schnittstelle mit einem Rechner mit installiertem Messwerterfassungsprogramm (MultiMES) verbunden war.

Für die Bestimmung des Filterkuchenwiderstands der in den Kristallisationsversuchen (Abschnitt 3.3.6) erzeugten Kristallite wurde die Gips-Phosphorsäure-Suspension über den Bodenauslass des Reaktionsgefäßes in drei 250-mL-Laborglasflaschen abgelassen, die, um ein Abkühlen zu verhindern, im Anschluss bis zur Filtration im auf 75 °C temperierten Wasserbad gelagert wurden. Für den Filtrationsversuch wurde die Messwerterfassung aktiviert, der Flascheninhalt durch Aufschütteln suspendiert und zügig in die Drucknutsche überführt. Nach Verschließen der Apparatur wurde diese unmittelbar mit Druck beaufschlagt und der Kugelhahn am Auslauf geöffnet. Nach Versiegen des Filtrates wurde der Kuchen für 60 s in der Nutsche getrocknet, vorsichtig aus dem Kuchenbildungsring herausgelöst und nach dem Trocknen (40 °C) gewogen.

Die Ermittlung des Filterkuchenwiderstandes als quantitatives Maß für die Filtrationseigenschaften erfolgte anhand der elektronisch erfassten Filtratmassen-Zeit-Verläufe und der ermittelten Filterkuchentrockenmasse. Die Auftragung des Quotienten aus Filtrationszeit und kumuliertem Filtratvolumen über das kumulierte Filtratvolumen ergibt eine Gerade, deren Steigung ein Maß für den Filterkuchenwiderstand ist. Für Herleitungen und Details zur Ermittlung bzw. Berechnung des Filterkuchenwiderstandes wird auf die entsprechende VDI Richtlinie verwiesen [241].

Zur Untersuchung des Einflusses des säureunlöslichen Aschenextraktionsrückstands auf die Filtrationseigenschaften von Phosphorgips wurden die Rückstände der sauren Extraktion von verschiedenen Klärschlammaschen in unterschiedlichen Massenanteilen dem industriellen Phosphorgips beigemischt und der Filterkuchenwiderstand der Mischungen in Abhängigkeit des Massenanteils des Extraktionsrückstands bestimmt. Die Extraktionsrückstände wurden unter den in Tabelle 19 dargestellten Bedingungen erzeugt.

Tabelle 19 Extraktionsbedingungen zur Herstellung der säureunlöslichen Klärschlammaschenextraktionsrückstände

Parameter	Ausprägung
Extraktionsdauer	45 min
Säurekonzentration	30 %
Temperatur	75 °C
Fest-Flüssig-Verhältnis	0,2 g/mL
Rührerdrehzahl	500 min <sup>-1</sup>

### 3.4 Berechnungen

#### 3.4.1 Ermittlung der Kristallwachstumsrate

Die Methode zur Quantifizierung des Kristallwachstums wurde aus [45] übernommen. Hierbei dient die Änderung der mittleren Kristallgröße im Zeitverlauf als Maß für das Kristallwachstum, wie schematisch in Abbildung 45 dargestellt. Hierzu werden aus den Größenverteilungen der während des Versuchs gezogenen Proben die jeweils mittleren gewichteten Partikeldurchmesser bestimmt und die Werte in einem Partikelgrößen-Zeit-Diagramm aufgetragen. Die Wachstumsrate wird über die Steigung der Regressionsgeraden durch die Punktschar ermittelt.

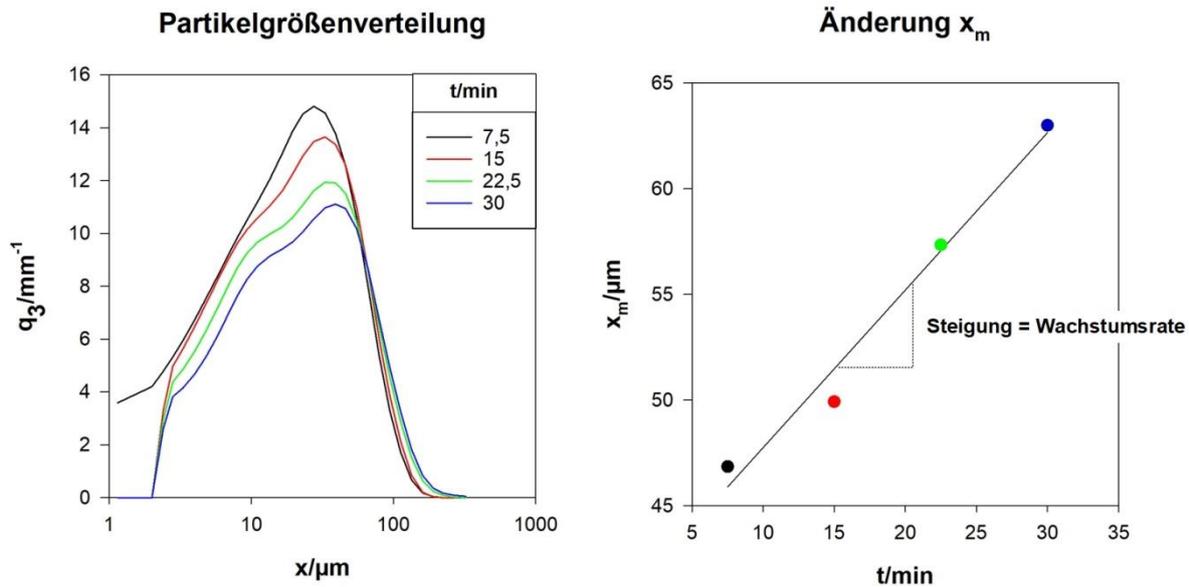


Abbildung 45 Schematische Darstellung der Kristallwachstumsratenermittlung auf Basis von Partikelgrößenverteilungen bzw. der Änderung der mittleren Partikelgröße mit der Zeit. Beispiel: Calciumsulfatkristallisation in fremdstofffreier 30 %iger Phosphorsäure,  $T=75\text{ }^\circ\text{C}$ ; eigene Darstellung

### 3.4.2 Ermittlung der Extraktionsrate von Phosphor

Die Extraktionsrate von Phosphor wurde indirekt ermittelt über Masse und Phosphorgehalt der eingesetzten Klärschlammasche sowie deren säureunlöslichen Rückstands bzw. dem Quotienten der jeweiligen Phosphorfrachten (Formeln (3-2)).

$$\text{Phosphor Extraktionsrate}/\% = 1 - \frac{m_{\text{Rückstand}} \cdot w_{\text{P}_{\text{Rückstand}}}}{m_{\text{Asche}} \cdot w_{\text{P}_{\text{Asche}}}} \cdot 100 \quad (3-2)$$

$m_{\text{Rückstand}}$  Masse säureunlöslicher Rückstand  
 $w_{\text{P}_{\text{Rückstand}}}$  Phosphorgehalt säureunlöslicher Rückstand  
 $m_{\text{Asche}}$  Masse eingesetzte Klärschlammasche  
 $w_{\text{P}_{\text{Asche}}}$  Phosphorgehalt eingesetzte Klärschlammasche

### 3.4.3 Ermittlung der Extraktionsraten der Metalle

Die Extraktionsrate der Metalle wurde in vereinfachter Form anhand der Metallgehalte der Extrakte berechnet (Formel (3-3)).

$$\text{Metall Extraktionsrate}/\% = \frac{c_{\text{Metall}_{\text{Extraktionsmittel}}}}{\frac{m_{\text{Asche}} \cdot w_{\text{Metall}_{\text{Asche}}}}{V_{\text{Extraktionsmittel}}}} \cdot 100 \quad (3-3)$$

$c_{\text{Metall}_{\text{Extraktionsmittel}}}$  Metallkonzentration im Extraktionsmittel bei Versuchsende  
 $m_{\text{Asche}}$  Masse eingesetzte Klärschlammasche  
 $w_{\text{Metall}_{\text{Asche}}}$  Metallgehalt eingesetzte Klärschlammasche  
 $V_{\text{Extraktionsmittel}}$  Volumen eingesetztes Extraktionsmittel

Hierbei wurde der Quotient gebildet aus der tatsächlichen Gelöstkonzentration des Metalls und der theoretischen Gelöstkonzentration, die sich ergeben würde, wenn die gesamte Metallfracht der Asche in Lösung geht. Hierbei wird die Dichteänderung des Extraktionsmittels durch die Ascheauflösung vernachlässigt. Aufgrund des niedrigen Fest-Flüssig-Verhältnisses von 0,02 g/mL in dieser Arbeit ist der Fehler mit unter 1 % vernachlässigbar. Für Versuche mit höheren Fest-Flüssig-Verhältnissen sollte die Dichteänderung durch Ascheauflösung jedoch berücksichtigt werden, falls die hier dargestellte Methode zur Bestimmung von Extraktionsraten zur Anwendung kommt.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Charakterisierung von Materialien

#### 4.1.1 Klärschlammaschen

##### 4.1.1.1 Mineralphasenanalyse

Die Zusammenfassung der Ergebnisse der qualitativen Mineralphasenanalyse der untersuchten Aschen zeigt Tabelle 20, die zugehörigen Diffraktogramme sind im Anhang zu finden (Abbildung 100). In allen Verbrennungsrückständen konnte Quarz und Whitlockit eindeutig identifiziert werden. Daneben treten zum Teil Hämatit, Muscovit, Calcit, Diopsid und Aluminiumphosphat auf. Das in W3 detektierte Calciumsulfat-Anhydrit, -Hemihydrat sowie Calcit ist vermutlich auf die Umsetzung von Calciumhydroxid in der Verbrennung zurückzuführen, das nach Angaben des Anlagenbetreibers dem Klärschlamm vor der thermischen Behandlung zugesetzt wird, um Schwefel bereits in der Feuerung zu binden. Nicht alle Peaks der Diffraktogramme konnten eindeutig einer Mineralphase zugeordnet werden.

Tabelle 20 Ergebnisse der qualitativen Mineralphasenanalyse der untersuchten Klärschlammaschen

Klärschlammasche	Detektierte Phasen
W1	Quarz, Whitlockit, Muscovit, Hämatit
W2	Quarz, Whitlockit,
W3	Quarz, Whitlockit, Stanfieldit, Calciumsulfat-Anhydrit, Calciumsulfat-Hemihydrat, Calcit, Aluminiumphosphat, Hämatit
W4	Quarz, Whitlockit,
R1	Quarz, Whitlockit, Calciumsulfat, Calcit, Hämatit
R2	Quarz, Whitlockit, Hämatit, Calcit, Hämatit, Diopsid

Die Ergebnisse stehen im Einklang mit Resultaten anderer Autoren (Abschnitt 2.3.3). Auch hier wird fast immer Quarz und Whitlockit sowie häufig Hämatit nachgewiesen.

##### 4.1.1.2 Partikelgrößenverteilung

Informationen zur Partikelgrößenverteilung der untersuchten Verbrennungsrückstände geben die Kennwerte der Verteilungen in Tabelle 21 sowie die Darstellung der Dichtefunktion in Abbildung 46. Innerhalb der Gruppe der Wirbelschichtaschen zeigen sich keine wesentlichen Unterschiede. Ein Vergleich der mittleren Partikeldurchmesser der untersuchten Aschen mit dem in einer Literaturauswertung ermittelten Durchschnittswert von 49  $\mu\text{m}$  ([117], Tabelle 7) zeigt, dass W1 bis W4 deutlich gröber sind. Der Grund ist unklar. Für Klärschlammasche aus Rostfeuerungen existieren keine Vergleichswerte zur Partikelcharakterisierung aus der Literatur.

Tabelle 21 Kennwerte der Partikelgrößenverteilungen für die in dieser Arbeit untersuchten Wirbelschichtaschen, Bestimmung bei W1 bis W4 mit Laserdiffraktometrie, bei R1 und R2 mittels Siebanalyse

Asche		W1	W2	W3	W4	R1	R2
Mittlerer Partikeldurchmesser (VMD)		150,5	155,4	129,0	144,1		
$x_{10}$	/ $\mu\text{m}$	15,8	18,6	16,58	15,0	178	45
$x_{50}$		121,1	142,1	103,8	121,1	682	374
$x_{90}$		340,4	312,9	281,5	306,9	2.186	1.475

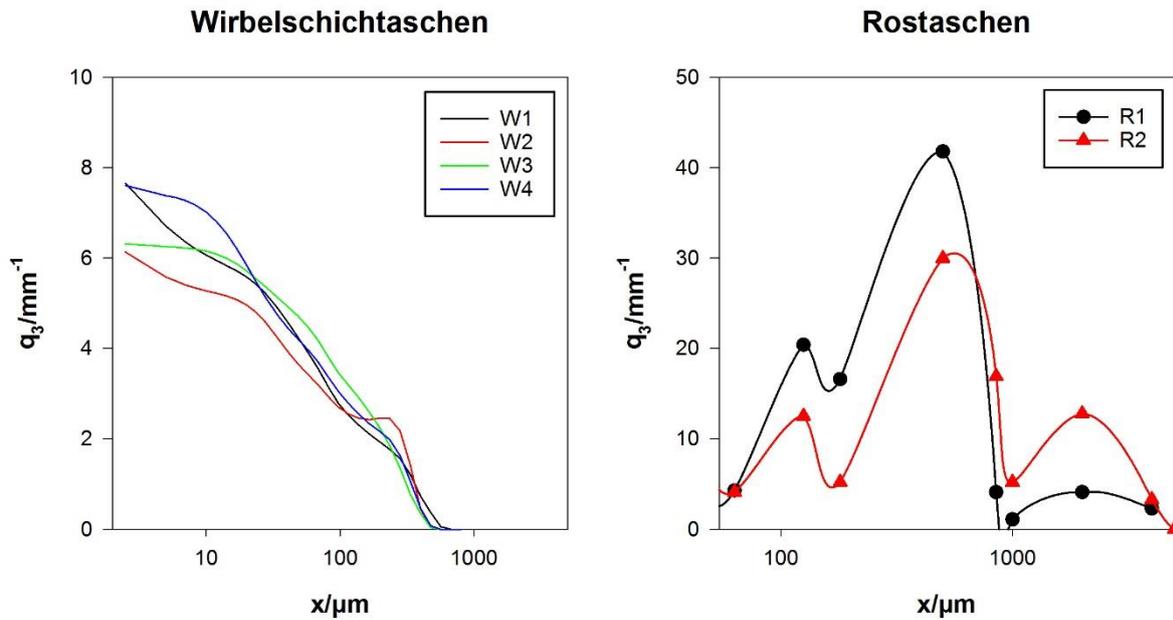


Abbildung 46 Partikelgrößenverteilungen von Wirbelschichtaschen (links) und Rostaschen (rechts). Hier ist zu beachten, dass die Korngrößenverteilung der Wirbelschichtaschen mittels Laserdiffraktometrie ermittelt wurde, die der Rostaschen mittels Siebanalyse. Eine Dispergierung der Rostaschen in der Dispergiereinheit des Laserdiffraktometers war nicht möglich; eigene Darstellung

#### 4.1.1.3 Elementgehalte

Tabelle 22 zeigt die Elementgehalte der in dieser Arbeit untersuchten Klärschlammaschen. Zur Einordnung ist der typische Gehalt kommunaler Klärschlammaschen aus Deutschland angegeben sowie die Analyse der Rohphosphate, aus denen die untersuchten industriellen Rohsäureproben hergestellt wurden.

Tabelle 22 Elementgehalte der in dieser Arbeit untersuchten Klärschlammaschen, n=3; n.b.= nicht bestimmbar bzw. unter Bestimmungsgrenze. - = Wert nicht gemessen

	Al	Ca	Mg	Fe	P	Cd	Cr	Cu	K	Mn	Na	Ni	Zn
	/%					/(mg/kg)							
<b>W1</b>	5,7	10,9	1,7	9,0	7,2	1,6	155	915	2.652	1.014	1.975	97	2.841
<b>W2</b>	9,0	16,8	2,3	5,3	11,1	3,1	114	910	3.172	507	2.030	71	3.794
<b>W3</b>	6,3	16,8	2,5	5,2	10,1	3,0	144	1.575	15.906	1.049	2.996	142	2.851
<b>W4</b>	11,2	17,0	2,1	6,2	12,5	3,5	104	912	4.100	-	2.504	62	3.756
<b>R1</b>	4,4	9,3	1,6	16,0	7,9	1,2	118	810	12.057	-	3.980	82	2.685
<b>R2</b>	5,7	15,5	2,6	11,1	7,4	2,1	159	710	7.205	-	2.964	78	2.329
<b>Typische Asche<sup>1</sup></b>	5,4	10,0	1,3	10,7	9,3	2,5	208	991	9.607	1.672	5.453	72	2.803
<b>Rohphosphat sedimentär</b>	0,07	38,9	0,3	0,3	13	26	81	29	1.230	-	3.205	75	510
<b>Rohphosphat magmatisch</b>	0,3	38,6	0,2	0,4	16,6	n.b.	13	49	1.898	-	3.031	31	76

<sup>1</sup>:Mittelwert aus 151 Klärschlammaschenproben aus der Verbrennung kommunaler Klärschlämme aus [26].

Da in dieser Arbeit die Eignung von Klärschlammasche als Teilsubstitut für Rohphosphat bei der Phosphorsäureherstellung untersucht wird, sind Informationen zu Gemeinsamkeiten und Unterschieden der beiden Phosphatrohstoffe aufschlussreich. Einen Vergleich der Elementgehalte eines typischen Rohphosphats mit denen kommunaler Klärschlammaschen aus Deutschland ist in Abbildung 47 dargestellt. Die Boxplotdarstellung zeigt die Verteilung des jeweiligen Elementgehalts der

Aschen als Vielfaches des mittleren Rohphosphatgehalts. Als mittlerer bzw. typischer Elementgehalt von Phosphaterz wurde das arithmetischen Mittel einer veröffentlichten Analyse von 67 Rohphosphatproben zugrunde gelegt, von denen 5 magmatischen Ursprungs waren [23]. Die Gehalte in 151 Aschenproben aus 14 Monoverbrennungen in Deutschland, die ausschließlich kommunale Klärschlämme behandeln und 2012 beprobt wurden, stammen von Krüger et al. [26]. Zur Einordnung sind auch die Werte der in dieser Arbeit untersuchten Aschen eingetragen.

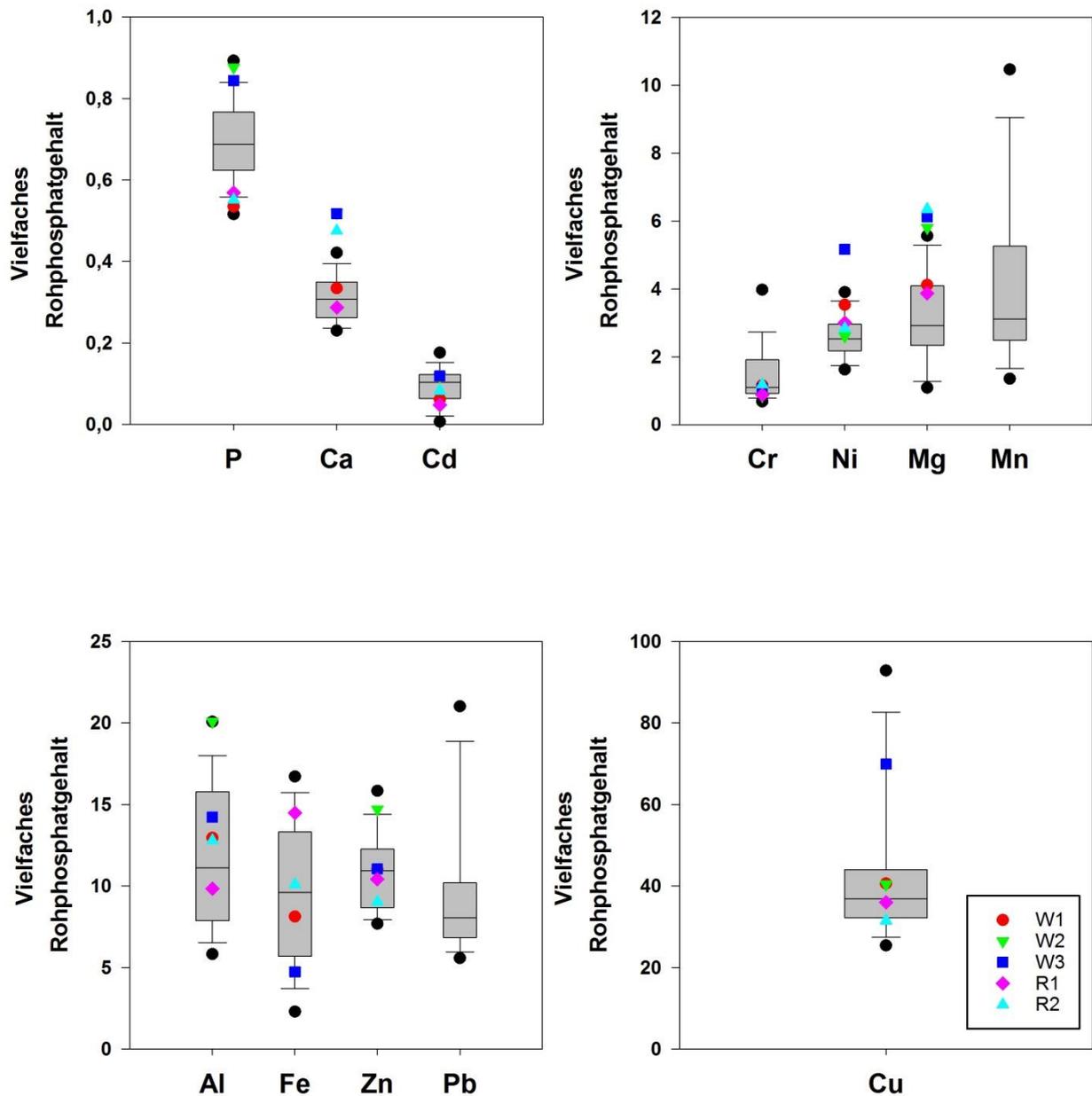


Abbildung 47 Verteilung ausgewählter Elementgehalte in kommunalen Klärschlammaschen dargestellt als Vielfaches des mittleren Rohphosphatgehalts, Einordnung einiger in dieser Arbeit untersuchten Aschen. Schwarze Punkte: 5 %- bzw. 95 %-Perzentile; eigene Darstellung

Es ergeben sich folgende Erkenntnisse:

- Der Median-Phosphorgehalt der Klärschlammaschen beträgt etwa 70 % eines typischen Rohphosphats. Die phosphorreichsten kommunalen Aschen erreichen bis zu 90 %.
- Klärschlammaschen enthalten wesentlich weniger Calcium und Cadmium als Rohphosphat (Faktor 3 bis 10).

- Der Metall- bzw. Störstoffgehalt der Aschen ist deutlich höher als der des Durchschnittserzes. So beträgt etwa der Magnesiumgehalt im Median das Dreifache, für Aluminium, Eisen und Zink liegt der Faktor bei etwa 10.
- Besonders gravierend unterscheiden sich Primär- und Sekundärrohstoff beim Kupfergehalt. Hier beträgt der Medianwert kommunaler Klärschlammasche rund das 40fache des typischen Rohphosphats.
- Die in dieser Arbeit untersuchten Aschen sind typische Vertreter von Klärschlammaschen aus Deutschland

Die Einordnung zeigt, dass Klärschlammaschen eine vielversprechende Alternative zu primären Phosphorquellen darstellen. Niedrige Calcium- und Cadmiumgehalte sind aus Sicht der Phosphorsäureherstellung vorteilhaft, da so für die Calciumabtrennung mittels Gipskristallisation weniger Schwefelsäure aufgewendet werden muss und der Transfer von Cadmium aus dem Rohstoff in der Produktsäure reduziert werden kann. Die im Vergleich deutlich höheren Gehalte der Metalle und Störstoffe stellen eine Herausforderung für die Mitverwertung dar. Neben einer Verunreinigung der Produktsäure, was deren Vermarktung bzw. Weiterverarbeitung erschwert, haben sie potenziell auch nachteilige Effekte auf verfahrenstechnische Aspekte, insbesondere die Gipsfiltration durch Veränderung der Kristalleigenschaften.

#### 4.1.1.4 Korngrößenabhängigkeit Elementgehalte

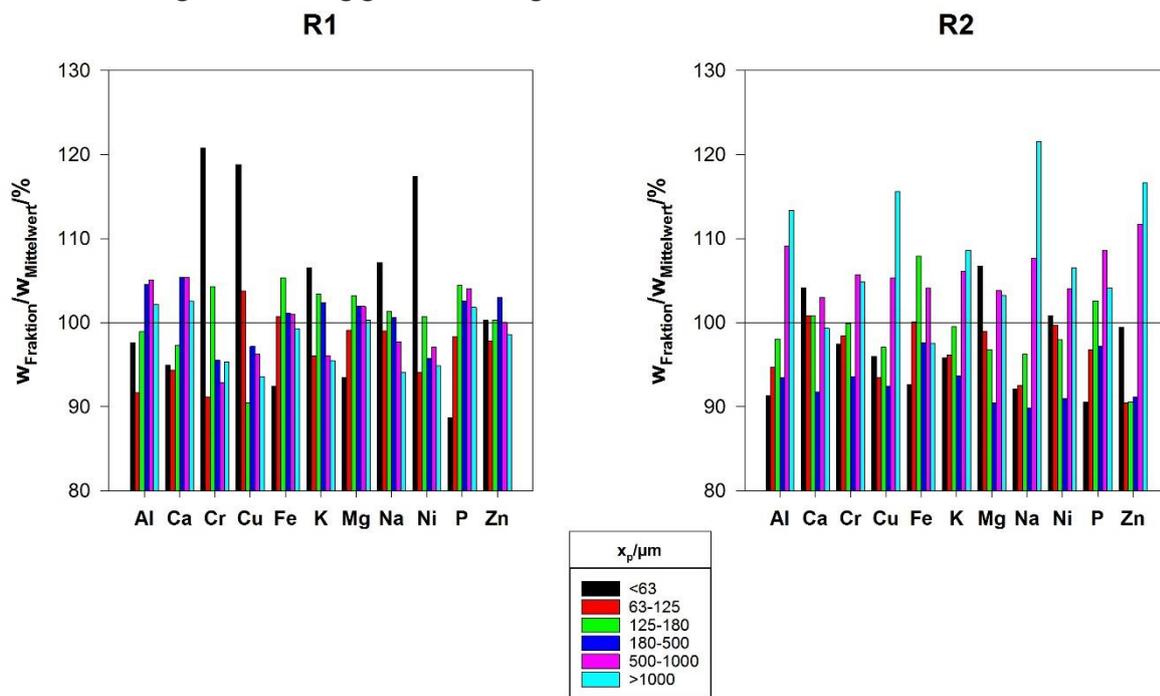


Abbildung 48 Elementgehalte verschiedener Korngrößenfraktionen von Rostaschen bezogen auf den Mittelwert des Aschegehaltes; eigene Darstellung

Während der Klärschlammmonoverbrennung in Rostfeuerungen kommt es zu deutlich weniger Brennstoffbewegung als bei der thermischen Schlammbehandlung in stationären Wirbelschichten. Aschen aus Rostfeuerungen weisen daher im Mittel deutlich größere Partikel auf sowie ein wesentlich breiteres Kornspektrum (Tabelle 21). Hier ist von Interesse, ob es zur Anreicherung von Elementen in den einzelnen Kornfraktionen kommt. Falls ja, könnte dies einen Ansatzpunkt zur Aufbereitung mittels Klassierung zur Phosphoranreicherung oder Metallabreicherung darstellen.

Abbildung 48 stellt die Elementgehalte einzelner mittels Siebung hergestellter Korngrößenfraktionen von R1 und R2 dar. Die jeweiligen Elementgehalte der einzelnen Fraktionen sind normiert dargestellt, indem sie auf den über alle Kornklassen gemittelten Durchschnittsgehalt bezogen werden. Es zeigt

sich, dass es in den einzelnen Fraktionen zu keiner wesentlichen Anreicherung von Elementen kommt. Zwar ist in beiden Aschen der Phosphorgehalt der <63 µm-Fraktion leicht unterdurchschnittlich (ca. 90 % des Mittelwerts), R1 weist leicht erhöhte Gehalte an Chrom, Kupfer und Nickel in der Fraktion <63 µm auf und bei R2 treten in den beiden größten Fraktionen leicht erhöhte Gehalte an Aluminium, Kupfer, Natrium und Zink auf. Die Abweichungen vom Mittelwert bewegen sich jedoch in allen Fällen im Rahmen von 10 % bis 20 %, so dass Messungenauigkeiten als Ursache nicht sicher ausgeschlossen werden können. Die relativ gleichmäßige Verteilung der Elemente über alle Kornklassen hinweg lässt eine Abtrennung einzelner Fraktionen als Aufbereitungsschritt zur Phosphoranreicherung bzw. Metallabreicherung als nicht zielführend erscheinen. Vergleichbare Untersuchungen an Wirbelschichtaschen kommen zu ähnlichen Ergebnissen [115].

#### 4.1.2 Klärschlammaschenextrakte und industrielle Rohsäuren

Die Elementgehalte der Klärschlammaschenextrakte und der industriellen Rohsäuren zeigt Tabelle 23. Vor dem Hintergrund der im Vergleich zu den Klärschlammaschen niedrigen Metallgehalte der Rohphosphate (Tabelle 22) überraschen die vergleichsweise hohen Aluminium- und Eisengehalte der Rohsäuren. Sie sind vermutlich auf die Kreislaufführung von Rücklaufsäure beim Herstellungsverfahren zurückzuführen, die zu einer Anreicherung führt. Bemerkenswert ist zudem der hohe Cadmiumgehalt der sedimentären Rohsäure, der im Einklang steht mit dem ebenfalls hohen Schadstoffwert im korrespondierenden Rohphosphat (Tabelle 22). Weiter fällt der hohe Phosphorgehalt der magmatischen Rohsäure auf, was den Rückschluss zulässt, dass die Säure aus der Hemihydrat-Stufe der Industrieanlage stammte und nicht aus der Dihydrat-Stufe, wie vom Anlagenbetreiber angegeben.

Tabelle 23 Elementgehalte der Klärschlammaschenextrakte und der industriellen Rohsäuren  
n.b.= nicht bestimmbar bzw. unter Bestimmungsgrenze. - = Wert nicht gemessen

	Al	Fe	Ca	Cd	Cr	Cu	K	Mg	Mn	Na	Ni	Zn	P	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	/(mg/L)												/% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	/(g/L)
W1-Extrakt	6.821	6.425	639	n. b.	8	109	1.055	2.239	152	326	5	180	27	32,5
W2-Extrakt	8.219	1.807	598	n. b.	2	84	322	2.256	52	273	0	24	28	32,5
Industriesäure sedimentär	1.767	795	1.161	7,7	42	44	238	1.347	10	337	10	213	29	21,3
Industriesäure magmatisch	3.378	2.885	649	n. b.	6	21	254	1.446	-	232	4	9	38	15,0

## 4.2 Saure Extraktion von Klärschlammasche

### 4.2.1 Veränderung von Masse und Partikelgröße im Reaktionsverlauf

Abbildung 49a und b zeigen die Massen- und Partikelgrößenabnahme von W1 und W2 während der sauren Extraktion in 5 %iger Phosphorsäure bei 75 °C. Nach 10 s haben die Aschen ihre Anfangsmasse um ca. 38 % (W1) bzw. 48 % (W2) reduziert, die Auftragung der weiteren Massenabnahme ähnelt einer Logarithmusfunktion wie aus Abbildung 49a ersichtlich ist. Die Veränderung des mittleren Partikeldurchmessers weist einen vergleichbaren Verlauf auf (Abbildung 49 b). Dies bedeutet, dass die Abnahme der Partikelgröße in erster Linie durch Auflösung von Aschebestandteilen verursacht wird, da ein reiner Zerfallsprozess zwar eine Partikelgrößenreduktion aber keinen Massenverlust nach sich ziehen würde. Die Erkenntnisse zur Massenabnahme wurden durch Versuche an weiteren Aschen abgesichert (Abbildung 49c). Mit Ausnahme von W1 ist der nach einer 2,5 minütigen Säureextraktion verbliebene Massenanteil bei den Wirbelschichtaschen deutlich kleiner als der der beiden Rostaschen.

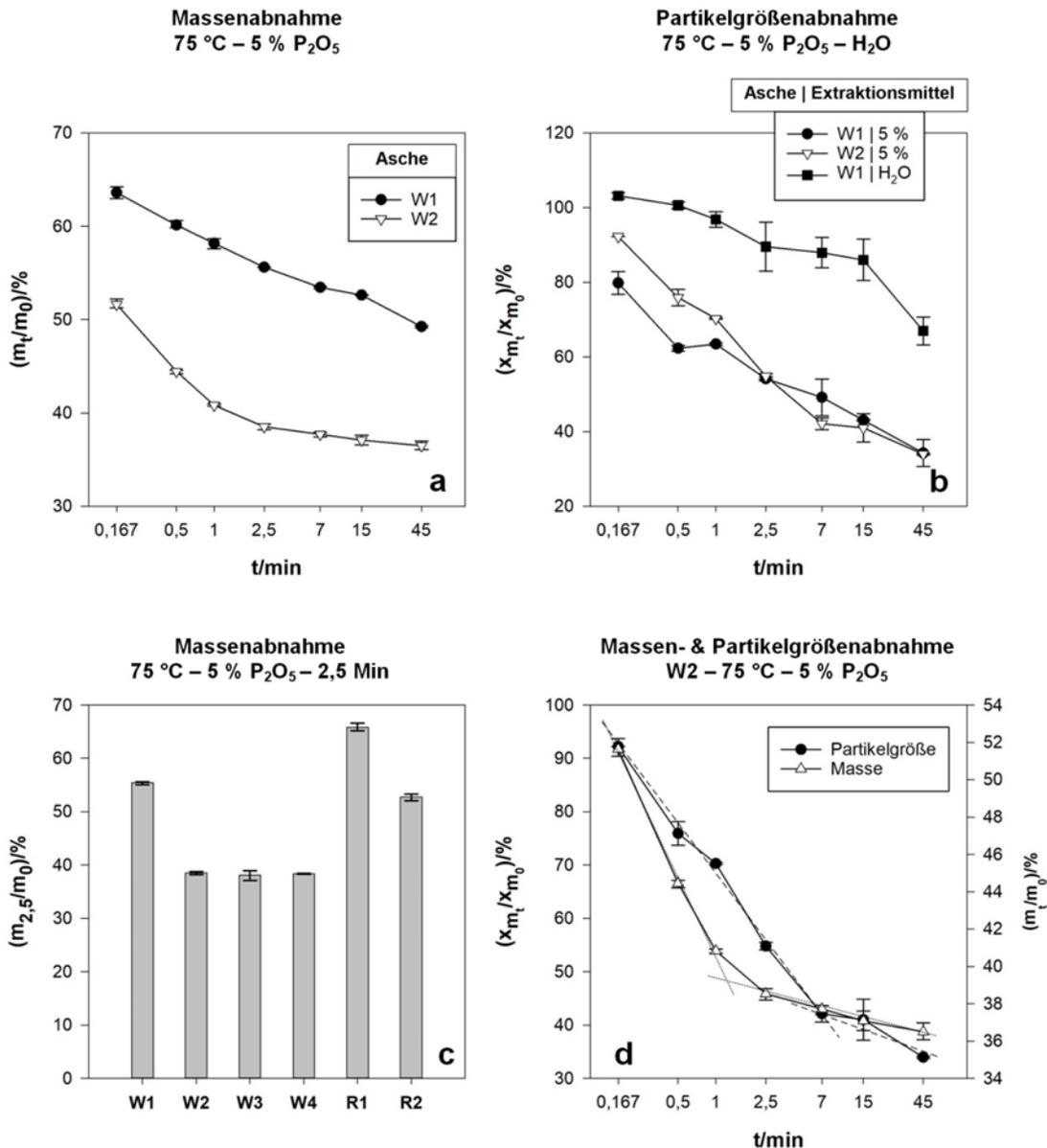


Abbildung 49 Veränderung der Masse und mittleren Partikelgröße während der Extraktion, Reaktionsbedingungen siehe Einzeldiagramme, a, b, d: n=2, c: n=3 ; eigene Darstellung

Die Kurvenverläufe der Massenabnahme für W1 und W2 in Abbildung 49a unterscheiden sich bei genauer Betrachtung voneinander. Während der W1-Graph eine Gerade beschreibt, sind bei W2 zwei Abschnitte mit leicht unterschiedlicher Steigung erkennbar, was einer Änderung der Massenabnahmegeschwindigkeit ab Reaktionszeit 1 Minute entspricht. Die direkte Gegenüberstellung der Massen- und Partikelgrößenabnahme von W2 in Abbildung 49 d zeigt auch für die Auftragung der Partikelgröße eine Änderung der Geradensteigung. Diese ist jedoch weniger deutlich ausgeprägt, zudem tritt hier die Änderung bei Extraktionszeit 7 min auf. Die Änderung der Massenverlustrate findet also keine direkte Entsprechung in der Größenabnahme der Aschepartikel.

Die Beobachtung lässt die Vermutung zu, dass bei der Asche-Säure-Reaktion zwei unterschiedliche Auflösungs- bzw. Zerfallsprozesse ablaufen, deren Verläufe im Diagramm einer Logarithmusfunktion ähneln. Hier ist anzumerken, dass für W1 weder beim Verlauf der Massen- noch der Partikelgrößenabnahme zwei abgrenzbare Phasen erkennbar sind, was gegen die geäußerte Vermutung spricht.

Abbildung 50 zeigt die zeitliche Abnahme der Partikelgröße von W1 und W2 in 5 %iger bzw. 50 %iger Säure. In der stärker konzentrierten Säure ist die Größenabnahme innerhalb der ersten 10 Sekunden

ausgeprägter, im weiteren Verlauf schrumpfen jedoch die Partikel in der 5 %igen Säure stärker, wie am unterschiedlichen Verlauf der Grafen zu erkennen ist. Ein Erklärungsversuch für die Beobachtung erfolgt in Abschnitt 4.2.6.2, der den Einfluss der Säurekonzentration auf das Extraktionsverhalten untersucht.

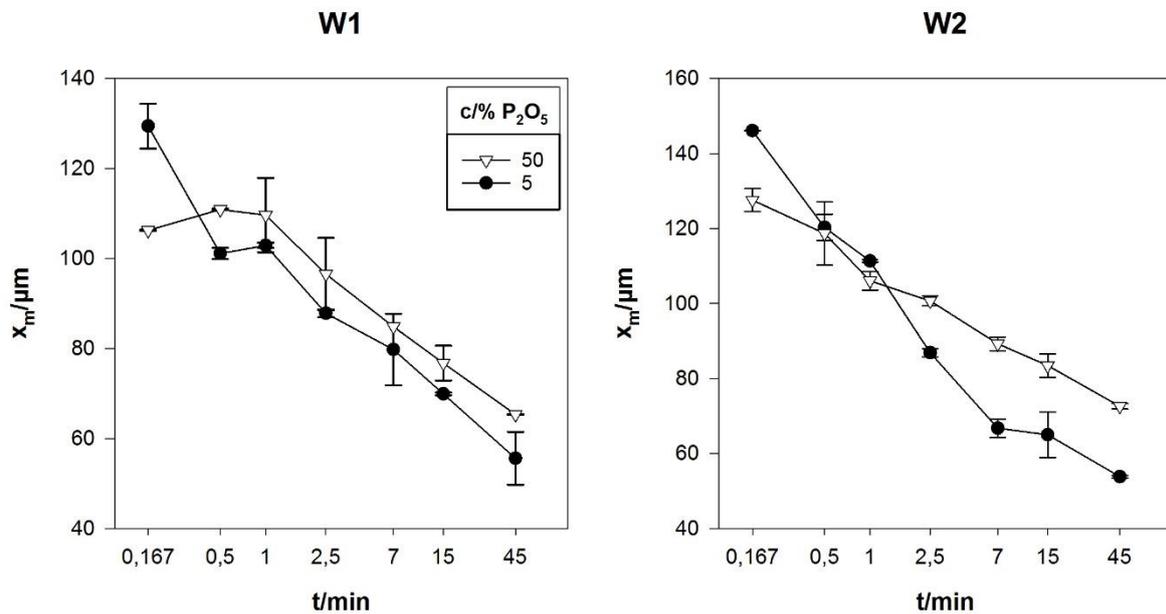


Abbildung 50 Partikelgrößenänderung W1 und W2 während der Extraktion in 5 %iger bzw. 50 %iger Phosphorsäure, 75 °C, 0,02 g/mL, n=2; eigene Darstellung

#### 4.2.2 Einfluss mechanischer Belastung auf Größenabnahme Aschepartikel

Neben Auflösungsprozessen können auch mechanische Vorgänge Partikel zerkleinern. Versuche mit Wasser als Extraktionsmittel sollten klären, welche Rolle die mechanische Belastung durch Rühren der Extraktionslösung bei der Partikelgrößenabnahme spielt. Klärschlammaschen gehen mit Wasser chemische Reaktionen ein, wie sich an der pH-Wert-Erhöhung wässriger Aschesuspensionen zeigt (Abschnitt 2.3.3). Die Tatsache, dass sich dabei nur unwesentliche Mengen an Phosphor lösen [125, 167, 223, 242], legt jedoch nahe, dass das Ausmaß der Reaktionen vergleichsweise gering ist. Dies bestätigt eine Literaturstelle, die für zwei Klärschlammaschen den wasserlöslichen Massenanteil auf 1,5 % bzw. 6,6 % bestimmt, in Säure dagegen Werte um 55 % ermittelt [126]. Eine Partikelgrößenveränderung in Wasser kann somit hauptsächlich mechanischen Einwirkungen zugeschrieben werden, wie z. B. Scherkräften durch turbulente Strömung oder Kollisionen der Ascheteilchen mit Gefäßwand, Rührer oder anderen Partikeln.

Abbildung 49 b zeigt, dass sich in Wasser im Gegensatz zur sauren Extraktion die Korngröße des Verbrennungsrückstands innerhalb der ersten 60 s kaum verändert. Im weiteren Zeitverlauf kommt es zu einer Partikelgrößenabnahme, die besonders deutlich ausgeprägt ist in den letzten 30 min des Versuchszeitraums. Ursächlich ist vermutlich die anhaltende mechanische Belastung, welche die Partikelstruktur schwächt und schließlich zum Zerfallen führt. Da die Temperatur und Rührintensität bei der Extraktion in Wasser bzw. Säure identisch sind, kann geschlussfolgert werden, dass die zu Beginn der Säurebehandlung beobachtete Partikelgrößenreduktion in erster Linie die Folge einer chemischen Reaktion ist.

#### 4.2.3 Veränderung der Beständigkeit der Aschepartikel gegen mechanische Belastung durch Säurekontakt

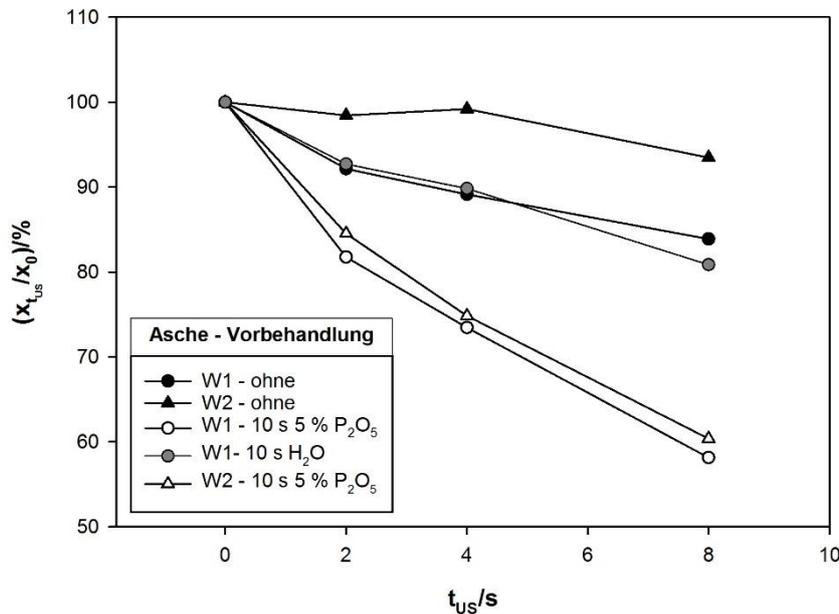


Abbildung 51 Relative Reduktion der mittleren Partikelgröße durch Ultraschallbehandlung von unbehandelten Aschen im Vergleich zu Aschen nach 10 Sekunden Extraktion in Phosphorsäure bzw. Wasser bei 75 °C,  $n=2$ ; eigene Darstellung

Die unterschiedlichen Auswirkungen der Aschenextraktion in Wasser und Säure bestätigen auch vergleichende Versuche zur Wirkung einer Ultraschallbehandlung auf unbehandelte Aschen und deren Extraktionsrückstände nach einer Kontaktzeit von 10 s. Betrachtet wird die relative Reduktion der mittleren Partikelgröße durch eine Ultraschallbehandlung der Aschen W1 und W2 sowie ihrer Rückstände nach 10 s Extraktion in Wasser bzw. 5 %iger Phosphorsäure. Abbildung 51 zeigt, dass die auf die Ausgangsgröße bezogene mittlere Partikelgröße mit Dauer der Ultraschallbehandlung für alle Proben abnimmt. Auffällig ist, dass der Rückstand der Wasserextraktion etwa die gleiche Größenabnahme wie die unbehandelte Asche aufweist. Dagegen zeigen die für 10 s in Säure suspendierten Aschen einen deutlich steileren Abfall des mittleren Partikeldurchmessers mit der Ultraschallbehandlungsdauer. Die Säurebehandlung verkleinert also nicht nur die Partikel, sondern setzt zusätzlich auch ihre Beständigkeit gegen mechanische Belastung herab.

Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist, dass der Aschepartikel von säurelöslichen und säureunlöslichen Materialzonen durchsetzt ist und der Säureangriff auch Verbindungen aus dem Inneren des Partikels löst und so Hohlräume und Stege hinterlässt. Durch die geschwächte Struktur ist das Aschekorn, das einer kurzen Säurebehandlung unterzogen wurde, weniger beständig gegen mechanische Belastung und zerfällt durch die Ultraschallbehandlung schneller als die unbehandelte Asche. Die konstante negative Steigung der verschiedenen Grafen in Abbildung 51 zeigt, dass kein Zusammenhang besteht zwischen Partikelgröße und Sensitivität gegenüber einer Ultraschallbehandlung.

REM-Aufnahmen von Aschepartikeln und Extraktionsrückständen können beitragen, den Grund für die verringerte mechanische Stabilität der säureunlösliche Aschereste aufzuklären. In Abbildung 52 sind bei den für 10 Sekunden und 45 min behandelten Rückständen von Asche W1 Löcher in der Partikeloberfläche zu erkennen (Pfeile in Abb. 52b und c), die in dieser Deutlichkeit beim Ausgangsmaterial nicht auftreten. Hier ist jedoch anzumerken, dass bei Weitem nicht alle Partikel des Rückstands Hohlräume aufweisen, häufig ist ihre Oberfläche sogar glatt wie in Abbildung 52d zu sehen. Oberflä-

chenmessungen anderer Autoren an unbehandelten Klärschlammaschen legen nahe, dass Aschen eine relativ hohe Porosität aufweisen ([117], Abschnitt 2.3.3), REM-Aufnahmen der Autoren belegen dies (Abbildung 52e).

Damit kann die genaue Ursache für die deutlich schnellere Desintegration der Extraktionsrückstände durch Ultraschallbehandlung auch mit Hilfe der REM-Aufnahmen nicht abschließend geklärt werden. Eine Schwächung der Aschenkornstruktur durch Herauslösen leicht extrahierbarer Bestandteile erscheint jedoch zumindest plausibel.

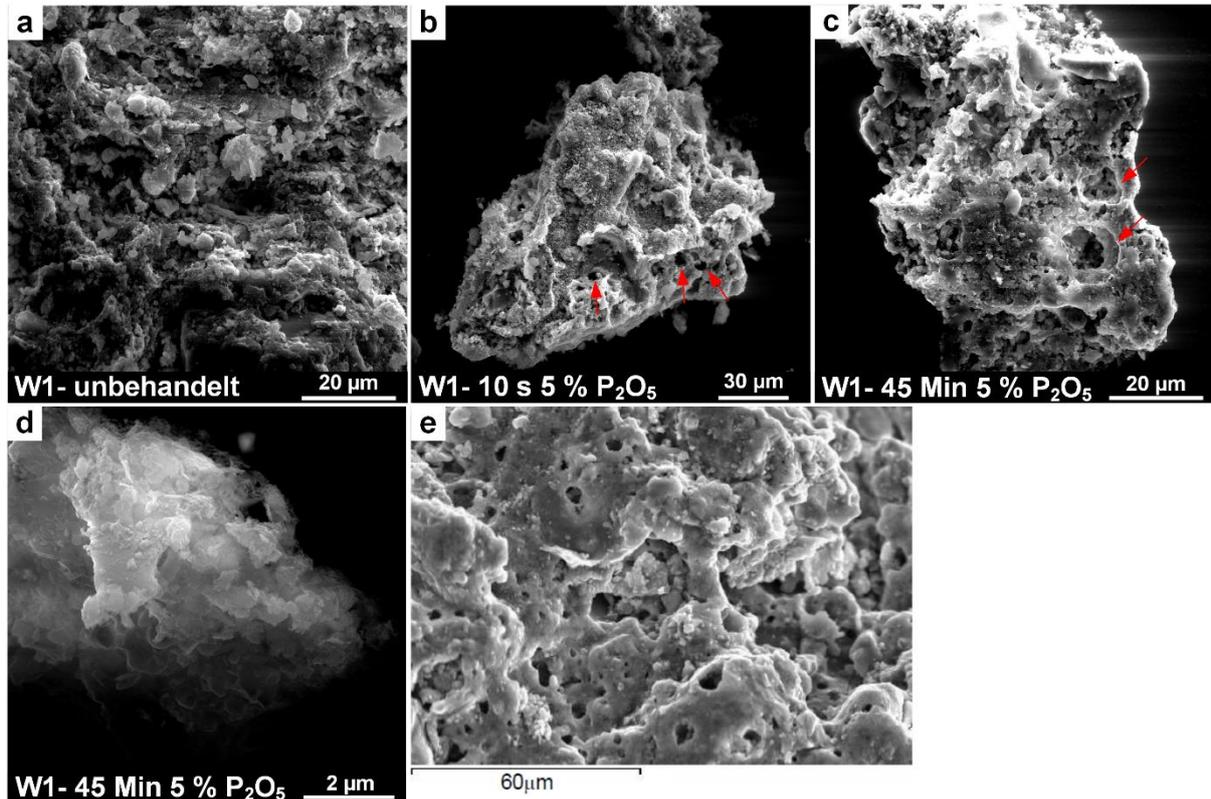


Abbildung 52 REM-Aufnahmen von Asche W1 und W1-Rückständen aus unterschiedlich langen Extraktionsversuchen (a-d); eigene Darstellung e: Aufnahme der Porenstruktur einer unbehandelten Klärschlammasche [137]

#### 4.2.4 Veränderung der chemischen Zusammensetzung im Reaktionsverlauf

##### 4.2.4.1 Phosphorfreisetzung

Die Ergebnisse zur Phosphorextraktion aus Klärschlammasche mit Phosphorsäure stellt Abbildung 53 dar. Bei einem Fest-Flüssig-Verhältnis von 0,02 g/mL und einer Temperatur von 75 °C löst sich innerhalb 1 min schon bei geringen Säurekonzentrationen der Großteil des in der Asche enthaltenen Phosphors (Abbildung 53a). So setzt 2,5 %ige Säure im Versuch über 75 % der Phosphorfracht in der Asche frei. Eine Konzentrationserhöhung steigert auch die Ausbeute, jedoch ist bei den eingestellten Versuchsbedingungen bei einer Erhöhung der Säurekonzentration über 5 % hinaus der Zuwachs der Extraktionsrate relativ gering.

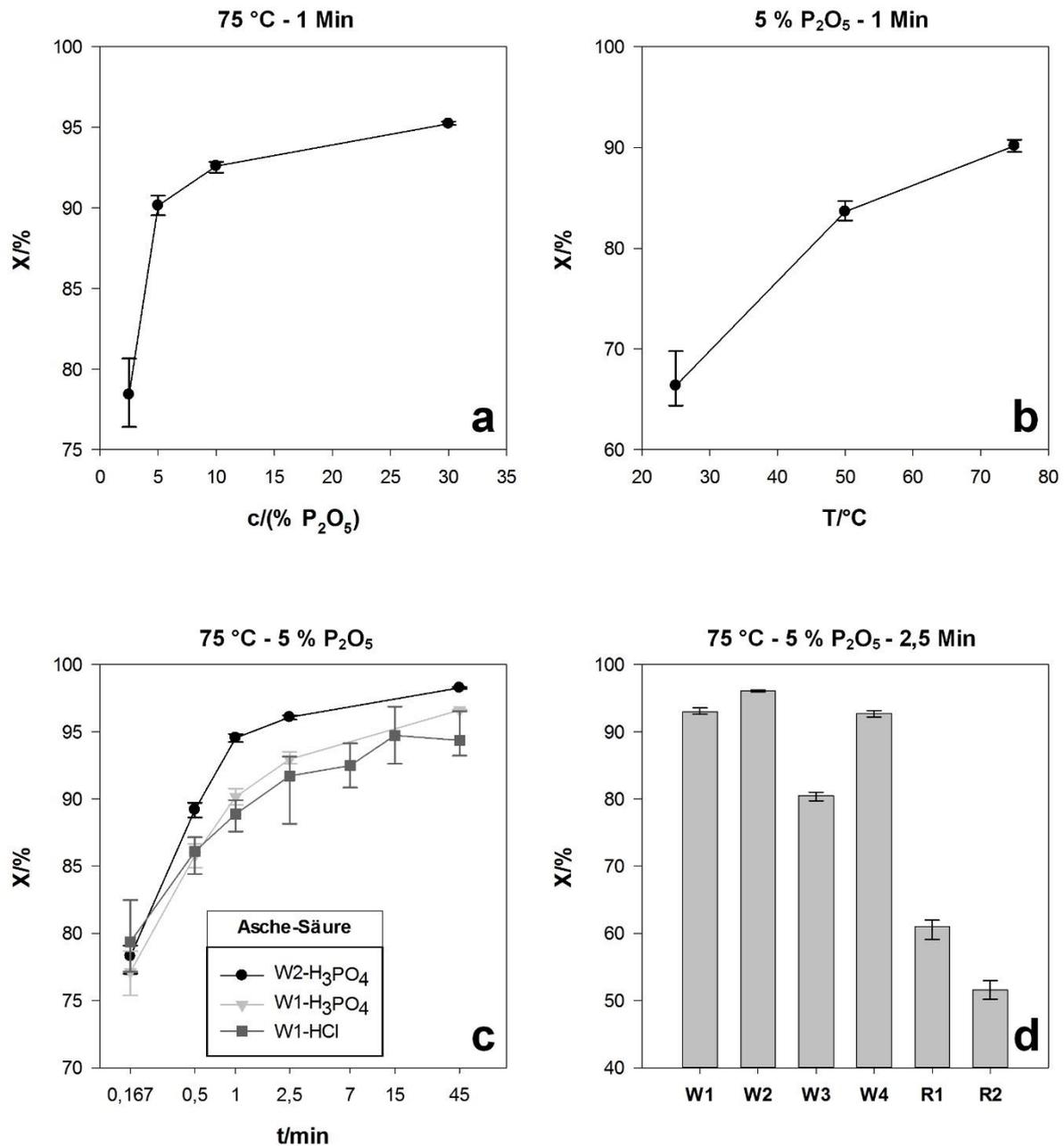


Abbildung 53 Einfluss von Säurekonzentration, Temperatur, Extraktionszeit und Aschenherkunft auf die Phosphorextraktion, Fest-Flüssig-Verhältnis: a-c: 0,02 g/mL, d: 0,04 g/mL, n=3; eigene Darstellung

Die säurekonzentrationsabhängige Steigerung der Extraktionsrate lässt sich mit Hilfe der Kollisionstheorie erklären. Sie besagt, dass es beim Zusammenstoß zwischen zwei Reaktionspartnern nur dann zur chemischen Reaktion kommt, wenn die Teilchen eine bestimmte reaktionsabhängige Mindestenergie aufweisen [38]. Phosphor liegt in Klärschlammasche in verschiedenen Verbindungen vor, die jeweils unterschiedlich stark zur phosphorfreisetzenden Reaktion mit Protonen neigen und demnach unterschiedliche Mindestenergien des Zusammenstoßes voraussetzen. Steigt die Protonenkonzentration, so steigt auch die Wahrscheinlichkeit für Zusammenstöße mit der für eine Reaktion notwendigen Mindestenergie.

Die Kollisionstheorie kann auch den festgestellten positiven Zusammenhang zwischen Säuretemperatur und Phosphorextraktionsgrad erklären, der in Abbildung 53b dargestellt ist. Die Steigerung der Freisetzung durch eine Temperaturerhöhung von 25 °C auf 75 °C lässt sich mit zunehmender kineti-

scher Energie der Protonen erklären. Durch das Erwärmen der Lösung kommt es pro Zeiteinheit zu mehr Zusammenstößen mit höherer Energie, was in höherer Reaktivität resultiert.

Ein Großteil der verschiedenen phosphorhaltigen Verbindungen in W1 und W2 scheint aber relativ leicht säurelöslich, wie die Darstellung der Freisetzungskinetik in Abbildung 53c zeigt. Bei der Extraktion in 5 %iger Säure lösen sich bereits nach einer Reaktionszeit von 10 s über 75 % des enthaltenen Phosphors aus den Verbrennungsrückständen. Die Freisetzung steigt mit zunehmender Reaktionszeit an, ähnlich wie beim Resultat der Säurekonzentrationserhöhung kommt es aber relativ schnell zu einer Sättigung. Eine Kontaktdauer zwischen Aschen und Säure von über 2,5 min steigert im Versuch die Phosphorrücklösung nur geringfügig.

Die Art der zur Extraktion eingesetzten Säure hat im Gegensatz zu Konzentration und Temperatur dagegen kaum Einfluss wie ein Vergleich der zeitlichen Verläufe der Phosphorfreisetzung von Salz- und Phosphorsäureextraktion zeigt (Abbildung 53c). Die Salzsäurekonzentration wurde unter Berücksichtigung der relativ geringen Affinität von Phosphorsäure zur zweiten Protolysestufe (Abschnitt 2.1) so gewählt, dass die freien Protonenkonzentrationen der Lösungen in etwa gleich sind.

Weitere vier Aschen wurden einer Extraktion unterzogen, um die Erkenntnisse aus den Versuchen mit den zwei Wirbelschichtaschen W1 und W2 abzusichern. Abweichend zu den vorhergehenden Versuchen wurde das Fest-Flüssig-Verhältnis auf 0,04 g/mL verdoppelt. In Abbildung 53d ist für Reaktionszeiten von 2,5 min bei der Extraktionseffizienz ein deutlicher Unterschied zu erkennen zwischen Klärschlammaschen aus Wirbelschicht- und Rostfeuerungen. Während die Aschen W3 und W4 unter Versuchsbedingungen ebenfalls hohe Extraktionsraten zeigen, lösen sich bei R1 und R2 nur 50 % bis 60 % des Phosphorgesamtgehalts. Da die chemische und mineralogische Zusammensetzung der beiden Aschentypen sich nicht grundsätzlich voneinander unterscheiden (Abschnitt 4.1), ist vermutlich die Größe der Rostaschenpartikel ursächlich für die geringere Extraktionseffizienz, was erste Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zulässt. Es scheint, dass die Extraktion an der Phasengrenzfläche bzw. in einer Grenzzone zwischen fester und flüssiger Phase stattfindet. Die Porosität der beiden Aschen ist nicht so stark ausgeprägt, dass es überall gleichzeitig im Partikel zur Reaktion kommt bzw. sind die Porengänge so fein und verästelt, dass der partikelinterne diffusive Stofftransport relativ langsam verläuft. Daher ist eine Extraktionsdauer von 2,5 min bei Rostaschen nicht ausreichend, um Phosphor im gleichen Ausmaß wie bei den Wirbelschichtaschen zu lösen.

Die im Vergleich zu den Wirbelschichtaschen geringere Phosphorextraktion der grobkörnigen Verbrennungsrückstände R1 und R2 findet ihre Entsprechung bei der in Abschnitt 4.2.1 untersuchten Massenabnahme der Rostaschen, die ebenfalls deutlich geringer ausfällt als die der Rückstände der Wirbelschichtfeuerung (Abbildung 49c). Diese Beobachtung steht ebenfalls im Einklang mit der Annahme, dass der Säurerangriff hauptsächlich an der Fest-Flüssig-Phasengrenzfläche stattfindet und daher das Partikelinnere zunächst nicht am Reaktionsgeschehen beteiligt ist.

Für die Wirbelschichtaschen ist dagegen dieser eindeutige Zusammenhang zwischen Massenabnahme und Phosphorextraktion nicht gegeben. Die Säurebehandlung setzt Phosphor aus W1 zwar größtenteils frei (ca. 90 %) im Vergleich mit den Aschen W2 bis W4 verbleibt mit ca. 55 % der Ausgangsmasse aber ein relativ großer säureunlöslicher Rest (Abbildung 49c). Anders bei der Asche W3: Hier fällt der säureunlösliche Massenanteil mit 30 % deutlich geringer aus und entspricht dem Wert von W2 und W4, dafür ist die Phosphorfreisetzung mit ca. 80 % im Vergleich mit den anderen in dieser Arbeit untersuchten Wirbelschichtaschen leicht unterdurchschnittlich.

Eine eindeutige Erklärung für den höheren unlöslichen Massenanteil bei W1 ist anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich. Denkbar wäre, dass ein niedriger Phosphorgehalt mit geringen säurelöslichen Massenanteilen assoziiert ist. W1 weist mit ca. 7,2 % P im Vergleich mit den anderen Wirbelschichtaschen einen deutlich geringen Wertstoffgehalt auf (Tabelle 22). Denkbar wäre auch,

dass in der W1-Feuerungsanlage ein besonders hoher Anteil des säureunlöslichen Wirbelschichtbettmaterials Sand zusammen mit der Asche ausgetragen wird, was auch den vergleichsweise geringen Phosphorgehalt der Asche erklären würde.

Für W3 kann die unterschiedliche Partikelgröße allerdings nicht die im Vergleich mit den anderen Wirbelschichtaschen geringfügig niedrigere Phosphorfreesetzung erklären (80 % statt ca. 90 %). Röntgenbeugungsanalysen detektieren bei W3 als einziger der in dieser Arbeit untersuchten Aschen Aluminiumphosphat, Calciumsulfat und Calcit (Abschnitt 4.1.1.1). Denkbar wäre, dass sich das Metallphosphat langsamer in Säure löst als das in allen Verbrennungsrückständen nachweisbare Whitlockit. Eine weitere Erklärung wäre die Anwesenheit von basisch wirkenden Calciumverbindungen in der Asche, da nach Aussagen des W3-Anlagenbetreibers dem Schlamm vor der Verbrennung zur Rauchgasentschwefelung Kalk zugegeben wird. In W3 sind mit bloßem Auge weiße Partikel erkennbar (Abbildung 38). Nicht umgesetztes Calciumoxid aus der in situ Calcinierung kann Protonen verbrauchen, die dann nicht zum Aufschluss phosphorhaltiger Verbindungen zur Verfügung stehen. Angesichts des niedrigen Fest-Flüssig-Verhältnis von 0,04 g/mL erscheint diese Erklärung aber unwahrscheinlich, so dass hier keine abschließende Erklärung erfolgen kann.

#### 4.2.4.2 Veränderung des Mineralphasenbestandes

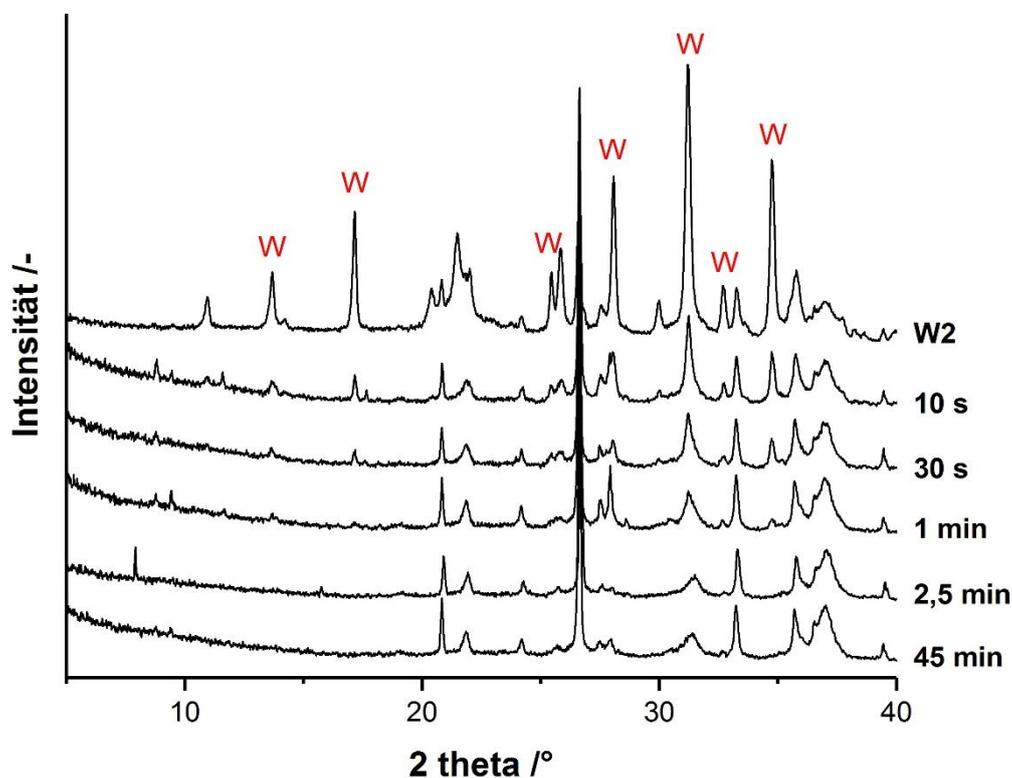


Abbildung 54 Röntgenbeugungsmuster von W2 und W2-Extraktionsrückständen nach unterschiedlich langen Säurebehandlungen; 5 %, 75 °C, 0,02 g/mL, W: charakteristische Peakpositionen Whitlockit; eigene Darstellung

Röntgenbeugungsanalysen an Extraktionsrückständen von W2 nach unterschiedlicher Reaktionszeit bestätigen, dass Whitlockit unter den Versuchsbedingungen gut löslich ist (Abbildung 54) (W1 ähnlich, nicht dargestellt). Extraktionsdauern von 10 Sekunden reduzieren die Intensitäten an den für das Mineral charakteristischen Peakpositionen deutlich, in der Probe mit Säurekontaktzeit 1 min ist es praktisch nicht mehr nachweisbar. Dieser Befund deckt sich mit Extraktionsgraden von über 75 % nach 10 s Reaktionszeit. Damit bestätigt sich, dass Whitlockit oft die mengenmäßig wichtigste phosphorhaltige kristalline Phase in Klärschlammaschen ist. Analysen an vier Klärschlammaschen von Nanzer zeigen, dass  $47 \pm 9$  % des Gesamtphosphors dem kristallinen Teil der Asche zuzuordnen sind [123]. Die in dieser Arbeit gemessene deutlich höhere Phosphorextraktion von ca. 75 % nach 10 Se-

kunden deutet darauf hin, dass neben kristallinen Verbindungen wie Whitlockit noch andere amorphe phosphorhaltige Verbindungen schnell gelöst werden, was mit Untersuchungen zur Klärschlamm- mascheextraktion anderer Autoren im Einklang steht [124].

#### 4.2.4.3 Räumliche Elementverteilung in Aschen und Extraktionsrückständen

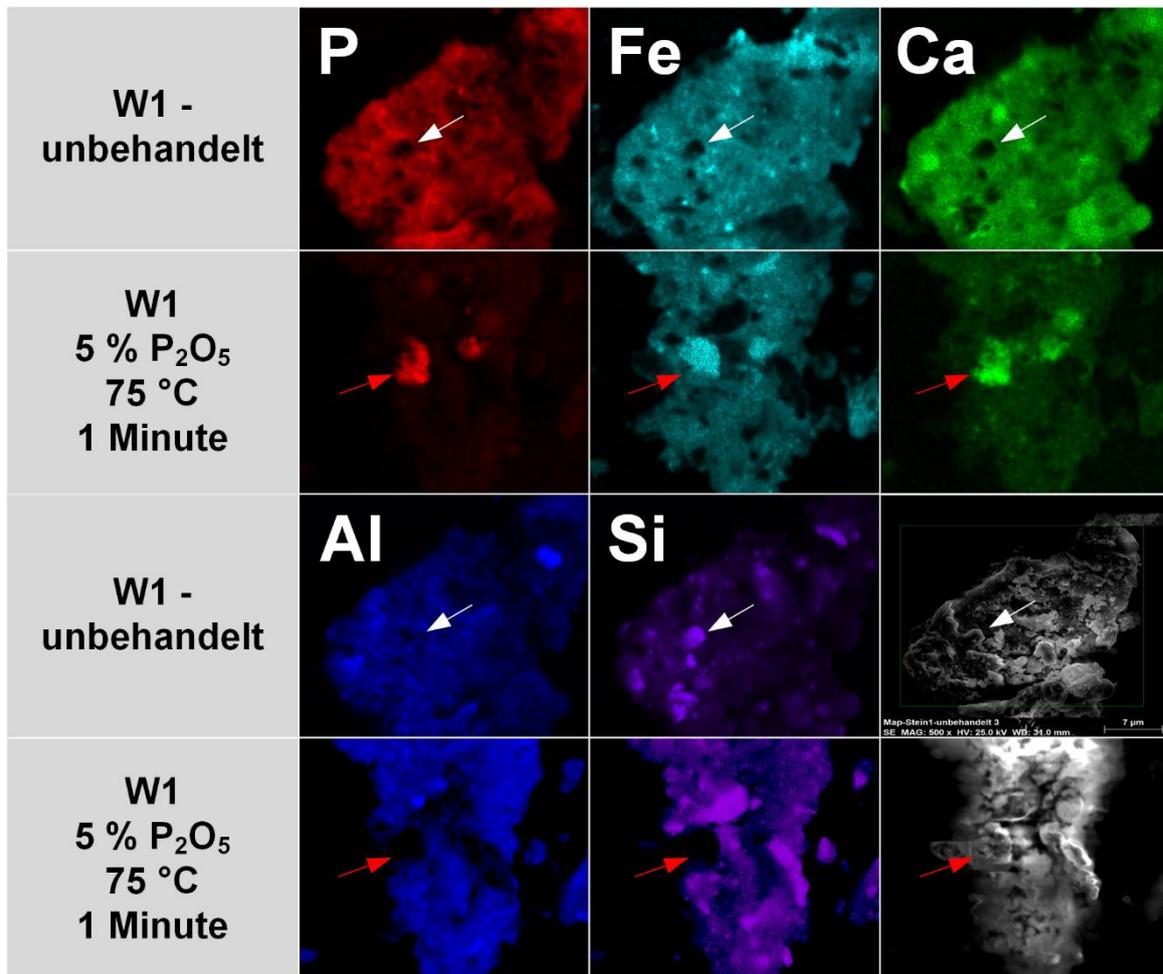


Abbildung 55 Elementverteilung in Asche W1 und Extraktionsrückstand nach 1 min, 75 °C, 5 %, 0,02 g/mL; eigene Darstellung

Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie erstellte Elementverteilungsbilder können weitere Einblicke in die Vorgänge geben, die bei der sauren Extraktion von Klärschlamm- masche ablaufen. Hierzu wurde für W1 die Verteilung ausgewählter Elemente an der unbehandelten Asche und am Extraktionsrückstand nach Reaktionsdauer 1 min untersucht. Die Methode identifiziert auf den Partikel- oberflächen für die in Abbildung 55 dargestellten Elemente Veränderungen der Elementverteilungen durch die Säurebehandlung. Dagegen sind für Chrom, Kupfer, Nickel und Zink weder bei der Asche noch beim Rückstand Zonen unterschiedlicher Konzentration auszumachen (nicht dargestellt).

In der unbehandelten Asche zeigt sich eine relativ gleichmäßige Verteilung von Phosphor, Eisen, Calcium, Aluminium und Silizium. Letzteres ist zwar auf der gesamten Partikeloberfläche zu finden, es sind aber deutlicher als bei den anderen Elementen einige Bereiche hoher Konzentration auszumachen (weiße Pfeile in Abbildung 55). In Arealen hoher Siliziumdichte findet sich kaum Phosphor, Eisen oder Calcium, wie an den dunklen Stellen in den entsprechenden Elementverteilungskarten zu erkennen ist. Dagegen zeigt Aluminium dieses gegenteilige Auftreten zu Silizium nicht. Bei den siliziumreichen Körnern handelt es sich vermutlich um Sand, der als Klärschlammbestandteil in die Feuerung gelangt oder als Wirbelschichtbettmaterial zusammen mit der Asche aus dem Ofen ausgetragen wird. Röntgenbeugungsanalysen an W1 legen das Auftreten des Aluminiumsilikats Muscovit nahe

(Tabelle 20), eine eindeutige räumliche Korrelation der beiden Elemente ist allerdings nicht auszumachen.

Die Säurebehandlung ändert für Phosphor, Eisen und Calcium die Elementverteilung auf der Partikeloberfläche deutlich. Während die unbehandelte Asche für die genannten Elemente eine recht gleichmäßige Verteilung aufweist, sind beim säureunlöslichen Rückstand Zonen hoher Dichten auszumachen, in denen die drei Elemente zusammen auftreten (rote Pfeile in Abbildung 55). Das Verteilungsbild von Aluminium und Silizium ändert sich dagegen durch die saure Extraktion kaum. Aluminium ist unverändert relativ gleichmäßig über den Partikel verteilt, Silizium ebenfalls, zeigt aber wie auch schon beim Ausgangsmaterial einzelne Zonen hoher Konzentration.

Bei den siliziumreichen Zonen auf dem Extraktionsrückstand handelt es sich wie auch bei denen auf der unbehandelten Asche vermutlich um Sandkörner. Die Überschneidung von Bereichen hoher Konzentrationen an Phosphor, Calcium und Eisen im Extraktionsrückstand deutet auf eine Vergesellschaftung dieser Elemente in der Asche in einer schlecht säurelöslichen Verbindung hin.

Über die genaue Zusammensetzung des in Abbildung 55 mit roten Pfeilen markierten Hotspots lässt sich nur spekulieren. Dass es sich um Whitlockit handelt, ist unwahrscheinlich. Der hohe Eisengehalt könnte zwar durch isomorphe Substitution von Calcium- durch Eisenatome erklärt werden, denn auch in der natürlichen Form des Minerals nehmen Magnesium- bzw. Eisenatome den Kristallgitterplatz des Erdalkalimetalls ein [243]. Die Anwesenheit großer Mengen Eisens während der Klärschlammverbrennung könnte dazu geführt haben, dass das Metall vermehrt in die Verbindung eingebaut wird. Es ist allerdings fraglich, ob ein hoher Eisensubstitutionsgrad die chemische Beständigkeit des Whitlockits gegen Säuren soweit heraufsetzt, dass es nach 1 Minute Extraktionszeit unverändert vorliegt. Zudem ist mittels Röntgenbeugungsanalyse im Extraktionsrückstand kein Whitlockit nachweisbar -anders als in der unbehandelten Asche (Abschnitt 4.2.4.2). Die für die Phasenidentifizierung ausschlaggebenden charakteristischen Netzebenenabstände des Whitlockit-Kristallgitters dürften sich auch durch einen möglichen Einbau von Eisenatomen nur geringfügig ändern. Die Mineralphase sollte damit weiterhin nachweisbar sein.

Eine weitere mögliche Erklärung für das gemeinsame Auftreten der drei Elemente ist das Vorliegen eines silikatisch-phosphatischen Glases, was auch die gute Säurebeständigkeit der Verbindung erklären würde. Mineralogische Untersuchungen an Klärschlammaschen mittels Mikrosondenanalytik deuten in diese Richtung. Die Methode identifiziert in einem eisenreichen Verbrennungsrückstand Körner, die neben Silizium und Phosphor hohe Gehalte an Calcium und Eisen enthalten [114]. Bei dem in Abbildung 54 gezeigtem phosphorreichen Partikel kann es sich aber nicht um ein solches Glas handeln, da die Röntgenfluoreszenzanalyse an dieser Stelle kein Silizium nachweist, wie der schwarze Bereich in der Verteilungskarte des Elements zeigt.

Auch andere Autoren untersuchen eisenreiche Klärschlammasche nach einer Säurebehandlung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie. Hier sind wie auch in dieser Arbeit nach einer sauren Extraktion (Schwefelsäure, pH2, 90 min, Raumtemperatur) in Elementverteilungskarten Zonen erkennbar, in denen Phosphor, Calcium und Eisen zusammen auftreten. Die Autoren führen das auf säureunlösliche Calcium-Eisen-Phosphat-Verbindungen zurück, die Röntgenbeugungsanalysen bereits im Ausgangsmaterial detektiert haben [244].

Da in W1 außer Whitlockit keine kristallinen Calciumphosphatphasen nachweisbar sind, erscheint es am wahrscheinlichsten, dass es sich bei dem Partikel mit hoher Phosphor-, Calcium- und Eisendichte um eine amorphe Phase handelt.

#### **4.2.4.4 Calciumfreisetzung als Indikator für Phosphorextraktion**

Bei experimentellen Untersuchungen des Rohphosphataufschlusses in Phosphorsäure ist der Reaktionsfortschritt nur indirekt bestimmbar, da die aufschlussbedingte Zunahme der Phosphorkonzentra-

tion im Extraktionsmittel relativ zur Ausgangskonzentration sehr gering ausfällt und somit nicht zuverlässig messbar ist. Arbeiten zum Rohphosphataufschluss nutzen daher als Indikator für den Reaktionsfortschritt häufig die Calciumfreisetzung [27, 245 bis 250]. Da das Erz im Wesentlichen aus Calciumphosphaten besteht, scheint dieses Vorgehen gerechtfertigt.

Auch in Klärschlammasche ist Phosphor häufig mit Calcium vergesellschaftet, kann aber auch in andere Verbindungen wie Metallphosphate eingebunden sein. Für die Extraktion von Klärschlammasche in Phosphorsäure stellt sich daher die Frage, ob auch hier die Gelöstkonzentration von Calcium im Extraktionsmittel als Maß für den Reaktionsfortschritt geeignet ist. Versuche mit Salzsäure an der Grobfraction von R1 sollten ermitteln, ob Phosphor- und Calciumfreisetzung aus Klärschlammasche korrelieren.

Abbildung 56 zeigt, dass der Wert der auf den Gesamtgehalt bezogenen Phosphorfreisetzung beim ersten Messpunkt (10 s) ca. 5 Prozentpunkte über dem der Calciumfreisetzung liegt und dass sich dieser Abstand im Versuchsverlauf nicht wesentlich ändert. Für eine exakte Bestimmung der Phosphorextraktion ist die Calciumkonzentration daher nur bedingt geeignet. Bei Betrachtungen zur Reaktionskinetik steht aber primär die zeitabhängige Änderung einer Größe relativ zum Vorgängerwert im Mittelpunkt. In Bezug auf diesen Aspekt gleichen sich die die Messwerte für Phosphor und Calcium gut, wie der Verlauf der Graphen und ein Pearson-Korrelationskoeffizient von 1 zeigen. Daraus folgt, dass bei der sauren Extraktion in Phosphorsäure die Beobachtung der Calciumkonzentration Rückschlüsse auf die Kinetik der Phosphorextraktion zulässt. In den weiteren Versuchen wurde daher die Calciumfreisetzung als Indikator für die Phosphorfreisetzung herangezogen.

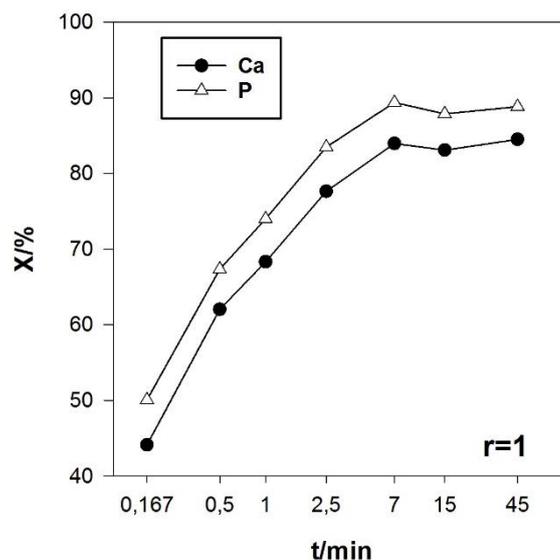


Abbildung 56 Extraktionskinetik von Calcium und Phosphor R1-Grobfraction in 7 % HCl, 75 °C; 0,02 g/mL, n=1; eigene Darstellung

#### 4.2.5 Metallextraktion unter Industriebedingungen

Da Klärschlammasche bei der Mitverwertung über Beimischung zum Rohphosphat denselben Extraktionsbedingungen wie das Erz ausgesetzt ist, wurde ihr Metallextraktionsverhalten unter simulierten Industriebedingungen untersucht. Die Verbrennungsrückstände wurden hierzu bei 75 °C für 45 min in 30 %iger Phosphorsäure mit Fest-Flüssig-Verhältnis von 0,02 g/mL extrahiert; die Elementfreisetzung wurde zu unterschiedlichen Zeitpunkten gemessen. Da die Untersuchungen in Abschnitt 4.2.4.1 ergaben, dass schon deutlich geringere Säurekonzentrationen und kürzere Reaktionszeiten eine weitgehende Phosphorextraktion sicherstellen, wurde auf eine systematische Untersuchung der Phosphorfreisetzung verzichtet. Stichprobenmessungen an Extraktionsrückständen von W1 und R2

bestätigen, dass unter simulierten Industriebedingungen nach 45 min über 99 % des Phosphors gelöst vorliegen (nicht dargestellt).

#### 4.2.5.1 Kinetik

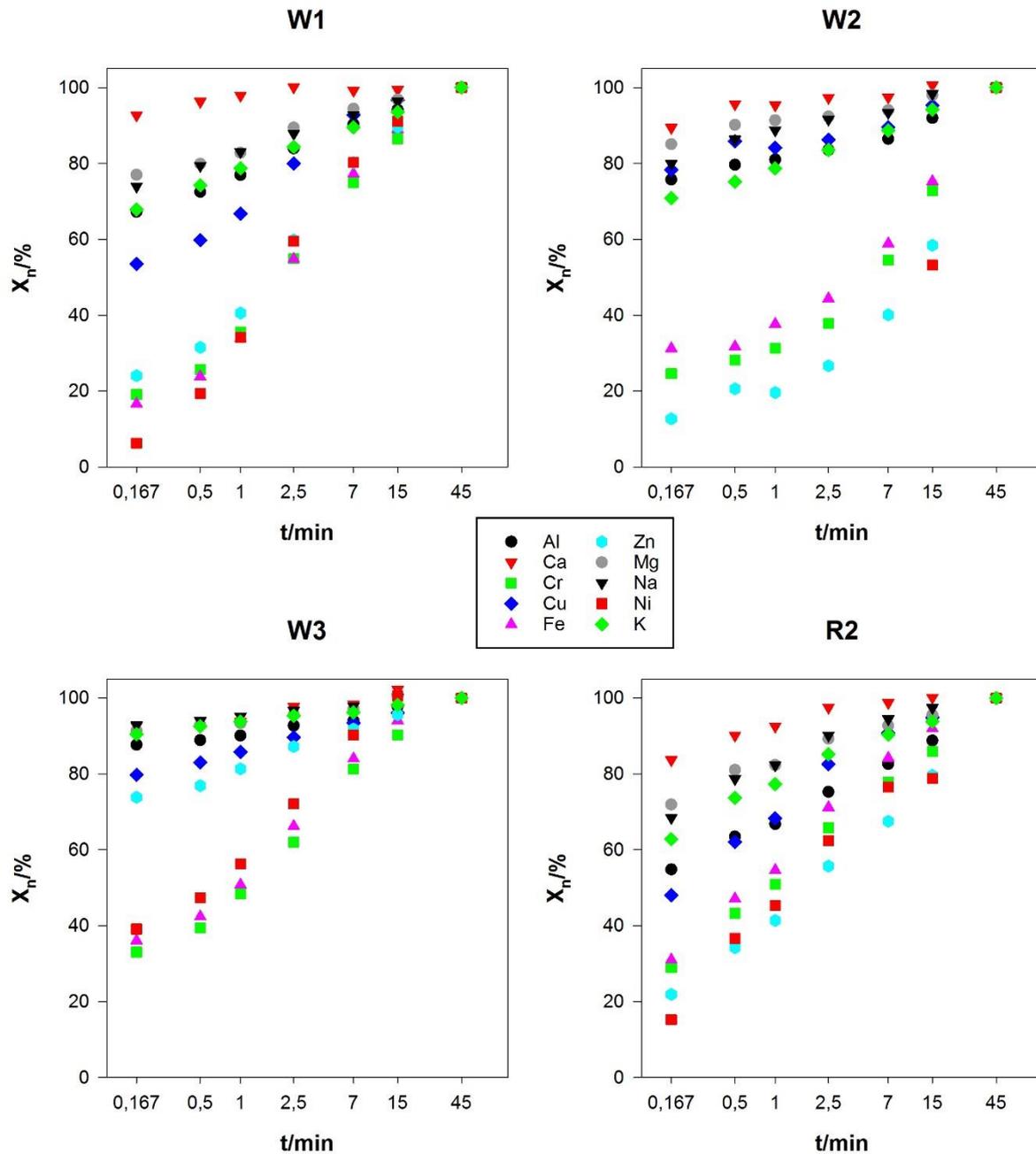


Abbildung 57 Kinetik der Metallextraktion verschiedener Klärschlammmaschen unter simulierten Prozessbedingungen der industriellen Phosphorsäureherstellung (30 %, 75 °C, 0,02 g/mL, n=3; eigene Darstellung)

Die Auftragung der jeweiligen Extraktionsgrade über die Zeit in Abbildung 57 erfolgt normiert auf den jeweiligen Freisetzungswert bei 45 min, um die Zeitabhängigkeit der Freisetzung klarer herauszustellen. Es lassen sich zwei Elementgruppen mit unterschiedlichem Freisetzungsverhalten unterscheiden: Chrom, Eisen, Nickel und Zink zeigen häufig eine starke Zeitabhängigkeit der Freisetzung, während die Extraktion der anderen untersuchten Elemente sich im Zeitverlauf im Vergleich zum ersten Messpunkt (10 s) meist nur geringfügig erhöht. W3 weist eine Abweichung auf. Hier ist für Zink die verzögerte Extraktion im Vergleich zu den anderen Aschen weniger stark ausgeprägt. Kupfer nimmt in

allen untersuchten Verbrennungsrückständen eine Mittelrolle ein. Es wird innerhalb der ersten 10 s in relativ großem Ausmaß frei, zeigt aber auch danach eine gewisse Zeitabhängigkeit des Extraktionsverhaltens. Für das Buntmetall ist zudem die Steigung der Extraktionskurve bei W1 steiler als bei den anderen Aschen.

Aufgrund der insgesamt niedrigen Metallrücklösung aus W2 (siehe Abschnitt 4.2.4.3) lag die Nickelkonzentration der Extraktionslösung erst ab einer Kontaktdauer von 15 min über der Bestimmungsgrenze des ICP-OES. Eine Konzentrationsverdopplung zwischen den letzten beiden Messpunkten legt jedoch nahe, dass das Metall auch bei der Extraktion aus W2 eine starke Zeitabhängigkeit aufweist. Aufgrund der relativ niedrigen Cadmiumgehalte in Klärschlammaschen [26] bewegten sich die Metallkonzentrationen ebenfalls im Bereich um die analytische Bestimmungsgrenze und konnten daher nicht belastbar ausgewertet werden. Die nicht dargestellten Messergebnisse deuten jedoch darauf hin, dass Cadmium keine verzögerte Freisetzung aus Klärschlammasche aufweist.

Auch bei der untersuchten Rostasche R2 zeigt sich die Differenzierung in zwei Elementgruppen mit unterschiedlicher Extraktionskinetik, die aber nicht so stark ausgeprägt ist wie bei den anderen Verbrennungsrückständen. Die verzögerte Extraktion der (Erd)alkalimetalle aus R2 ist vermutlich eine Folge der Partikelgröße und nicht auf eine andere Aschezusammensetzung oder ein anderes Reaktionsverhalten zurückzuführen. Siehe hierzu Abschnitte 4.2.4.1 und 4.2.6.1, die sich mit dem Einfluss der Korngröße auf das Extraktionsverhalten befassen.

Dagegen ist der Grund für den geringen Anstieg der Zinkkurve bzw. den hohen initialen Freisetzungsgrad bei W3 unklar. Es scheint, dass das Metall in der Asche in leichter säurelöslichen Verbindungen vorliegt als in den anderen Verbrennungsrückständen. Auch für die Extraktion von Chrom, Eisen und Nickel unterscheidet sich der Verbrennungsrückstand von den anderen untersuchten Aschen. Zwar ist für die drei genannten Metalle ebenfalls eine starke Zeitabhängigkeit bei der Freisetzung zu erkennen - nach 10 s liegt der Extraktionsgrad mit ca. 40 % des Endwertes aber höher als bei den anderen Aschen. W3 stammt als einzige der untersuchten Proben aus einer Verbrennungsanlage, die auch industrielle Schlämme zur thermischen Behandlung annimmt. Möglicherweise ist dies die Ursache für das abweichende Extraktionsverhalten.

Die Kombination der Erkenntnisse dieses Abschnitts, dass die Metalle Chrom, Eisen, Nickel und Zink häufig ein verzögertes Freisetzungsverhalten aufweisen, mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.2.4.1, die zeigen, dass Phosphor aus Klärschlammaschen relativ schnell freigesetzt wird, kann für einen gewissen Umfang selektive Phosphorextraktion genutzt werden. Hierzu sollte bei der sauren Extraktion die Kontaktzeit zwischen Asche und Säure auf das für eine weitgehende Phosphorfreisetzung notwendige Maß begrenzt werden.

#### 4.2.5.2 Elementfreisetzung nach 45 Minuten Extraktionszeit

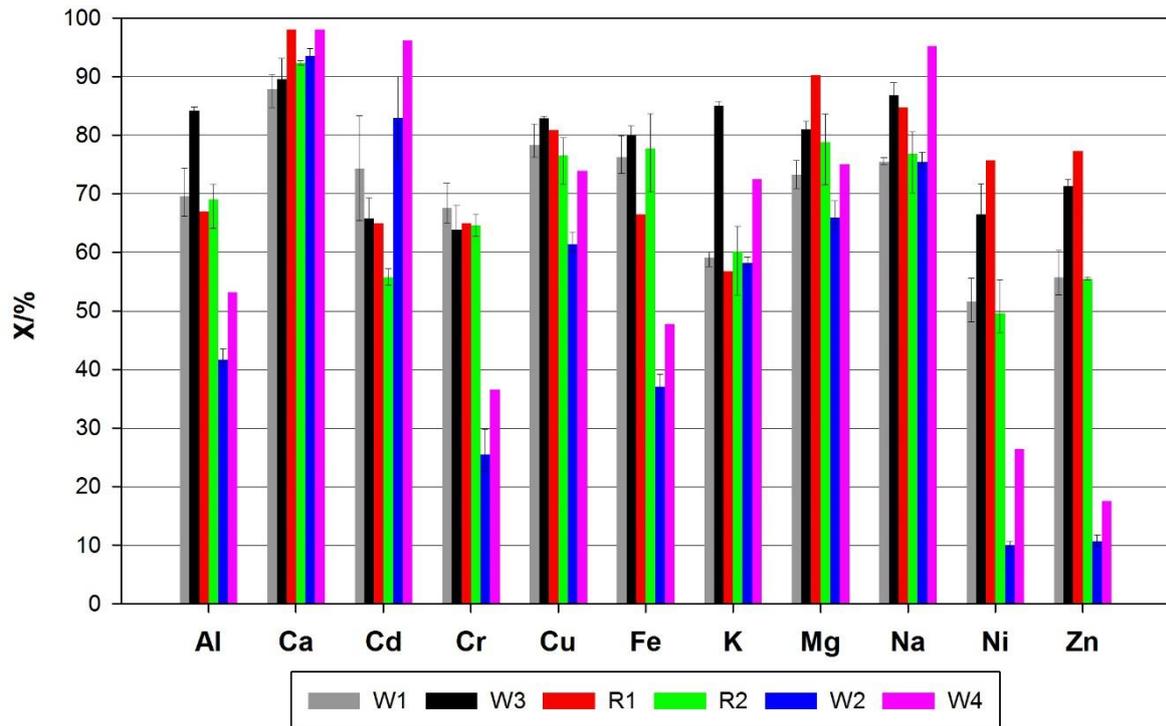


Abbildung 58 Extraktionsgrad unter Industriebedingungen (30 %, 75 °C, 45 min, 0,02 g/mL); R1 und W4: n=1, andere: n=3; eigene Darstellung

Abbildung 58 zeigt die Elementfreisetzung aus verschiedenen Aschen unter Industriebedingungen nach einer Extraktionsdauer von 45 min. Es wird klar, dass eine gemeinsame Verarbeitung von Asche und Rohphosphat wesentliche Teile der Metalle in den Verbrennungsrückständen freisetzen würde. Insbesondere Calcium und die Alkalimetalle Natrium und Kalium werden in hohem Maße extrahiert (ca. 70 % bis 95 %), aber auch die Werte für Aluminium, Cadmium, Kupfer und Eisen sind hoch. Auffällig ist zudem, dass die Extraktionsraten der Metalle Aluminium, Chrom, Eisen, Nickel und Zink sich zwischen den einzelnen Aschen zum Teil deutlich unterscheiden. Im Vergleich weisen die Verbrennungsrückstände W2 und W4 hier signifikant niedrigere Werte auf.

Die Ursache für die zum Teil wesentlich geringere Metallfreisetzung aus den beiden Wirbelschichtaschen ist unklar. Da die beiden Ascheproben aus derselben Monoverbrennungsanlage stammen und zwischen den Probenahmen ein Zeitraum von mehr als 2 Jahren liegt, ist denkbar, dass anlagenspezifische Feuerungsparameter einen Einfluss auf das Metallextraktionsverhalten haben. So könnten etwa besonders hohe Verbrennungstemperaturen zur Bildung von Glasphasen führen und so eingeschlossene metallhaltige Verbindungen vor einem Säureangriff schützen. Untersuchungen zur Klärschlammverbrennung in Staubfeuerungen zeigen, dass bei hohen Temperaturen von 1.300 °C die Mehrzahl der eingetragenen Mineralien schmelzen [251]. Eine Nachfrage beim Anlagenbetreiber der Monoverbrennung zu Feuerungsparametern, insbesondere außergewöhnlich hohe Verbrennungstemperaturen, ergab keine Auffälligkeiten. Auch die Röntgenbeugungsanalyse an W2 zeigt keine Besonderheiten was die Mineralphasenzusammensetzung angeht, insbesondere ist kein außergewöhnlich hoher amorpher Anteil zu erkennen, wie bei Glasphasenbildung zu erwarten (Abbildung 100). Zudem würde das Aufschmelzen zu sphärischen Partikeln führen, was REM-Aufnahmen nicht bestätigen. Ein weiteres Gegenargument sind Erkenntnisse, dass steigende Temperaturen bei der Klärschlammverbrennung die Säurelöslichkeit von Aluminium in der Asche erhöhen (800 °C: 62 %, 1050 °C: 85 %) [115]. Aus W2 und W4 löst sich mit 40 % und 52 % im Vergleich mit den

anderen Aschen aber deutlich weniger Metall. Da die Metallfixierung nicht mit verringerter Phosphorfreisetzung assoziiert ist (Abschnitt 4.1), wäre eine Aufklärung der Ursachen für die vergleichsweise niedrige Metallrücklösung aus Sicht der Phosphorrückgewinnung interessant.

#### **4.2.6 Einfluss der Reaktionsparametervariationen auf die Phosphor- und Metallextraktion**

Um den Prozess der sauren Extraktion von Klärschlammasche näher zu beleuchten, wurde der Einfluss einer Variation verschiedener Extraktionsparameter auf die Phosphor- und Metallfreisetzung untersucht. Tabelle 24 gibt einen Überblick zu den Versuchen. Ein wichtiges Ziel war, Erkenntnisse zur Makrokinetik zu gewinnen. Vor dem Hintergrund der in Abschnitt 4.2.5.1 aufgezeigten Möglichkeit, die unerwünschte Co-Extraktion von Chrom, Kupfer, Eisen, Nickel, und Zink durch kurze Extraktionsdauern zu begrenzen, konzentrierten sich die Versuche auf die genannten Metalle. Da Phosphor- und Calciumfreisetzung aus Klärschlammasche korrelieren (Abschnitt 4.2.4.4), dient die Freisetzung des Erdalkalimetalls als Indikator für den Fortschritt der Phosphorextraktion.

Die Untersuchung der Calciumfreisetzung und Metallextraktion erfolgte in zwei separaten, zeitlich versetzten Versuchskampagnen. Die Anpassung des Versuchsdesigns der zweiten Kampagne auf Basis der Erkenntnisse des ersten Versuchsabschnitts erklärt die Änderung der untersuchten Aschen(fractionen) und Extraktionsbedingungen zwischen Calcium- und Metallversuchen. Wenn nicht anders angegeben, wurde Phosphorsäure als Extraktionsmittel verwendet. Rechnerische Freisetzungsgrade über 100 % sind vermutlich auf Messungenauigkeiten bzw. Asche-Inhomogenitäten zurückzuführen. Da meist die Kinetik der Elementfreisetzung und nicht der absolute Freisetzungsgrad von Interesse war, erfolgt die Darstellung der Extraktion zum Teil normiert auf den Freisetzungsgrad zu Versuchsende.

In den Versuchen wurden folgende Extraktionsparameter variiert:

- Partikelgröße der Asche
- Rührerdrehzahl
- Säurekonzentration
- Temperatur
- Sulfatgehalt der Aufschlusslösung

Tabelle 24 Untersuchungsprogramm der Versuche zu Extraktionsparametervariationen

Variierter Parameter	Untersuchungsprogramm
Partikelgröße der Asche	R1-Grobfraktion, R1-Feinfraktion, 30 % bei 60 °C, 75 °C und 90 °C
Säurekonzentration	Calciumfreisetzung W1-30 %, 5 %; R2-30 %, 5 %; R1-Feinfraktion-30 %, 50 %; R1-Grobfraktion-30 %, 50 %, 5 %;
	Metallfreisetzung (Cr, Cu, Ni, Fe, Zn) W1-1 %, 2,5 %, 5 %, 10 %, 30 %
Temperatur	Calciumfreisetzung R1-Feinfraktion-30 %-60 °C, 75 °C, 90 °C R1-Grobfraktion-30 %-60 °C, 75 °C, 90 °C R1-Grobfraktion-50 %-60 °C, 75 °C, 90 °C W1-5 %-25 °C, 50 °C, 75 °C
	Metallfreisetzung (Cr, Cu, Ni, Fe, Zn) W1-5 %-25 °C, 50 °C, 75 °C
Rührerdrehzahl	R1-Grobfraktion-5 %-75 °C-300 min <sup>-1</sup> , 600 min <sup>-1</sup>
Säureart	W1-75 °C-5 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 3 % HCl
Sulfatgehalt der Aufschlusslösung	Rohphosphat sedimentär-0 % SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 2,5 % SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 5 % SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> R1-Grobfraktion-0 % SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 2,5 % SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 5 % SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> W1-0 % SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 2,5 % SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 5 % SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> W2-0 % SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 2,5 % SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 5 % SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

#### 4.2.6.1 Partikelgröße

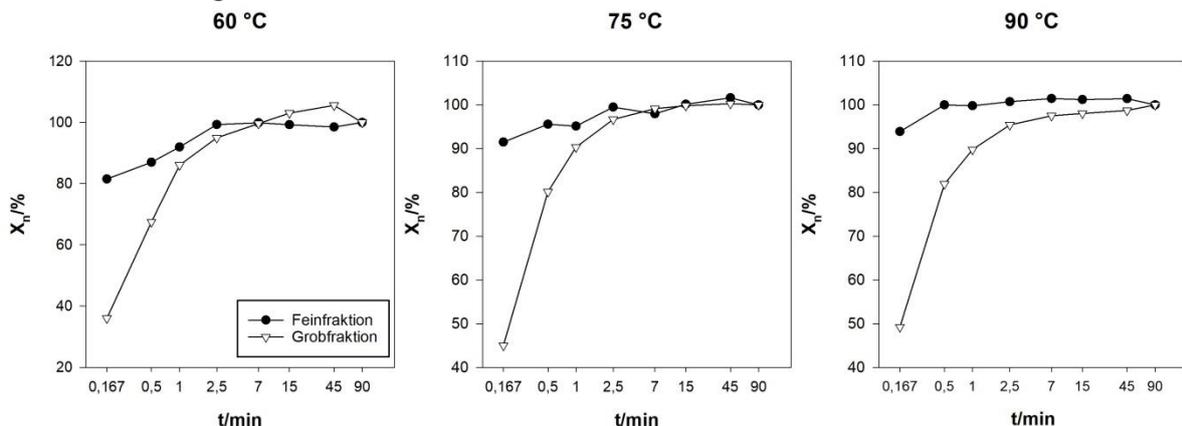


Abbildung 59 Einfluss der Partikelgröße auf die Kinetik der Calciumextraktion aus R1 (Feinfraktion < 0,5 mm, Grobfraktion > 2 mm), 30 %, 0,02 g/mL, n=1; eigene Darstellung

Der Einfluss der Partikelgröße auf die Calciumextraktion wurde an der R1-Grob- bzw. Feinfraktion untersucht. Abbildung 59 zeigt am Beispiel 30 %iger Säure, dass für alle untersuchten Temperaturen die Grobfraktion Calcium deutlich langsamer freisetzt als die Feinfraktion (40 %ige und 50 %ige Säure ähnlich, nicht dargestellt). Auch die Ergebnisse der Metallextraktion unter simulierten Industriebedingungen deuten auf eine verlangsamte Freisetzung aus großen Aschepartikeln hin (Abschnitt 4.2.5.1). Hier zeigt R2 ein im Vergleich zu den Wirbelschichtaschen verzögertes Freisetzungsverhalten.

Der verlangsamende Effekt einer zunehmenden Partikelgröße auf die Calciumfreisetzung für 30 %ige Säure deckt sich mit der in Abschnitten 4.2.1 und 4.2.4.1 in 5 %iger Säure für die Rostaschen festgestellten verminderten Massenabnahme bzw. Phosphorfreisetzung. Damit ist der bereits angeführte Erklärungsansatz, dass die chemische Reaktion zwischen Asche und Säure in erster Linie an der Phasengrenzfläche stattfindet bzw. dass die Porosität des Verbrennungsrückstands zu gering ist, um eine

Reaktion in relevantem Ausmaß im Partikelinneren zu ermöglichen, auch für diese experimentelle Beobachtung schlüssig.

#### 4.2.6.2 Säurekonzentration Calciumextraktion

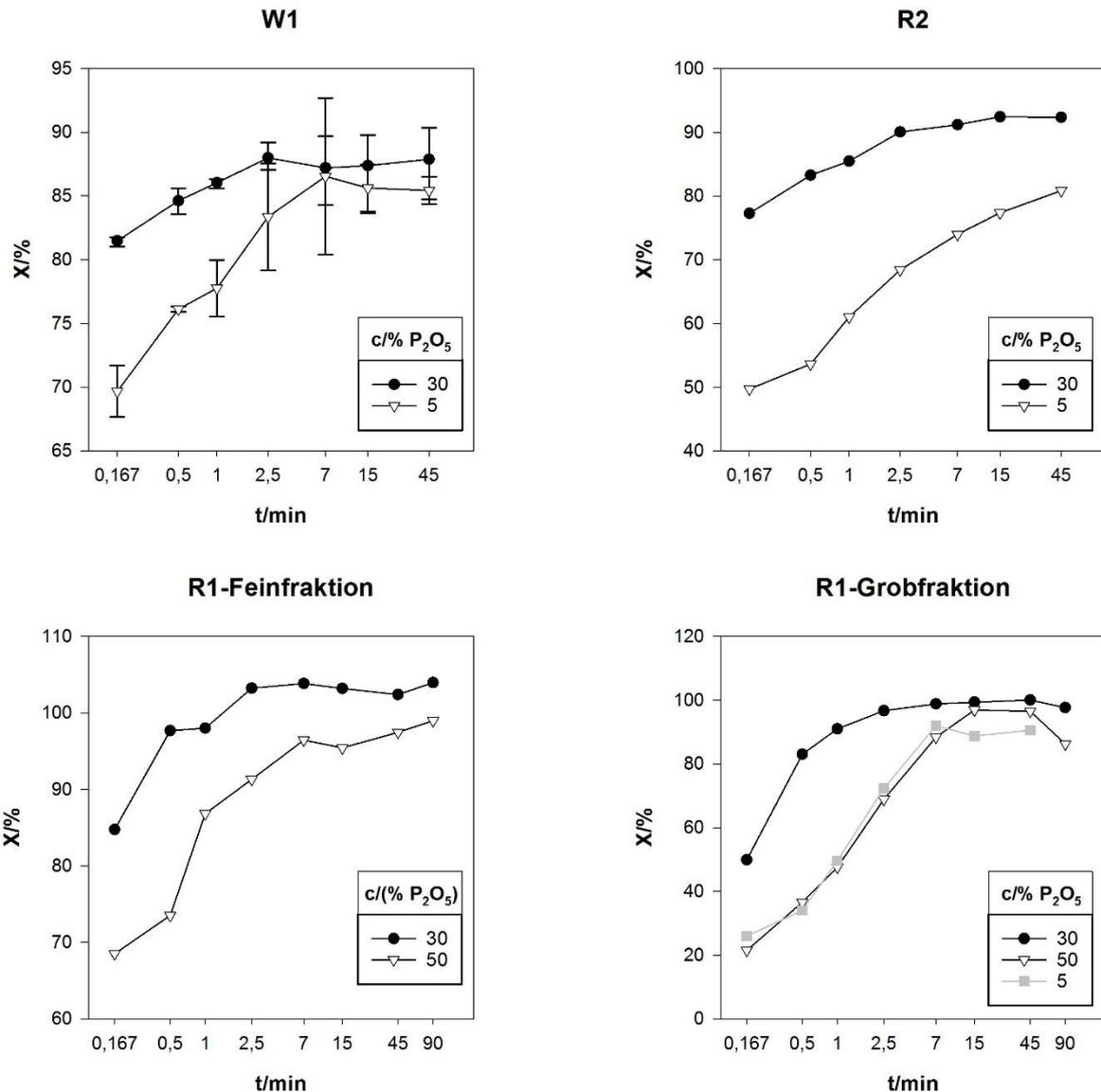


Abbildung 60 Einfluss verschiedener Säurekonzentrationen auf die Kinetik der Calciumextraktion aus den R1-Fractionen sowie W1 und R2 bei 75 °C, W1: n=3, sonst: n=1; eigene Darstellung

Abbildung 60 zeigt, dass eine Konzentrationserhöhung des Extraktionsmittels von 5 % auf 30 % bei den Aschen W1 und R2 zu einer Beschleunigung der calciumfreisetzenden Reaktion führt. Für W1 nähern sich die Extraktionsgrade der beiden Säurekonzentrationen ab Extraktionszeit 7 min an, bei R2 erreicht die 5 %ige Säure auch nach 45 min nicht die Calciumextraktion der stärker konzentrierten Säure, was vermutlich eine Folge des größeren Partikeldurchmesser ist. Die beobachtete Reaktionsbeschleunigung durch steigende Säurekonzentration ist stimmig mit der Annahme der chemischen Reaktion als geschwindigkeitsbestimmend für die Makrokinetik, da mehr Protonen die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes über Mindestenergieniveau erhöhen (Kollisionstheorie). Vor diesem Hintergrund erscheint es zunächst nicht nachvollziehbar, dass unabhängig davon, welche Korngrößenfraktion von R1 betrachtet wird, die Calciumextraktion in 50 %iger Säure deutlich langsamer verläuft als in 30 %iger.

Eine mögliche Erklärung für den langsamen Reaktionsfortschritt trotz stark konzentrierter Säure liefert die hohe Viskosität der 50 %igen Säure (Abbildung 16). Sie verlangsamt den diffusiven Stofftransport, der unter anderem von der Zähflüssigkeit des Fluids abhängt, so stark, dass dieser geschwindigkeitsbestimmend wird für die Gesamtreaktion. In Lösungen hoher Viskosität ist die Extraktionsgeschwindigkeit also unabhängig von der Protonenkonzentration. Besonders deutlich zeigt sich dies daran, dass die Freisetzungskinetiken der R1-Grobfraktion für 5 %ige und 50 %ige Säure praktisch gleich verlaufen, es also trotz der ca. 10fach höheren Protonenkonzentration zu keiner wesentlichen Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit kommt.

Der verlangsamende Effekt des Stofftransports auf Fest-Flüssig-Reaktionen in stark konzentrierten Phosphorsäuren wurde auch schon bei Untersuchungen zum Rohphosphataufschluss und der Calciumsulfatkristallisation festgestellt [27, 250]. Eine viskositätsbedingte Stofftransportlimitierung kann zudem auch die langsamere Partikelgrößenabnahme erklären, die für W1 und W2 beim Vergleich von 50 %iger und 5 %iger Säure beobachtet wurde (Abbildung 50).

### Metallextraktion

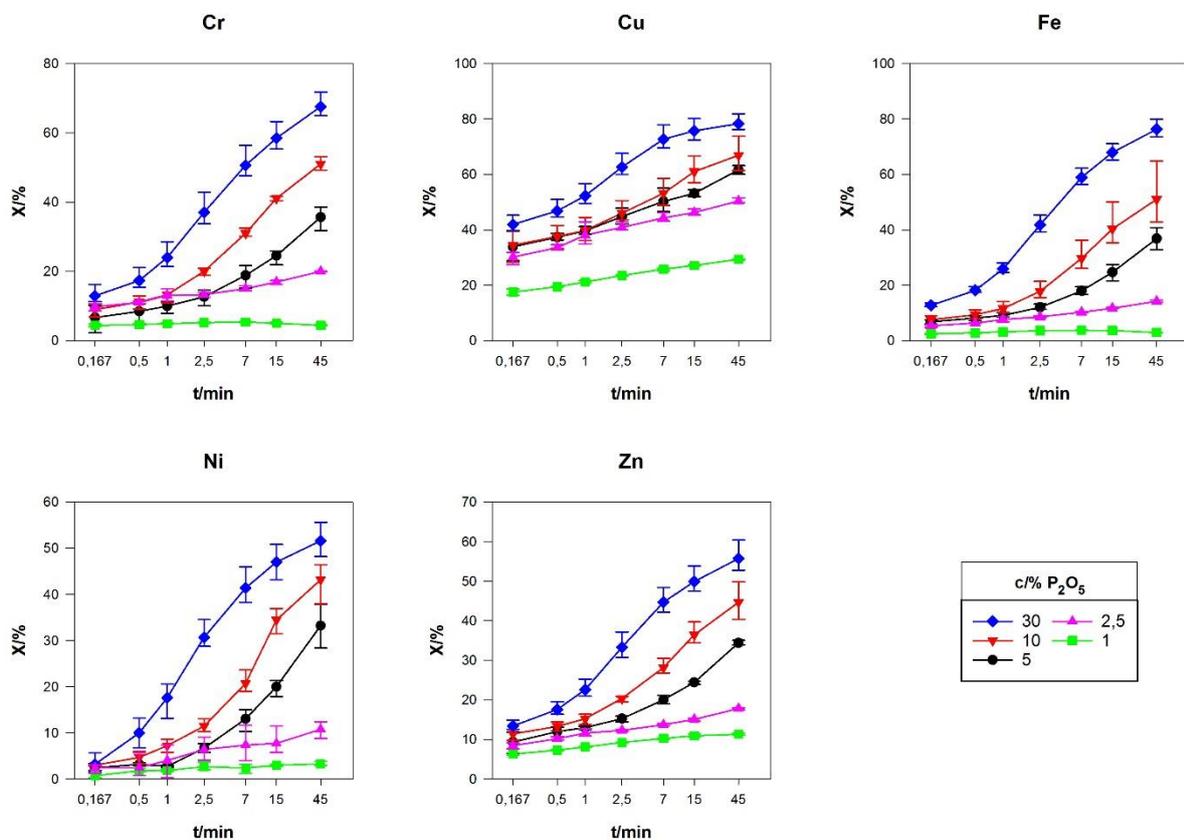


Abbildung 61 Extraktionskinetik aus W1 in Abhängigkeit der Säurekonzentration 75 °C, 0,02 g/mL, n=3; eigene Darstellung

Neben der Calciumfreisetzung wird auch die Metallextraktion von der Säurekonzentration beeinflusst, wie Abbildung 61 zeigt. Für alle untersuchten Metalle nimmt der Extraktionsgrad mit steigender Säurekonzentration deutlich zu. Eine Erhöhung des Werts von 5 % auf 30 % führt unter sonst gleichen Bedingungen zu einer ungefähren Verdopplung des Extraktionsgrads nach 45 min. Auch für Kupfer ist die Extraktionssteigerung signifikant, wenn auch weniger stark ausgeprägt. Bei dem Buntmetall fällt zudem auf, dass die Freisetzung nach 10 Sekunden im Vergleich mit den anderen Metallen deutlich höher ist.

Eine plausible Erklärung der Erhöhung der Freisetzung mit steigender Säurekonzentration (Abbildung 61) liefert die Kollisionstheorie.

Zusammenfassend erlauben die Versuche zum Einfluss der Säurekonzentration auf Calcium- und Metallextraktion Rückschlüsse auf den jeweils geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Fest-Flüssig-Reaktion. Im Konzentrationsbereich 5 % bis 30 % legen die Ergebnisse eine Kontrolle der chemischen Reaktion nahe, da hier eine Konzentrationserhöhung eine Beschleunigung der Extraktion bzw. einer Erhöhung des Extraktionsgrads bewirkt. Dagegen dominiert bei einer Konzentration von 50 % der diffusive Stofftransport, was vermutlich auf die hohe Säureviskosität zurückzuführen ist.

#### 4.2.6.3 Temperatur

Abbildung 62 zeigt die Auswirkung einer Temperaturvariation auf die Calciumextraktion der Grob- und Feinfraktion von R1 in 30 %iger bzw. 50 %iger Säure sowie die von W1 in 5%iger Lösung. Es wird deutlich, dass unabhängig von Asche, Partikelgröße oder Säurekonzentration eine Temperaturerhöhung die Freisetzung beschleunigt.

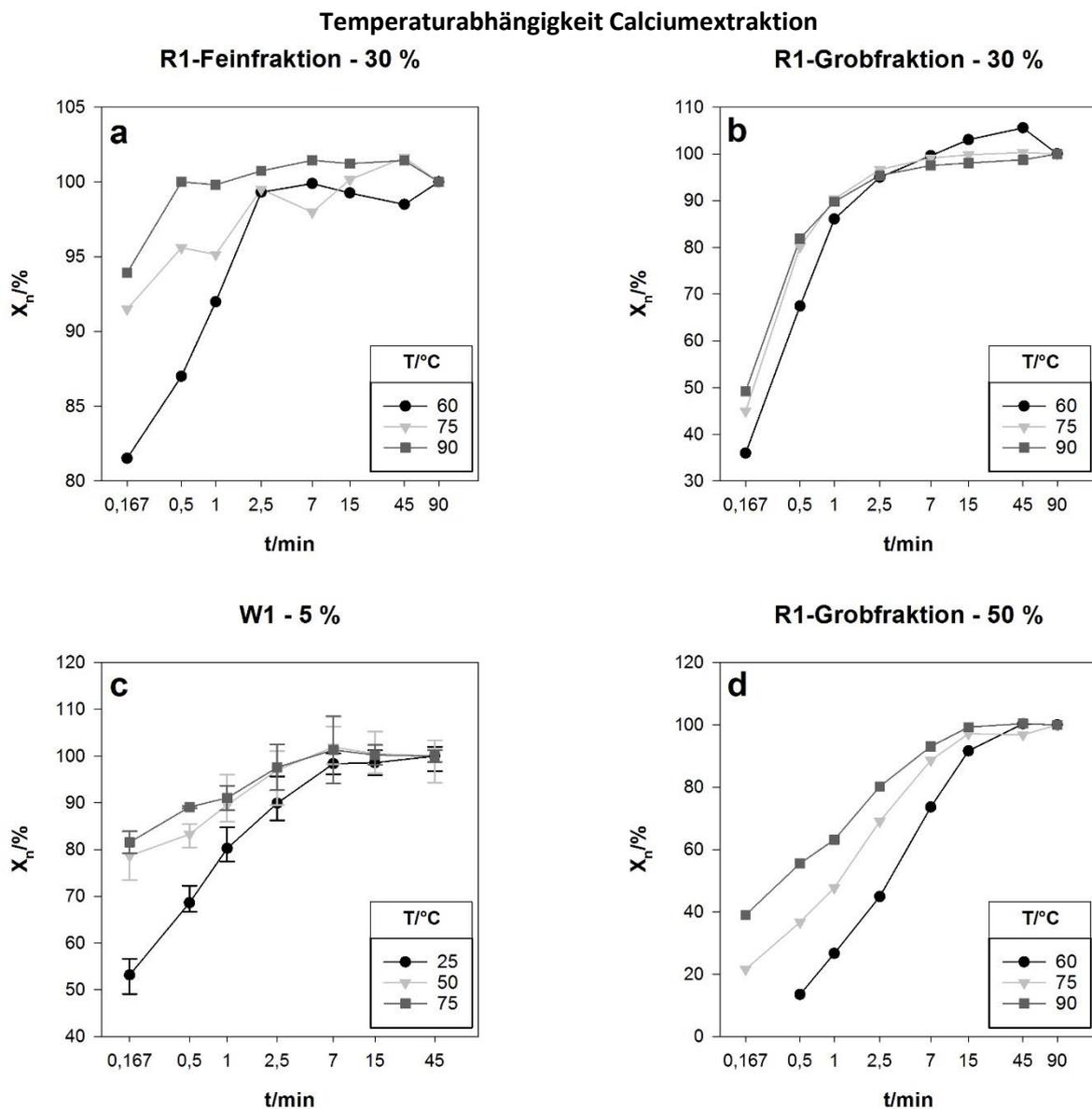


Abbildung 62 Einfluss der Temperatur auf die Calciumextraktion, 0,02 g/mL, W1:n=3, sonst: n=1; eigene Darstellung

Dies kann so interpretiert werden, dass die chemische Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Calciumfreisetzung ist, was im Einklang steht mit den Schlussfolgerungen aus den Versuchen zum Säurekonzentrationseinfluss (Abschnitt 4.2.6.2).

Dass eine temperaturinduzierte Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer heterogenen Reaktion nicht zwangsläufig auf eine Beschleunigung der chemischen Reaktion zurückzuführen ist, wird bei der Betrachtung des Temperatureinflusses auf die Calciumextraktion in 50 %iger Säure deutlich (Abbildung 62 d). Abschnitt 4.2.6.2 hat für die Reaktion in konzentrierter Säure starke Hinweise auf eine Kontrolle des Stofftransports aufgrund der hohen Viskosität des Reaktionsmediums und der damit verbundenen langsamen Diffusion ergeben. Die in Abbildung 62 d zu erkennende Reaktionsbeschleunigung durch Temperaturerhöhung ist daher aller Wahrscheinlichkeit nach auf deren zweifache Auswirkung auf den diffusiven Stofftransport bzw. den Diffusionskoeffizient  $D$  zurückzuführen. Zum einen ist dieser direkt von der Temperatur abhängig, zum anderen senkt eine Temperaturerhöhung die dem Stofftransport entgegen wirkende Zähflüssigkeit des Reaktionsmediums (Formel 4-1).

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R_0} \quad (4-1)$$

### Temperaturabhängigkeit der Metallextraktion

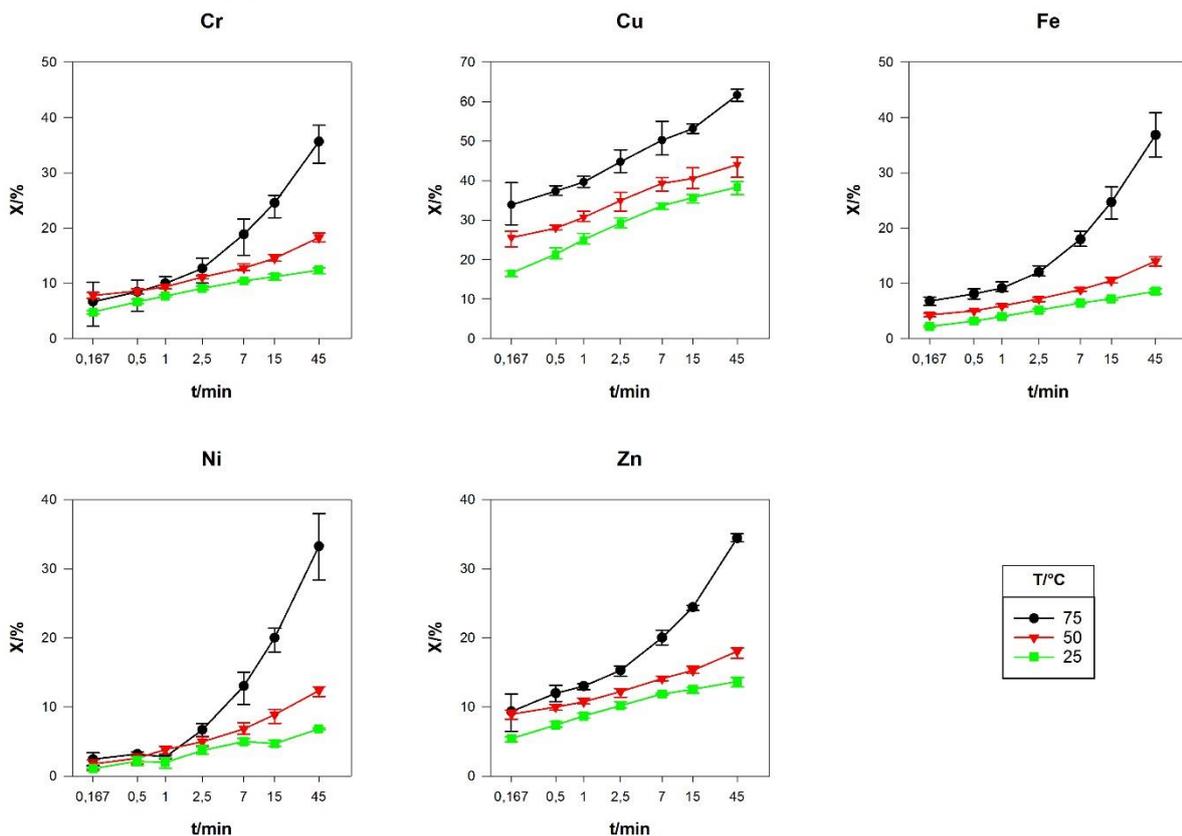


Abbildung 63 Extraktionskinetik aus W1 bei Säurekonzentration 5 % in Abhängigkeit der Temperatur,  $n=3$ ; eigene Darstellung

Die Temperaturabhängigkeit der Metallextraktion wurde an W1 in 5 %iger Säure untersucht. Ähnlich zur steigenden Säurekonzentration führt auch eine höhere Temperatur zu einem höheren Freisetzungsgrad (Abbildung 63). Auffällig ist, dass der Zuwachs der Freisetzung zwischen 50 °C und 75 °C deutlich größer ist als der zwischen 25 °C und 50 °C. Zudem fällt für die 75 °C-Graphen auf, dass für alle Metalle außer Kupfer die Freisetzung ab ca. 2,5 min stark ansteigt, was bei den anderen Temperaturen nicht der Fall ist.

Da eine Temperaturerhöhung sowohl die Reaktion als auch den diffusiven Stofftransport beeinflusst, kann analog zu den Calciumextraktionsversuchen auch aus den Ergebnissen der Metallextraktion nicht sicher auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt geschlossen werden. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion in Flüssigkeiten ist aufgrund des Viskositätsbeitrags ebenso wie der Temperatureinfluss auf viele chemische Reaktionen nichtlinear. Dies könnte der Grund sein für die starke Änderung der Grafensteigung der 75 °C-Versuche ab 2,5 min. Ebenso ist denkbar, dass das Ausmaß der Partikelgrößenabnahme temperaturabhängig ist und die vermehrte Metallfreisetzung auf die größere spezifische Oberfläche der teilextrahierten Asche zurückzuführen ist. Auch bei dem 50 °C-Grafen deutet sich eine Zunahme der Graphensteigung ab Extraktionszeit 15 min an (Abbildung 63).

#### 4.2.6.4 Rührerdrehzahl

Die Ergebnisse zum Einfluss von Säurekonzentration und Temperatur auf das Extraktionsverhalten legen zum Teil nahe, dass der diffusive Stofftransport geschwindigkeitsbestimmend ist. Denkbar sind hier zwei verschiedene Diffusionsvorgänge: Filmdiffusion durch die Phasengrenzschicht und Porendiffusion im Inneren des Aschepartikels. Lässt sich im Experiment eine Änderung der Freisetzungskinetik mit steigender Rührerdrehzahl beobachten, ist das ein starker Hinweis, dass der Stofftransport durch den stagnanten Fluidfilm einen wichtigen Einfluss auf die Makrokinetik hat. Die Dicke der Grenzschicht – und damit auch der durch Diffusion zurückzulegende Weg – hängt direkt mit der Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor zusammen, die wiederum von der Rührintensität beeinflusst wird [38].

Abbildung 64 zeigt, dass im untersuchten Bereich eine Variation der Rührerdrehzahl keinen Einfluss auf die Kinetik der Calcium- und Metallextraktion hat, woraus folgt, dass für beide Vorgänge die Filmdiffusion nicht geschwindigkeitsbestimmend ist.

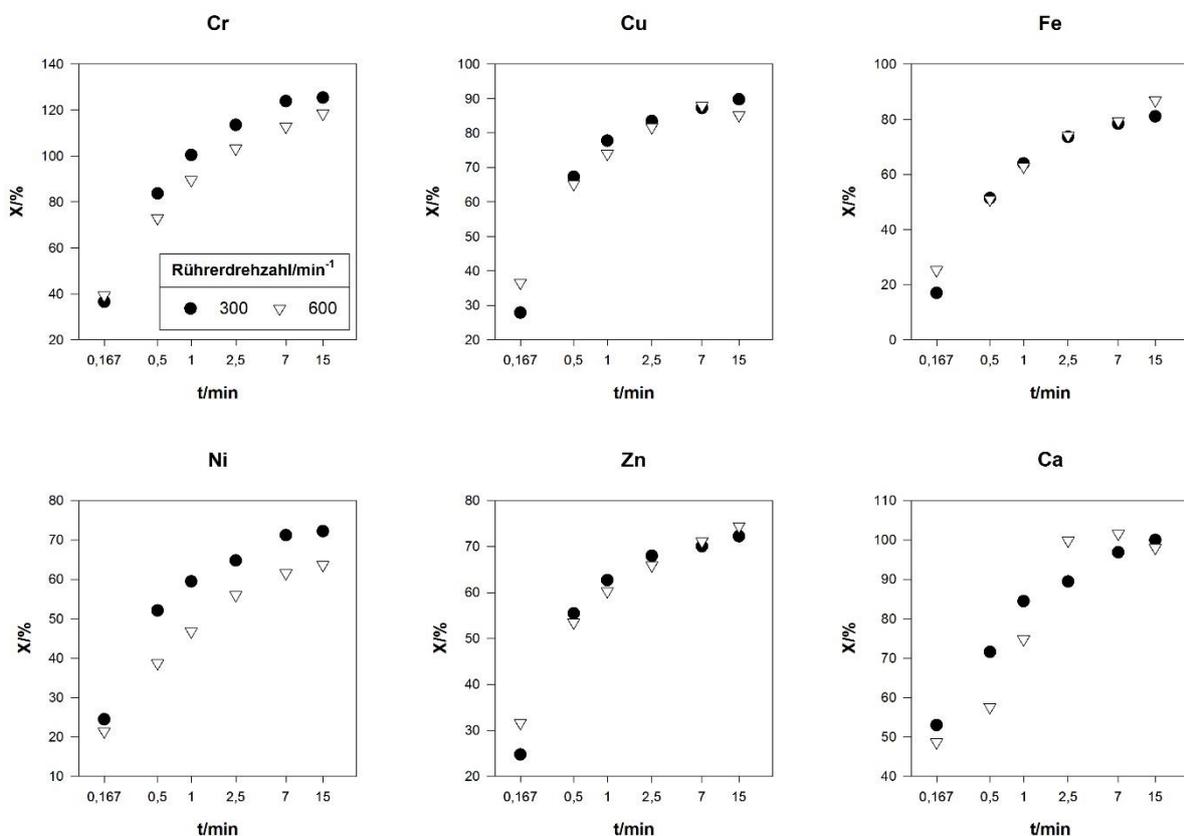


Abbildung 64 Einfluss der Rührerdrehzahl auf die Calciumextraktion. R1-Grobfraktion, 5 %, 75 °C, 0,02 g/L, Chrom-Freisetzungen von über 100 % sind vermutlich auf Inhomogenitäten in der Asche zurückzuführen, n=1; eigene Darstellung

#### 4.2.6.5 Säureart

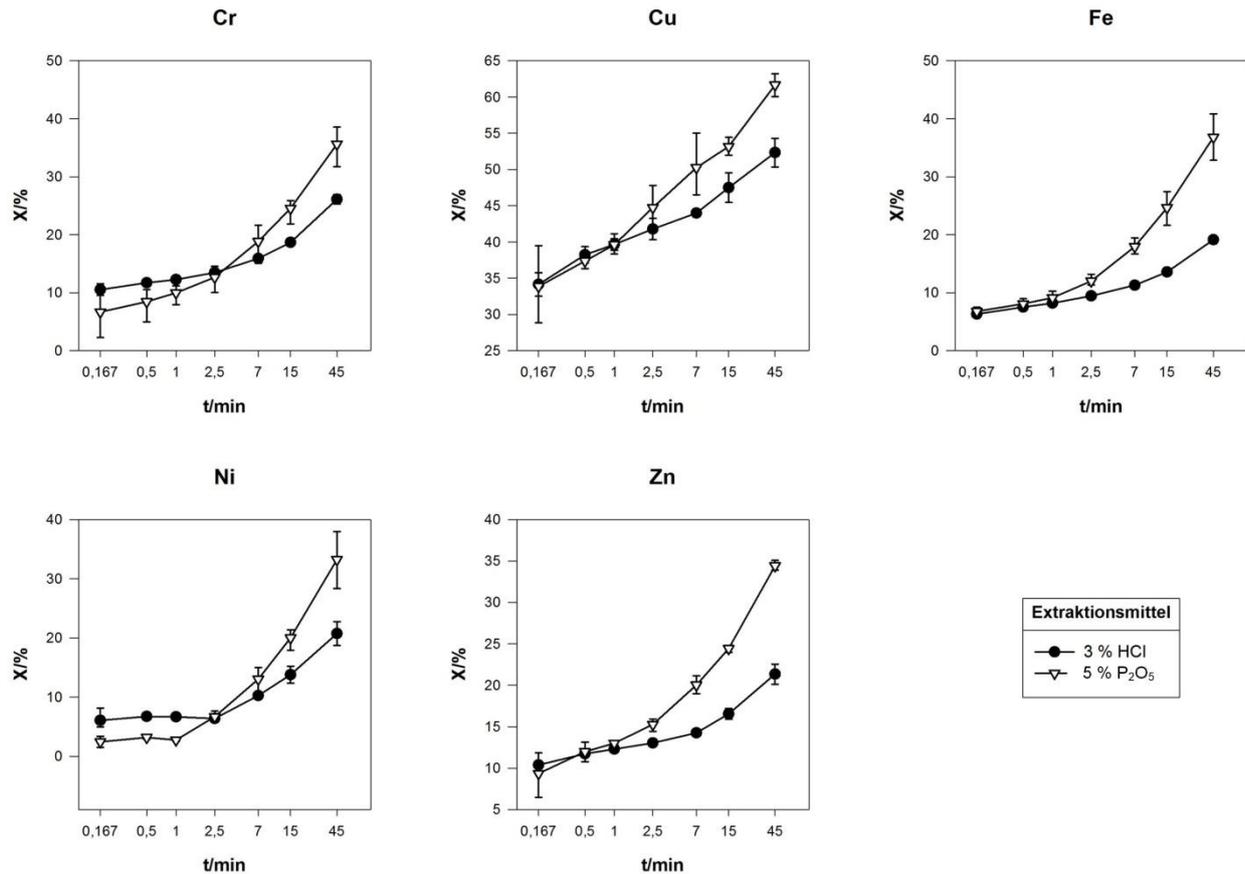


Abbildung 65 Vergleich der Metallextraktion mit Salzsäure und Phosphorsäure, W1, 75 °C, 0,02 g/mL, n=3; eigene Darstellung

Bei der in dieser Arbeit schwerpunktmäßig untersuchten Mitverwertung von Klärschlammasche im Dihydrat-Verfahren erfolgt die Ascheextraktion mit Phosphorsäure. Es existieren aber auch industrielle Phosphorsäureherstellungsverfahren, bei denen, wie auch bei einigen der bisher vorgeschlagenen aschebasierten Phosphorrückgewinnungsverfahren, Salzsäure für den Aufschluss zum Einsatz kommt [91]. Die phosphorfreisetzende Wirkung der sauren Extraktion beruht auf dem Protonenangriff. Ein möglicher Einfluss des Säureanions auf die Phosphor- und Metallfreisetzung ist daher nicht offensichtlich, und auch der Literaturüberblick zu diesem Aspekt in Abschnitt 2.4.8.1 ergibt nur für Schwefelsäure einen Einfluss des Gegenions durch eine extraktionsinhibierende Calciumsulfateinhüllung der Asche.

Vergleichende Extraktionsversuche mit Phosphor- und Salzsäure sollten klären, ob bei den Versuchsbedingungen dieser Arbeit (75 °C, 0,02 g/mL) die Säureart einen Einfluss auf die Metallextraktion aus Klärschlammasche hat. Salzsäure ist eine starke einprotonige Säure, Phosphorsäure dagegen eine mittelstarke dreiprotonige Säure, die bei niedrigen pH-Werten bevorzugt in der ersten Dissoziationsstufe als Dihydrogenphosphatanion ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) oder undissoziiert vorliegt (Abbildung 15, Abschnitt 2.1). Um den Einfluss unterschiedlicher Protonenkonzentrationen zu eliminieren, wurde versucht, die Säurekonzentration so einzustellen, dass in beiden Extraktionsmitteln der gleiche Wert erreicht wird. Unter der Voraussetzung, dass Phosphorsäure vollständig in der ersten Dissoziationsstufe vorliegt, weist 3 %ige Salzsäure dieselbe freie Protonenkonzentration auf wie 5 %ige Phosphorsäure.

Abbildung 65 zeigt die Zeitabhängigkeit der Metallefreisetzung aus W1 in beiden Säuren. Bis zum Zeitpunkt 2,5 min sind keine wesentlichen Unterschiede erkennbar, bei längeren Extraktionszeiten löst unter Versuchsbedingungen jedoch Phosphorsäure zum Teil fast doppelt so viel Metall aus der

Asche wie Salzsäure. Als Ursache für das unterschiedliche Verhalten ist denkbar, dass im Falle der Phosphorsäure die Annahme des vollständigen Vorliegens als Dihydrogenphosphat-Ion falsch ist bzw. die durch Aufschlussreaktionen verbrauchten Protonen durch Dissoziation von weiteren Einheiten bzw. Pufferwirkung nachgeliefert werden und somit insgesamt mehr Protonen für die Extraktion zur Verfügung stehen.

#### 4.2.6.6 Sulfatkonzentration

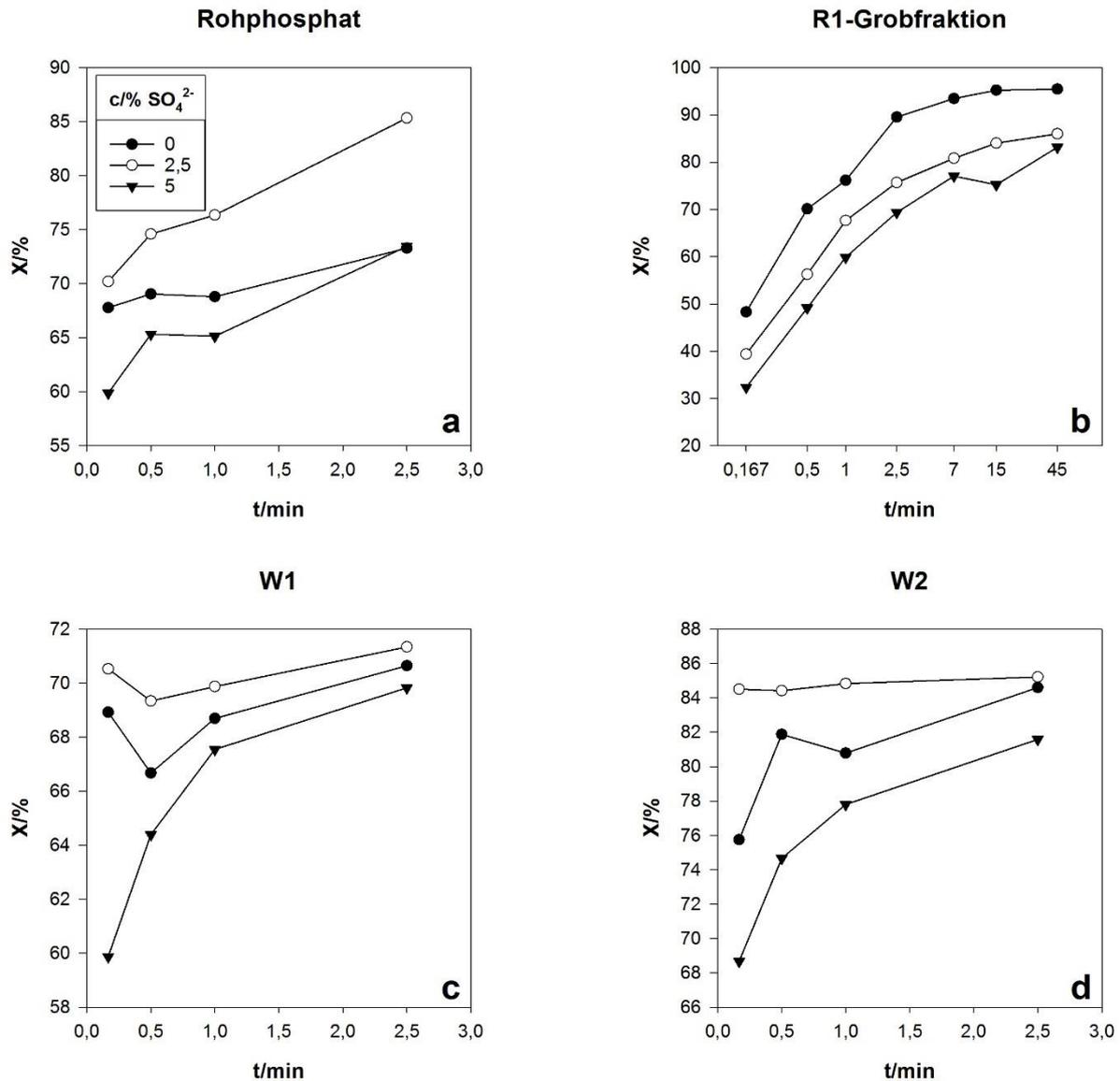


Abbildung 66 Einfluss der Sulfatkonzentration auf die Kinetik der Phosphorfreisetzung; 7 % HCl, 75 °C, 0,1 g/mL, Sulfatgehalt eingestellt mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, n=1; eigene Darstellung

In großtechnischen Anlagen zur Phosphorsäureherstellung beträgt der Zielwert des Sulfatgehalts in der Slurry ca. 2,5 %. Bei dieser Konzentration stellt sich ein Übersättigungsgrad ein, der zu Kristallen mit guten Filtrationseigenschaften führt, ohne dabei die Phosphorextraktion durch Bedeckung der Rohphosphatpartikel mit Calciumsulfat zu inhibieren (Abschnitt 2.2.6). Für die Mitverwertung von Klärschlammasche ist von Interesse, ob der Sekundärrohstoff ebenfalls anfällig ist für den inhibierenden Einhüllungs-Effekt. Denn zumindest für die Ascheextraktion in Schwefelsäure deuten Literaturergebnisse auf dieses Phänomen hin [221].

Extraktionsversuche mit Wirbelschichtaschen (W1, W2), der R1-Grobfraktion (>2 mm) sowie einem ungemahlenem Rohphosphat (Rohphosphat sedimentär) sollten diese Frage klären. Die im Vergleich

mit Rohphosphat deutlich geringeren Calciumgehalte von Klärschlammmaschen (Abbildung 47) legen nahe, dass der Sekundärrohstoff weniger zur Calciumsulfatinhibierung neigt als das konventionelle Pendant. Vergleichende REM-Aufnahmen von Rohphosphat- und W1-Aschepartikeln, die mit verdünnter Schwefelsäure benetzt wurden, bestätigen das höhere Potenzial zur Gipsbildung des konventionellen Rohstoffs, (Abbildung 67a und b).

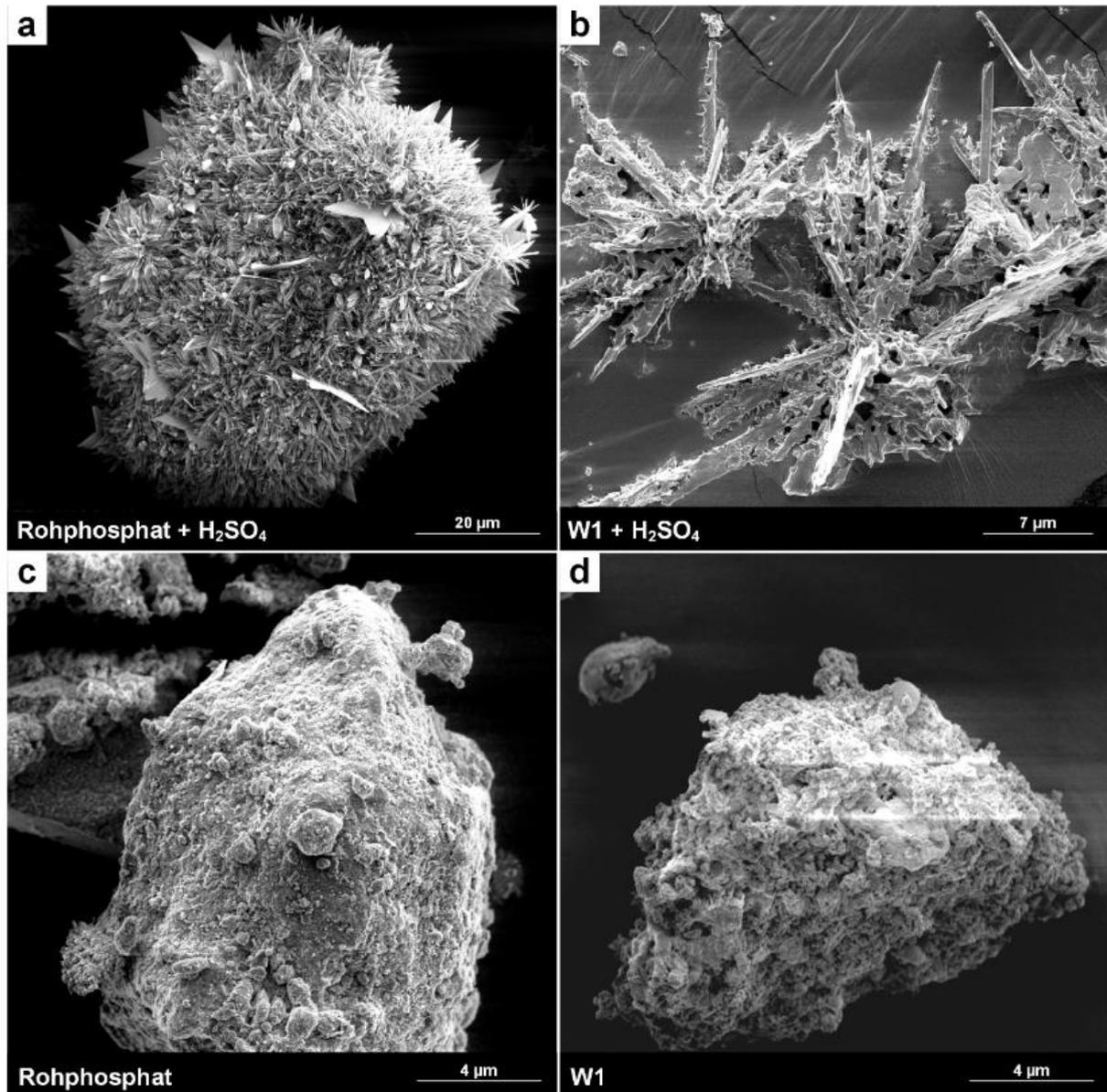


Abbildung 67 Calciumsulfatwachstum auf Rohphosphat- und Klärschlammmaschepartikeln durch Benetzen einzelner Partikel mit verdünnter Schwefelsäure; eigene Darstellung

Im Falle einer inhibierenden Wirkung zeigte sich diese vor allem innerhalb der ersten 2,5 min der Reaktion. Die Ergebnisdarstellung in Abbildung 66 beschränkt sich daher meist auf diesen Abschnitt des Reaktionsgeschehens. Zu Versuchsende (45 min) waren unabhängig vom Sulfatgehalt meist keine wesentlichen Unterschiede mehr bei der Extraktionseffizienz festzustellen, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass es zwar zur partiellen Bedeckung der Partikel mit Gips kommt, diese aber im Laufe der Zeit wieder aufbricht und somit eine Weiterreaktion möglich wird.

Abbildung 66 zeigt, dass bei allen untersuchten Rohstoffen eine Sulfatkonzentration von 5 % die Phosphorfreisetzung innerhalb der ersten 2,5 min im Vergleich zur sulfatfreien Lösung verlangsamt.

Mit Ausnahme des Versuchs mit der R2-Grobfraktion (Abbildung 66b) beschleunigt dagegen die Anwesenheit von 2,5 %  $\text{SO}_4^{2-}$  die Reaktion.

Der Grund für den unerwarteten Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Sulfatgehalt von 2,5 % für Wirbelschichtaschen und Rohphosphat ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Schwefelsäurezugabe zwei entgegengesetzte Effekte entfaltet. Zum einen ermöglichen Sulfationen die Bildung einer inhibierenden Calciumsulfatschicht (Coating-Effekt), zum anderen führt die Zugabe von Schwefelsäure aber auch zu einer deutlichen Erhöhung der Protonenkonzentration im Vergleich zur sulfatfreien Lösung und damit potenziell zu einer Reaktionsbeschleunigung (Protonen-Effekt). So steigt die Protonenkonzentration der für die Extraktion verwendeten Salzsäurelösung für Sulfatgehalte von 2,5 % bzw. 5 % um ca. 25 % bzw. 50 %. Der Umschlag von beschleunigender auf inhibierende Wirkung lässt sich erklären mit einer Verhältnisverschiebung von Coating- und Protonen-Effekt bzw. damit, dass sich bei 2,5 %  $\text{SO}_4^{2-}$  die Calciumsulfatübersättigung im unkritischen Bereich bewegt, was den Einhüllungseffekt angeht. Dagegen kommt es bei Gehalten von 5 %  $\text{SO}_4^{2-}$  zu einer Ausbildung einer Gipsschicht auf den Partikeloberflächen, die so stark ausgeprägt ist, dass auch eine Erhöhung der Protonenkonzentration um 50 % die Reaktion nicht beschleunigt.

Bei der Rostaschengrobfraktion ist dagegen auch für 2,5 %  $\text{SO}_4^{2-}$  eine Verlangsamung der Reaktion erkennbar (Abbildung 66b), was vermutlich durch deren im Vergleich wesentlich größeren Partikeldurchmesser von über 2 mm bedingt ist (mittlerer Partikeldurchmesser W1 und W2: ca. 150  $\mu\text{m}$ , Tabelle 21). Die Ergebnisse bestätigen die aus der Phosphorsäureherstellung bekannte Erkenntnis, dass Rohstoffe mit kleiner spezifischer Oberfläche verstärkt zum Coating neigen (Abschnitt 2.2.6). Einen starken Hinweis auf eine ausgeprägte Einhüllung der Aschenpartikel liefert zudem die Betrachtung des Reaktionsfortschritts nach 45 min. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Rohstoffen ist hier nach Versuchsende ein signifikanter Unterschied erkennbar zwischen der Phosphorfreisetzung bei Experimenten mit und ohne Sulfatzusatz. Dies lässt auf vollständig eingehüllte Aschenpartikel schließen, die auch nach 45 min Reaktionszeit noch vor einem Säureangriff geschützt sind.

#### **4.2.7 Vorläufige Schlussfolgerungen aus den Extraktionsparametervariations-Versuchen**

Aus der Zusammenschau der in Abschnitt 4.2.6 dargestellten Ergebnisse der Extraktionsparametervariation lassen sich die folgenden vorläufigen Schlüsse ziehen:

- Der starke Einfluss der Partikelgröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit legt nahe, dass die Asche-Säure-Reaktion hauptsächlich an der Fest-Flüssig-Phasengrenzfläche stattfindet.
- Bis 30 % Säurekonzentration scheint die chemische Reaktion den größten Einfluss auf die Makrokinetik der Gesamtreaktion auszuüben. In diesem Bereich führen höhere Säurekonzentrationen zur Reaktionsbeschleunigung bzw. zu einer vermehrten Metallfreisetzung. Dagegen scheint in 50 %iger Säure der diffusive Stofftransport geschwindigkeitsbestimmend, was vermutlich auf die konzentrationsbedingt hohe Zähflüssigkeit des Extraktionsmittels zurückzuführen ist.
- Eine Temperaturerhöhung hat einen deutlichen Effekt auf Calcium- und Metallextraktion. Da sowohl chemische Reaktion als auch Diffusion temperaturabhängig sind, lässt dies keine eindeutigen Rückschlüsse auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Makrokinetik zu.
- In 5 %iger Säure hat eine Änderung der Rührerdrehzahl bzw. der Strömungsverhältnisse im untersuchten Drehzahlbereich (300  $\text{min}^{-1}$  und 600  $\text{min}^{-1}$ ) keinen eindeutigen Effekt. Daher liegt hier vermutlich keine Limitierung der Makrokinetik durch Filmdiffusion vor.
- Beim Vergleich der Extraktion mit 5 %iger Phosphorsäure und 3 %iger Salzsäure zeigen sich keine wesentlichen Unterschiede bei der Phosphorfreisetzung, die Metallfreisetzung ist hingegen vor allem bei längeren Extraktionsdauern im Fall der Phosphorsäure ausgeprägter. Dies könnte Folge einer Pufferwirkung bzw. Protonennachlieferung der Phosphorsäure sein.

- Klärschlammaschen aus Wirbelschichtverbrennungen zeigen bei Sulfatgehalten des Extraktionsmittels, wie sie im Aufschlussreaktor einer Dihydrat-Anlage üblich sind, keine Neigung zur inhibierenden Calciumsulfateinhüllung (Coating). Große Aschepartikel aus Rostfeuerungen sind hingegen anfällig und sollten nach Möglichkeit vorab einer Partikelgrößenreduktion unterzogen werden.

### **4.3 Passungsprüfung von experimenteller Daten mit Modellen nichtkatalytischer Fest-Flüssig-Reaktionen**

Die Schlussfolgerungen zum Mechanismus der Asche-Säure-Reaktion und des jeweils geschwindigkeitsbestimmenden Schritts im vorhergehenden Abschnitt 4.2.7 stützen sich auf eine qualitative Interpretation der Auswirkungen von Extraktionsparametervariationen. Reaktionsmechanismus und Limitierung der Makrokinetik können aber auch über eine quantitative Auswertung experimentell bestimmter Zeitabhängigkeiten des Umsatzes identifiziert werden (Abschnitt 2.4.8). Nachfolgend dargestellt sind die Ergebnisse des Vergleichs der experimentell erhobenen Daten der Calcium- bzw. Metallextraktion mit den durch das Shrinking Core Model vorhergesagten Umsatz-Zeit-Verläufen. Das ebenfalls geprüfte Shrinking Particle-Modell hat in allen Fällen deutlich schlechtere Passungswerte ergeben. Nachfolgender Abschnitt enthält ausgewählte Ergebnisse der Passungsprüfung, eine umfangreiche Datentabelle mit allen Ergebnissen ist in Abschnitt 7.5 im Anhang zu finden.

#### **4.3.1 Passungsprüfung Shrinking Core Model für Calciumextraktion**

Für eine belastbare Modellpassungsprüfung ist Voraussetzung, dass der Reaktionsverlauf möglichst vollständig durch Messungen erfasst wird. Da die Calciumfreisetzung aus Klärschlammasche sehr schnell verläuft, konnten für das Element nur die vergleichsweise langsam verlaufenden Rostaschen-Versuchsreihen mit niedriger und hoher Säurekonzentration sinnvoll ausgewertet werden. Bei Wirbelschichtaschen erfolgt die Calciumextraktion aufgrund der großen spezifischen Oberfläche auch bei gering konzentriertem Extraktionsmittel zu schnell, um über die in dieser Arbeit angewendete manuelle Probennahme in einem Ausmaß erfasst zu werden, das eine belastbare Passungsprüfung erlaubt hätte. So hat sich z. B. für W1 selbst in gering konzentrierter Säure (1 % bzw. 2,5 %) nach 10 s bereits der Großteil (71 % bzw. 75 %) der nach 45 min erreichten Calciumfreisetzung vollzogen. Da auch bei den grobkörnigen Aschen der überwiegende Teil des Reaktionsgeschehens spätestens nach 15 min abgeschlossen ist, wurden hier „spätere“ Messwerte für die Auswertung nicht berücksichtigt. Den für die Calciumpassungsprüfung zugrunde gelegten Messwertumfang und die sich für die verschiedenen Limitierungen ergebenden Prüfergebnisse bzw. Bestimmtheitsmaße enthält Tabelle 25. Abbildung 68 illustriert zusätzlich die Passungsprüfung am Beispiel für die Calciumfreisetzung aus den beiden Rostaschenfraktionen in 50 %iger Säure. Hier wird für verschiedene Extraktionsmitteltemperaturen die Auftragung des Prüftergebnisses des Shrinking Core Modells mit einer Porendiffusionslimitierung über die Zeit dargestellt.

Tabelle 25 Ergebnisse der Passungsprüfung der Calciumextraktion aus den verschiedenen R1-Fractionen und R2 auf Shrinking Core Model in 50 %iger und 5 %iger Säure

c/(% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Asche	T/°C	Anzahl ausgewertete Messpunkte	Bestimmtheitsmaß R der Regressionsgerade		
				Shrinking Core Model		
				Limitierender Teilschritt		
				Porendiffusion Inertschicht	Chemische Reaktion	Film-Diffusion
50	R1-Grob	60	6	0,99	0,89	0,89
		75	5	0,98	0,85	0,85
		90	4	0,98	0,90	0,90
	R1-Fein	60	6	0,99	0,85	0,85
		75	5	0,99	0,85	0,85
		90	4	0,99	0,90	0,90
5	R1-Grob	75	5	0,99	0,96	0,86
5	R2	75	4	0,96	0,95	0,93

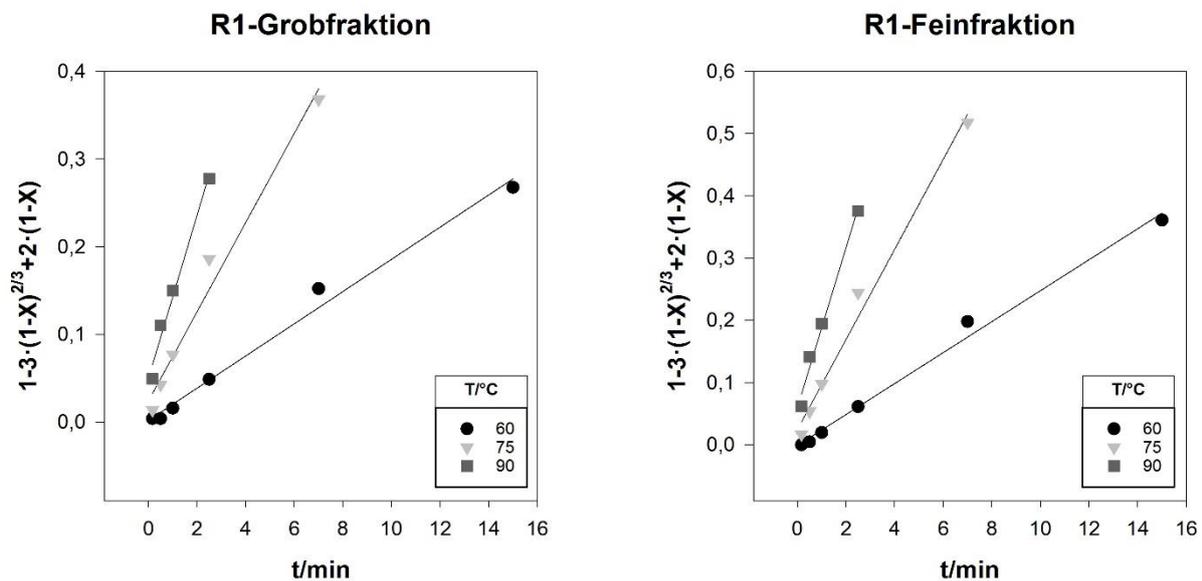


Abbildung 68 Grafische Darstellung der Prüfung experimenteller Daten der Calciumextraktion aus R1-Fractionen in 50 %iger Säure bei verschiedenen Temperaturen auf Passung mit dem Shrinking Core Model. Limitierung durch Porendiffusion; eigene Darstellung

Während Tabelle 25 für die Versuche in 50 %iger Säure klar die Porendiffusion als limitierend identifiziert, zeigt sich für die Versuche mit R1 und R2 in 5 %iger Säure kein eindeutiges Ergebnis. Sowohl die Passungsprüfung für den Transport durch die poröse Inertschicht als langsamsten Teilschritt als auch die für eine Limitierung durch die chemische Reaktion ergeben hohe Bestimmtheitsmaße.

#### 4.3.2 Passungsprüfung Shrinking Core Model für die Metallextraktion

Da die Metallextraktion wesentlich langsamer verläuft als die Calciumfreisetzung erfassen die gewählten Probennahmezeitpunkte den zeitlichen Verlauf der Metallfreisetzung auch dann größtenteils, wenn Wirbelschichtaschen untersucht werden. Lediglich in einigen Fällen schließt die Passungsprüfung die letzten 1 bis 2 Messwerte von der Auswertung aus, da die Konzentrationszunahme in diesem Zeitraum gering ist, was auf einen weit fortgeschrittenen Extraktionsprozess bzw. einen hohen Umsatzgrad hindeutet. Der Abgleich der gemessenen Metallfreisetzung mit den Modellvorhersagen ergibt, dass in allen Fällen das Shrinking Core Model am besten zu den experimentellen Daten passt. Dagegen ist, wie auch schon im Falle der Calciumfreisetzung, die Übereinstimmung der Daten mit den durch das Shrinking Particle-Modell vorhergesagten Verläufe in allen Fällen deutlich schlechter (Abschnitt 7.5 im Anhang). Geschwindigkeitsbestimmender Schritt gemäß Passungsprüfung ist

der Stofftransport durch die poröse Inertschicht. Hier ergeben sich fast immer höhere Übereinstimmungen der Messwerte mit den Modellvorhersagen als für eine Limitierung durch chemische Reaktion oder Filmdiffusion wie Tabelle 26 am Beispiel von W1 zeigt. In Abschnitt 7.5 im Anhang ist dargestellt, dass auch für die Metallfreisetzung aus den anderen untersuchten Aschen die Porendiffusion die höchsten Passungswerte ergibt.

Tabelle 18 zeigt die Ergebnisse der Passungsprüfung für eine Porendiffusionslimitierung für alle in der Arbeit untersuchten Aschen. Auffällig ist, dass für die meisten Verbrennungsrückstände die Passung zwischen Experiment und Modell für die Kupferextraktion deutlich niedriger ist als die der anderen Metalle. Gleiches gilt für alle Metallfreisetzungen der Versuchsreihe mit Säurekonzentration 2,5 %. In Abschnitt 5.2.4 erfolgt in der Zusammenschau mit weiteren Erkenntnissen eine mögliche Erklärung für die Sonderrolle von Kupfer und das abweichende Verhalten der Metallfreisetzung in gering konzentrierter Säure.

Tabelle 26 Vergleich der Bestimmtheitsmaße der Passungsprüfung Shrinking Core-Modell jeweils für geschwindigkeitsbestimmenden Schritt Diffusion durch poröse Produktschicht (PD), chemische Reaktion (CR) und Filmdiffusion (FD) für W1 und verschiedene Säuren bzw. Säurekonzentrationen, 75 °C, 0,02 g/mL

Anzahl ausgewertete Messwerte	6			6			7			7			7		
	30			10			5			3 % HCl			2,5		
c/(% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) bzw. (% HCl)	30			10			5			3 % HCl			2,5		
Limitierender Teilschritt	PD	CR	FD	PD	CR	FD	PD	CR	FD	PD	CR	FD	PD	CR	FD
Cr	0,94	0,86	0,82	1,00	0,96	0,94	0,99	0,92	0,90	0,99	0,95	0,94	0,89	0,81	0,80
Cu	0,83	0,80	0,75	0,96	0,93	0,91	0,87	0,81	0,77	0,84	0,78	0,75	0,72	0,81	0,62
Fe	0,95	0,88	0,82	1,00	0,96	0,95	0,99	0,94	0,92	0,99	0,91	0,88	0,89	0,79	0,78
Ni	0,97	0,87	0,84	0,98	0,99	0,98	1,00	0,94	0,93	0,99	0,92	0,90	0,88	0,73	0,72
Zn	0,98	0,93	0,91	0,99	0,96	0,94	0,98	0,92	0,90	0,98	0,81	0,78	0,86	0,78	0,77

Tabelle 27 Bestimmtheitsmaße der Passungsprüfung Shrinking Core-Modell für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt Diffusion durch poröse Produktschicht, verschiedene Aschen und Säurekonzentrationen, 75 °C, 0,02 g/mL

Asche	W1					W2	W3	W4	R2
Anzahl ausgewertete Messpunkte	6	5	7	7	7	7	5	7	4
c/(% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) bzw. (% HCl)	30	10	5	3 % HCl	2,5	30			
Cr	0,94	1,00	0,99	0,99	0,89	0,98	0,98	1,00	0,97
Cu	0,83	0,96	0,87	0,84	0,72	0,81	0,86	0,76	0,96
Fe	0,95	1,00	0,99	0,99	0,89	0,97	0,98	0,97	0,98
Ni	0,97	0,98	1,00	0,99	0,88	0,89	0,97	0,99	0,97
Zn	0,98	0,99	0,98	0,98	0,86	1,00	0,97	0,99	0,98

### 4.3.3 Einfluss des Auswertungsumfangs auf Shrinking Core Model-Passungsprüfung

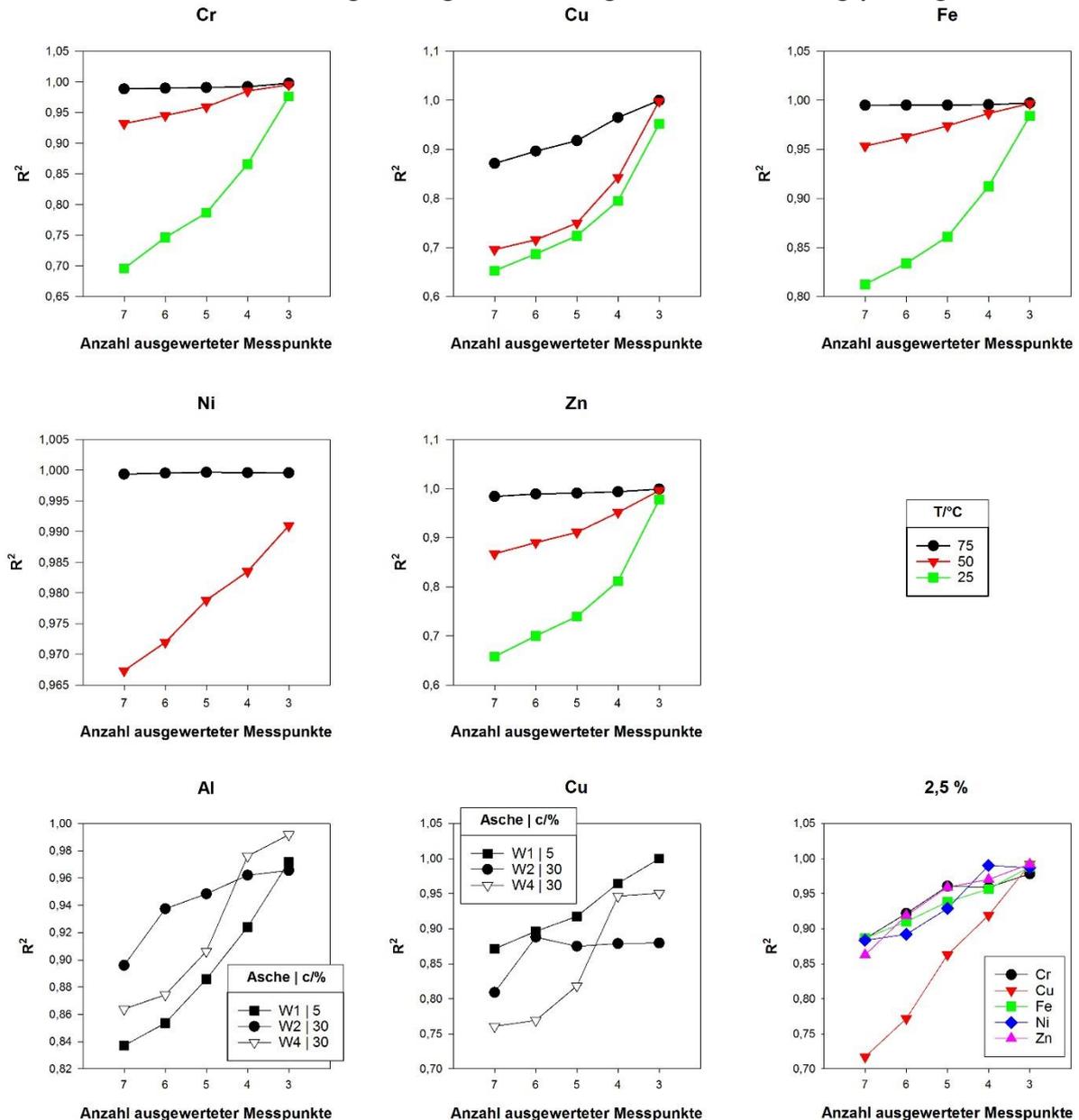


Abbildung 69 Einfluss des Auswertungsumfangs auf Passung der experimentellen Daten mit dem Shrinking Core Model; oben: W1, 5 %, 0,02 g/mL, n=3, Beim Nickel-25 °C-Versuch traten Analytikprobleme aufgrund geringer Konzentration auf; Reaktionsbedingungen untere Reihe Diagramme: 75 °C 0,02 g/mL; eigene Darstellung

Einige der Auswertungen zur Passung zwischen experimentellen Daten zur Metallfreisetzung und Shrinking Core Model in Abschnitt 4.3.2 berücksichtigen Messungen nach längeren Extraktionszeiten nicht, da hier kaum mehr Konzentrationserhöhungen zu verzeichnen sind und folglich keine Reaktion im relevanten Umfang stattfindet. Diese Begrenzung des Auswertungsumfangs auf den vorderen Teil des Beobachtungszeitraums resultiert in höheren Bestimmtheitsmaßen der Passungsprüfung.

Dagegen ergibt sich für Experimente, bei denen aufgrund der niedrigen Säurekonzentration (5 %) oder der Aschenbeschaffenheit (W2, W4) der Extraktionsprozess langsam verläuft, eine verbesserte Passung, wenn die Auswertung Messwerte kurz nach Beginn des Extraktionsvorgangs ausschließt. Abbildung 69 zeigt den Einfluss der Anzahl der ausgewerteten Messpunktwerte auf das Bestimmtheitsmaß für die Metallextraktion aus W1 in 5 %iger Säure für verschiedene Temperaturen. Für die betrachteten Metalle erhöht sich das Bestimmtheitsmaß mit der Zahl der von der Auswertung ausgeschlossenen „frühen“ Messwerte. Wie an den unterschiedlichen Steigungen der Graphen

zu erkennen ist, tritt der der positive Effekt auf die Passung vor allem für die Experimente bei 50 °C und 25 °C auf. Der fast waagrechte Verlauf der 75 °C-Kurven bedeutet, dass hier auch bei Einbeziehung aller Messwerte ein hohes Bestimmtheitsmaß erreicht wird. Grundsätzlich ist hier kritisch anzumerken, dass eine Verringerung der Anzahl der ausgewerteten Messwerte die Belastbarkeit der Aussage zur Modellpassung verringert. Anhand der Graphen der 75 °C-Versuche wird aber klar, dass eine Begrenzung des Auswertungsumfangs nicht zwangsläufig zu einer Veränderung des Bestimmtheitsmaßes führt.

Kupfer bildet eine Ausnahme. Die Passung zum Shrinking Core Model verbessert sich hier auch bei der 75 °C-Versuchsreihe deutlich, wenn „frühe“ Messwerte von der Auswertung ausgeschlossen werden. Auch die Kupferextraktion aus W2 und W4 bei 75 °C in 30 %iger Säure zeigt dieses Verhalten, wie in Abbildung 69 unten zu erkennen ist. Die Aluminiumextraktion wurde in dieser Arbeit nicht im selben Ausmaß untersucht wie die von Kupfer. Für Versuche mit W1, W2 und W4 zeigt sich aber auch hier eine Verbesserung der Passung durch Ausschluss früher Messwerte.

Eine mögliche Erklärung für die dargestellten Beobachtungen erfolgt in Abschnitt 5.2.2.

## 4.4 Fremdstoffeinfluss auf die Phosphorsäureeigenschaften

### 4.4.1 Calciumsulfatlöslichkeit

Die Bestimmung des thermodynamischen Parameters der Calciumsulfatlöslichkeit in den verschiedenen fremdstoffhaltigen Phosphorsäuren ist notwendig, um in den Kristallisationsversuchen anhand der Calciumsulfatkonzentration der Mutterlauge deren Übersättigungsgrad ermitteln zu können (Abschnitt 2.1.2.3). Die Ergebnisse geben zudem Aufschluss über die unterschiedliche Wirkung der einzelnen Metalle sowie den Einfluss des Multikomponentensystems Klärschlammasche auf die Löslichkeit von Calciumsulfat in Phosphorsäure.

#### 4.4.1.1 Einfluss einzelner Metalle

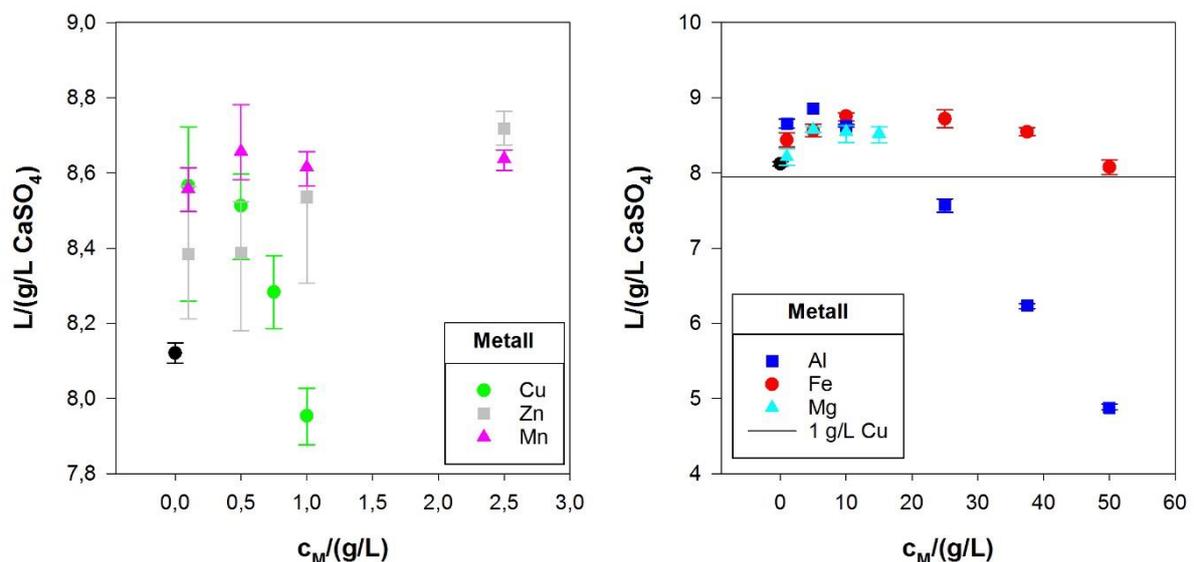


Abbildung 70 Einfluss einzelner Metalle auf Calciumsulfatlöslichkeit in Phosphorsäure, 30 %, 75 °C, 2,5 %  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $n=3$ ; eigene Darstellung

Abbildung 70 zeigt, dass bereits geringe Metallkonzentrationen die Calciumsulfatlöslichkeit im Vergleich zur fremdstofffreien Lösung deutlich erhöhen. Bei weiterer Konzentrationszunahme durchläuft die Löslichkeit für alle Metalle außer Magnesium ein Maximum. Im Fall von Aluminium und Kupfer sinkt der Wert im untersuchten Konzentrationsbereich unter das Niveau der metallfreien Säure. Es fällt auf, dass Kupfer einen besonders starken Einfluss auf die Löslichkeit ausübt. Eine Konzentration

von 1 g/L senkt hier die Löslichkeit unter den Wert der fremdstofffreien Säure bzw. die Auswirkungen sind ähnlich wie im Fall einer Lösung mit 50 g/L Eisen.

Die starke Auswirkung des Buntmetalls ist vermutlich nicht auf den „Gemeinsamen Ionen-Effekt“ (Abschnitt 2.1.3.1), hervorgerufen durch die Zugabe von Kupfer als Kupfersulfat, zurückzuführen. Zwar werden damit zusätzliche Sulfationen in das System eingebracht, was grundsätzlich das Löslichkeitsprodukt von Calciumsulfat beeinflussen könnte. Da aber in allen Lösungen ein Grundsulfatgehalt von 2,5 % eingestellt wurde (Abschnitt 2.2.6), erscheint dies unwahrscheinlich. Die Zugabe der Kupferverbindung steigert die Sulfatkonzentration gegenüber der metallfreien Phosphorsäure um maximal 4,8 %, so dass die Löslichkeitsänderung vermutlich dem Kation zugeschrieben werden kann.

Es ist zudem bekannt, dass der „Gemeinsame Ionen-Effekt“ nur in stark verdünnten Lösungen zum Tragen kommt und bei hoher Ionenstärke, wie in diesem Fall, von anderen Effekten überlagert wird [42]. Weiter wird auch Zink als Sulfatsalz zugegeben und erhöht die Sulfatkonzentration in ähnlichem Ausmaß wie die kupferhaltige Verbindung. Hier zeigt sich jedoch eine völlig andere Auswirkung auf die Löslichkeit (Abbildung 70).

#### 4.4.1.2 Einfluss realer Klärschlammaschenextrakte und deren Modelllösungen

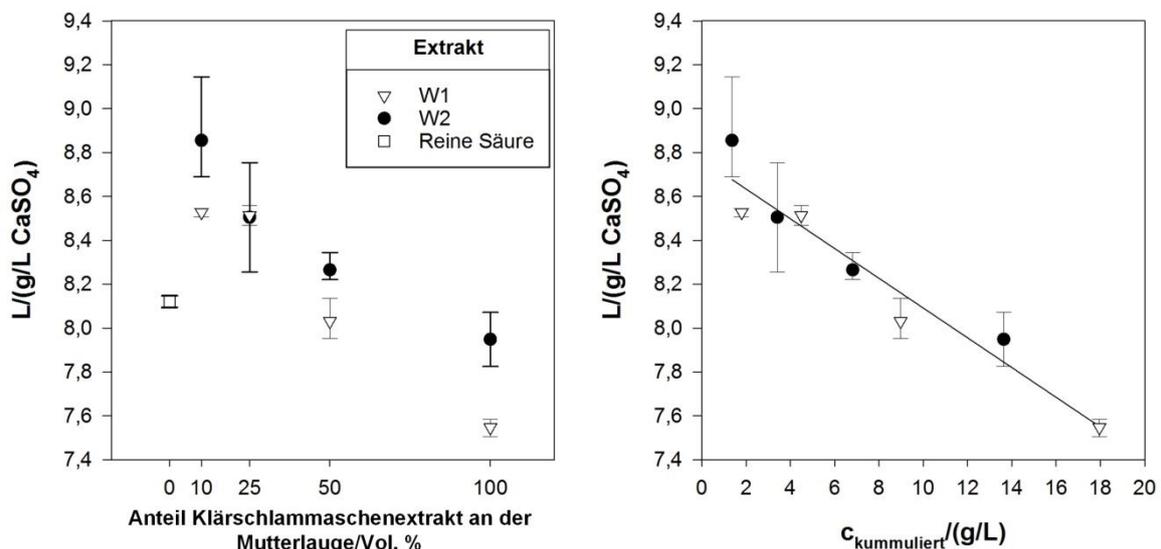


Abbildung 71 Einfluss des Anteils von Klärschlammaschenextrakten in Mischungen mit reiner Phosphorsäure auf die Calciumsulfatlöslichkeit. 30 %, 75 °C, 2,5 %  $\text{SO}_4^{2-}$ : links: Löslichkeit über Extraktanteil in der Mischung, rechts: Löslichkeit über kumuliertem Metallgehalt,  $n=3$ ; eigene Darstellung

Im Prinzip gleichen die Wirkungen der verschiedenen verdünnten Klärschlammaschenextrakte auf die Calciumsulfatlöslichkeit dem der Einzelsubstanz-Lösungen (Abbildung 71). Geringe Konzentrationen gelöster Klärschlammaschenbestandteile bewirken eine Zunahme der Löslichkeit, wird der Extraktanteil in der Versuchslösung erhöht, reduziert sich der Wert dagegen wieder. Die unverdünnten Extrakte zeigen eine Löslichkeit, die unter der des fremdstofffreien Systems liegt (siehe auch Abbildung 72).

Abbildung 71 links zeigt zudem, dass die Calciumsulfatlöslichkeit im eisenreichen W1-Extrakt bei gleichen Verdünnungsstufen fast immer geringer ist als die des Aluminiumaschen-Extrakts W2. Dies könnte so interpretiert werden, dass die unterschiedlichen Elementgehalte der Aschen in Extraktzusammensetzungen resultieren, die jeweils spezifische Effekte auf die Calciumsulfatlöslichkeit entfalten. Dass verschiedene Metalle in gleichen Konzentrationen unterschiedliche Auswirkungen haben können, zeigt Abbildung 70. Insbesondere senkt Aluminium in hohen Konzentrationen die Löslichkeit wesentlich stärker als Eisen.

Metallspezifische Effekte erklären die unterschiedlichen Auswirkungen der beiden Extrakte jedoch nicht. Zum einen bewegen sich die Aluminium- und Eisenkonzentrationen mit 1,8 g/L bis 8,2 g/L in einem Bereich (Tabelle 23), bei denen die Versuche mit Reinstoffen keine wesentlichen Unterschiede beim Löslichkeitseinfluss zwischen den beiden Metallen ergeben (Abbildung 70). Zum anderen, selbst wenn ein stark löslichkeitssenkender Einfluss von Aluminium angenommen wird, steht das im Widerspruch dazu, dass sich für den aluminiumreichen Extrakt die höhere Calciumsulfatlöslichkeit ergibt. Auch die Kupferkonzentrationen in den Extrakten sind mit 84 mg/L und 109 mg/L (Tabelle 23) zu gering, um alleine für das Absinken der Calciumsulfatlöslichkeit verantwortlich zu sein.

Eine Erklärung für die unterschiedlichen Calciumsulfatlöslichkeiten der Extrakte bietet die Betrachtung der Summe der gelösten Metalle. Den Zusammenhang zwischen kumuliertem Metallgehalt und Löslichkeit zeigt Abbildung 71 rechts. Im Diagramm wurden alle analytisch bestimmten Extraktbestandteile (Tabelle 23) zu einem Summenwert zusammengefasst und gegen die Löslichkeit aufgetragen. Es zeigt sich, dass ein negativer linearer Zusammenhang besteht zwischen der aggregierten Größe und der Calciumsulfatlöslichkeit. Dies deutet daraufhin, dass die unterschiedlichen Effekte der Extrakte eher durch die Gesamtmetallfracht verursacht werden als durch Konzentrationsunterschiede bei einzelnen Metallen.

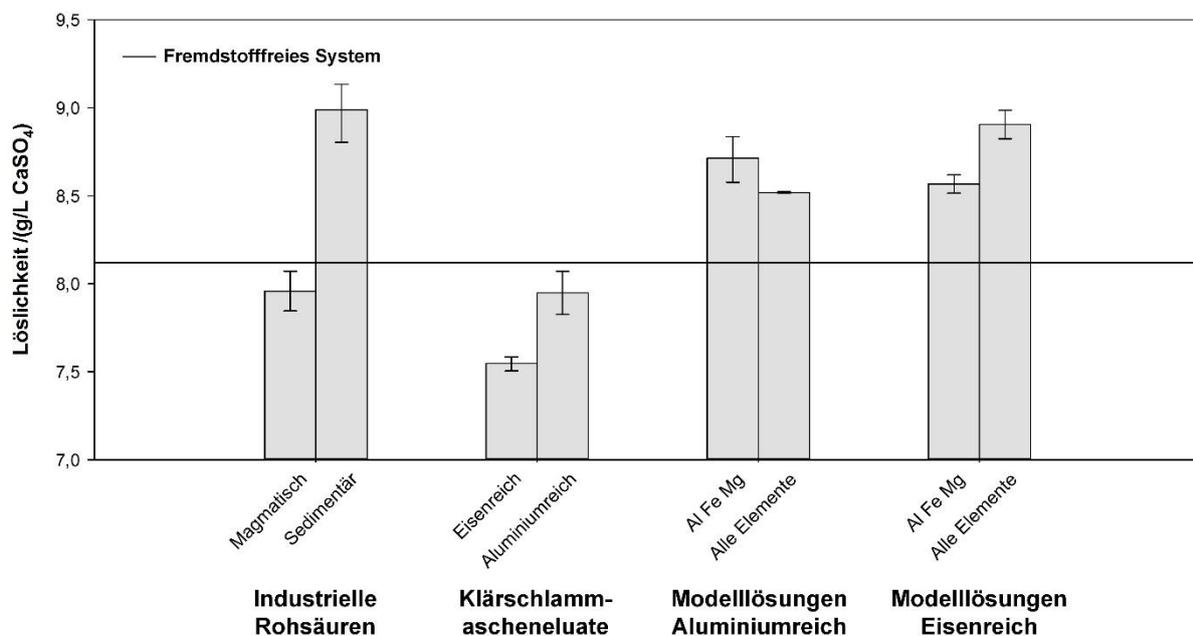


Abbildung 72 Vergleich der Calciumsulfatlöslichkeiten von fremdstoffhaltigen Phosphorsäuren (75 °C, 2,5 % SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Gegenübergestellt sind industrielle Rohsäuren, unverdünnte Klärschlammaschenextrakte sowie zugehörige Modelllösungen, n=3; eigene Darstellung

Weitere Einblicke in die Beziehung zwischen Metallgehalt von Phosphorsäure und der sich ergebenden Calciumsulfatlöslichkeit liefert der Vergleich der unverdünnten Klärschlammaschenextrakte mit den korrespondierenden Modelllösungen und industriellen Rohsäuren (Abbildung 72). Es ist zu erkennen, dass die realen Extrakte eine deutlich niedrigere Löslichkeit als ihre synthetischen Lösungen und die Industrieproben zeigen.

Es ist wahrscheinlich, dass bei der Herstellung der Extrakte neben den Elementen, deren Konzentration analytisch bestimmt wurde, noch weitere Aschebestandteile in Lösung gegangen sind. Die beobachteten Unterschiede zwischen den Modellsystemen und den realen Vorbildern sind vermutlich auf diese nicht bestimmten gelösten Stoffe zurückzuführen.

Dagegen sind die relativ großen Unterschiede der Löslichkeitswerte der industriellen Proben aller Wahrscheinlichkeit auf deren unterschiedlicher Phosphorgehalte von 30 % bzw. 38 % zurückzuführen (Tabelle 23). Auffällig ist zudem, dass die Säure sedimentären Ursprungs, welche einen zu den Extrakten vergleichbaren Phosphorgehalt aufweist, eine deutlich höhere Calciumsulfatlöslichkeit zeigt.

Keine der Modelllösungen bildet also das Verhalten des realen Vorbilds korrekt ab. Auch der Vergleich zwischen den Modelllösungen bringt keine weiterführenden Erkenntnisse. Anders als bei den Extrakten ist kein wesentlicher Unterschied zwischen den eisenreichen und aluminiumreichen Lösungen zu erkennen. Der Vergleich der Modelllösungen, die nur den Aluminium-, Eisen- und Magnesiumgehalt abbilden, mit denen, die auch die anderen analysierten Elemente enthalten, liefert widersprüchliche Ergebnisse. Im aluminiumreichen W2-Modellsystem sinkt die Löslichkeit durch die zusätzlichen Metalle, im Fall von W1 steigt sie dagegen. Die Unterschiede sind relativ klein und können auch auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sein, so dass sich hier keine weiteren Einblicke ergeben, ob die Unterschiede auf Metalle wie Kupfer und Zink zurückzuführen sind.

Eine Schlussfolgerung aus dem Vergleich der Extrakte mit den Modelllösungen ist, dass noch andere als die analytisch erfassten Extraktbestandteile einen wesentlichen Einfluss auf die Calciumsulfatlöslichkeit ausüben. Die Korrelation zwischen dem mit Messungen erfassten kumuliertem Metallgehalt und der Calciumsulfatlöslichkeit deutet daraufhin, dass die Gehalte der unbekanntesten Bestandteile sich proportional zu den analysierten Verunreinigungen verhalten.

Zur Frage, um welche Aschebestandteile es sich hierbei handelt, kann nur spekuliert werden. Silizium und Titan sind in Klärschlammaschen in relativ großen Mengen vorhanden [26], wurden aber in den Extrakten nicht bestimmt. Mögliche Konsequenzen für die Mitverwertung von Klärschlammasche, die sich aus dem deutlichen Einfluss des in Lösung gegangenen Teils der Aschefremdstofffracht auf die Calciumsulfatlöslichkeit ergeben, werden in Abschnitt 5.5.2 diskutiert.

#### 4.4.2 Kinematische Viskosität

Neben der Löslichkeit kann auch die Viskosität der Mutterlauge Einfluss auf den Kristallisationsvorgang ausüben. Eine hohe Zähflüssigkeit bremst den diffusiven Stofftransport von Wachstumseinheiten im stagnanten Fluidfilm, der den Kristall umgibt und kann so dessen Wachstum verlangsamen. Hohe Viskositäten der Phosphorsäure erschweren zudem die Fest-Flüssig-Trennung im Produktionsprozess.

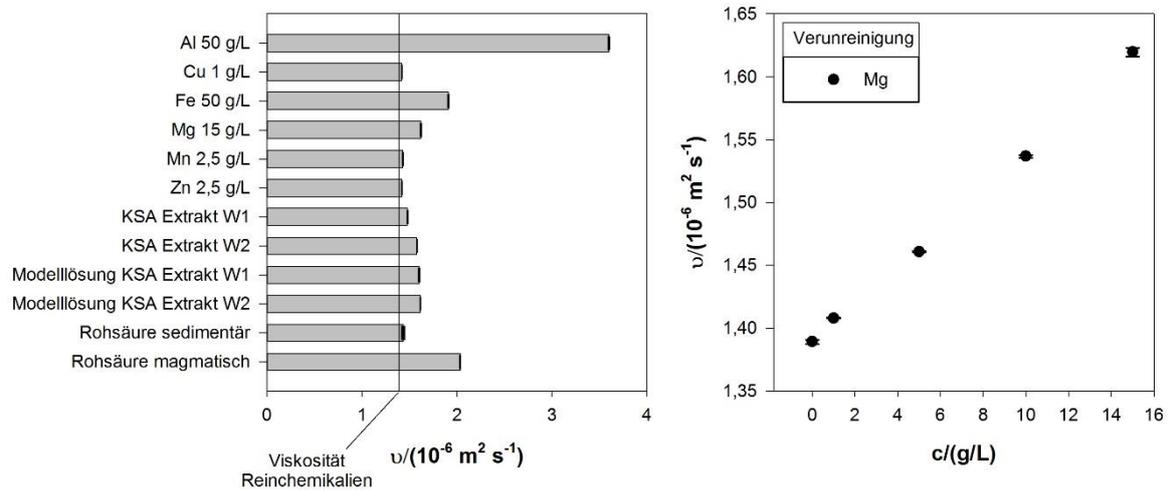


Abbildung 73 Links: Kinematische Viskosität von Phosphorsäuren mit unterschiedlichen Metallgehalten, Klärschlamm-Ascheextrakten und Modelllösungen sowie industriellen Rohsäuren. Die Referenzlinie zeigt den Wert der fremdstofffreien Säure an; rechts: Einfluss steigender Magnesiumkonzentration auf die kinematische Viskosität; alle Säuren bis auf Rohsäure magmatisch ca. 30 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 2,5 %  $\text{SO}_4^{2-}$ , 60 °C,  $n=3$ ; eigene Darstellung

Abbildung 73 zeigt die kinematischen Viskositäten einiger in dieser Arbeit untersuchten Phosphorsäuren mit unterschiedlichen Fremdstoffgehalten. Die Messungen wurden jeweils in den höchstkonzentrierten Lösungen durchgeführt. Dass ein linearer Zusammenhang besteht zwischen Fremdstoffkonzentration und Viskosität zeigt Abbildung 73 rechts am Beispiel Magnesium.

Auffällig sind die hohen Werte für die aluminium- und eisenhaltige Lösung sowie die magmatische Phosphorsäure. Kupfer, Zink und Mangan erhöhen in den untersuchten Konzentrationsbereichen die Viskosität kaum. Die magnesiumhaltige Lösung zeigt dagegen eine Zähflüssigkeit, die mit der des aluminiumreichen W2-Extrakts vergleichbar ist. Für die Klärschlammaschenextrakte und deren Modelllösungen, letztere enthalten jeweils alle analysierten Elemente, zeigt sich, dass die Modelllösung für W2 die Eigenschaften des realen Vorbilds gut nachbildet. Im Fall von W1 ist dagegen die Zähflüssigkeit der synthetischen Lösung höher als die des Vorbilds. Hervorzuheben ist das Ergebnis, dass die Aschenextrakte deutlich höhere Viskositäten aufweisen als die industrielle Rohsäure mit vergleichbarem Phosphorgehalt.

Vor dem Hintergrund der hohen Metallgehalte der untersuchten Aluminium- und Eisenlösung überraschen deren Viskositätswerte nicht. Für die vergleichsweise große Zähflüssigkeit der magmatischen Rohsäure ist vermutlich deren Phosphorgehalt von 38 % verantwortlich (Tabelle 23). Der Unterschied zwischen dem W1-Ascheextrakt und der Modelllösung ist vermutlich auf eine Niederschlagsbildung im Extrakt während der Lagerung zurückzuführen, die in der W2-Lösung ebenfalls auftrat, jedoch weniger stark ausgeprägt. Auch der relativ starke zähflüssigkeitserhöhende Effekt von Magnesium ist bekannt. Das Element gilt in der Phosphorsäureindustrie in erster Linie wegen seiner viskositätssteigernden Eigenschaften als Störstoff [27, 72, 74, 95] (Abschnitt 2.1.4.1).

## 4.5 Fremdstoffeinfluss auf die Calciumsulfatkristallisation

### 4.5.1 Mineralphasenbestand

Da die verschiedenen Calciumsulfat-Phasen unterschiedliche Kristallformen aufweisen können (Abbildung 9) und damit auch die Filtrationseigenschaften bzw. die Verwertungsmöglichkeiten des Nebenprodukts der Phosphorsäureherstellung beeinflussen, sind Informationen zu möglichen metall-induzierten Phasenveränderungen durch die Mitverwertung von Klärschlammmasche von Interesse. Es wurden daher an ausgewählten Proben der Kristallisationsversuche Mineralphasenbestimmungen vorgenommen.

Entsprechend der in den Versuchen eingestellten Bedingungen ist Calciumsulfat-Dihydrat in den meisten Fällen die einzige detektierte Phase. Das gilt auch für die Versuche mit unverdünnten Klärschlammmaschenextrakten. Bei Kristallisat, das in Lösungen mit hohen Aluminium- und Eisengehalten hergestellt wurde, weist die Röntgenbeugungsanalyse neben Mischungen aus Dihydrat und Hemihydrat auch ausschließlich Hemihydrat nach. Tabelle 28 listet alle Experimente auf, bei denen nicht ausschließlich Calciumsulfat-Dihydrat entsteht. Weiter zeigt Abbildung 74 Röntgenbeugungsmuster der Kristallisate erzeugt in aluminiumhaltigen Lösungen mit Konzentrationen zwischen 10 g/L und 50 g/L.

Tabelle 28 Übersicht fremdstoffhaltiger Phosphorsäuren, in denen im Rahmen der Kristallisationsversuche andere Mineralphasen als Calciumsulfat-Dihydrat entstehen; DH: Dihydrat, HH: Hemihydrat.

Fremdstoffhaltige Phosphorsäure	Metallkonzentration / (g/L)	Detektierte Phasen
Rohsäure magmatisch (39 %)	-	HH, DH
Eisen	50	HH
Aluminium	25	HH, DH
	37,5	HH
	50	HH

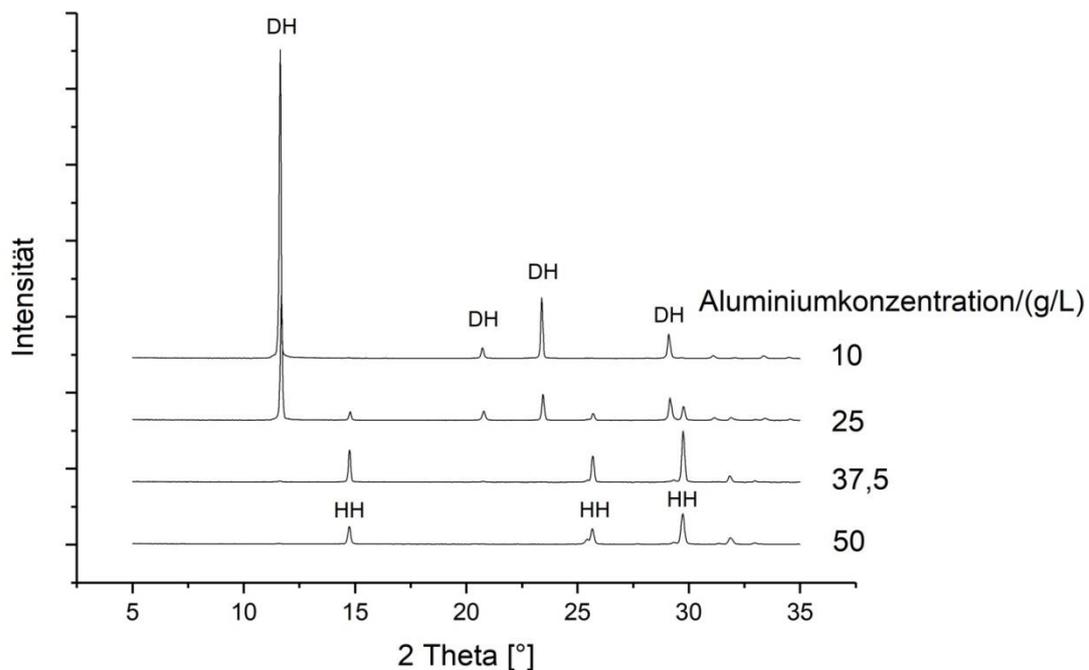


Abbildung 74 Röntgenbeugungsmuster von Kristallisaten, die in Phosphorsäuren mit verschiedenen Aluminiumkonzentrationen erzeugt wurden; DH=Calciumsulfat-Dihydrat, HH=Calciumsulfat-Hemihydrat; eigene Darstellung

Die Tatsache, dass bei den Kristallisationsversuchen in der industriellen Rohsäure aus magmatischen Phosphaterz auch Hemihydrat entsteht, ist vermutlich auf deren hohe Phosphorkonzentration von

ca. 38 % zurückzuführen (Tabelle 23). Abbildung 75 bestätigt, dass bei einer Temperatur von 75°C eine Konzentrationserhöhung von 30 % auf 38 % die entstehende stabile Phase von Dihydrat- nach Hemihydrat ändert.

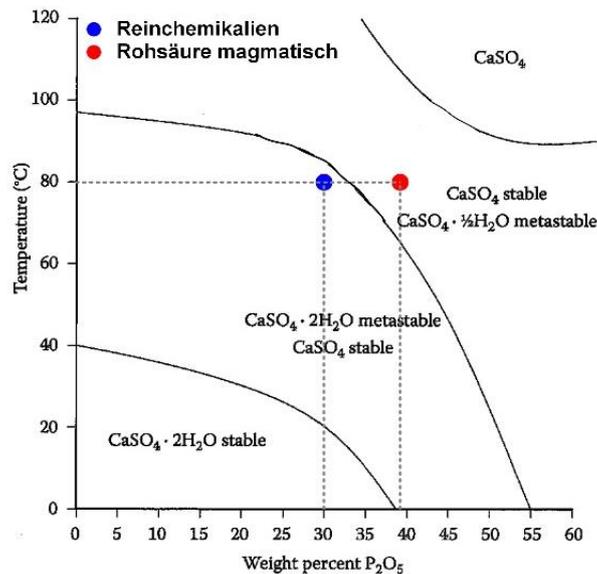


Abbildung 75 Phasendiagramm von Calciumsulfat in Abhängigkeit von Phosphorsäurekonzentration und Temperatur, Bedingungen bei Kristallisationsversuchen in Rohsäure magmatisch und Reinchemikalien; [95] verändert.

Zur Ursache der in Abbildung 74 dargestellten unerwarteten Hemihydratbildung in den aluminiumhaltigen Säuren mit Gehalten ab 25 g/L wird auf die Diskussion in Abschnitt 5.3.1 verwiesen.

#### 4.5.2 Kristallhabitus

Neben der Auswirkung von Fremdstoffen auf die entstehende Mineralphase sind auch eventuelle Morphologieeffekte von Interesse, da die Form der Kristalle deren Filtrationseigenschaften beeinflussen kann. Daher erfolgte eine mikroskopische Untersuchung ausgewählter Proben mittels REM.

Es zeigt sich, dass die Kristalle aus den verschiedenen fremdstoffhaltigen Lösungen in den meisten Fällen die dihydrattypische Plättchenform aufweisen. Auch hohe Metallgehalte ergaben zumeist keine ausgeprägten Morphologieeffekte, wie Abbildung 76 am Beispiel von Kristallen aus eisenhaltiger Säure im Konzentrationsbereich 1 g/L bis 37,5 g/L zeigt. Abbildung 77 zeigt Aufnahmen ausgewählter Kristalle, bei denen es zum Teil zu Abweichungen von der Standardform kam.

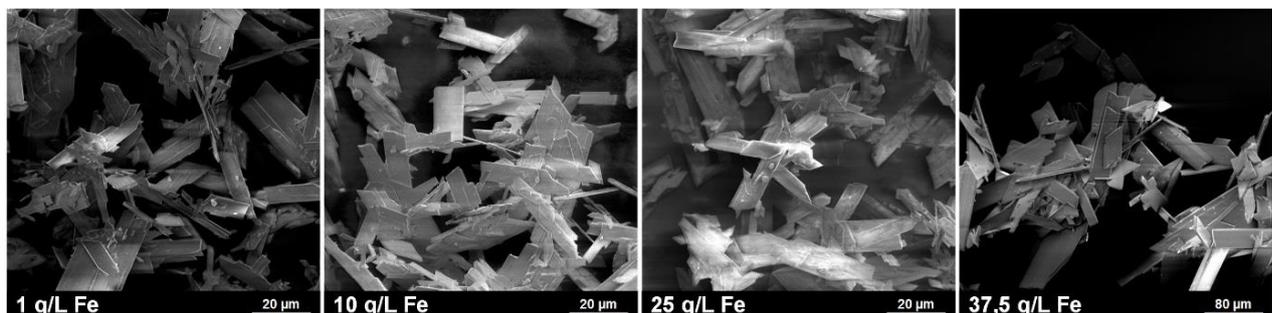


Abbildung 76 Unveränderter plättchenförmiger Kristallhabitus bei verschiedenen Eisengehalten der Mutterlauge; eigene Darstellung

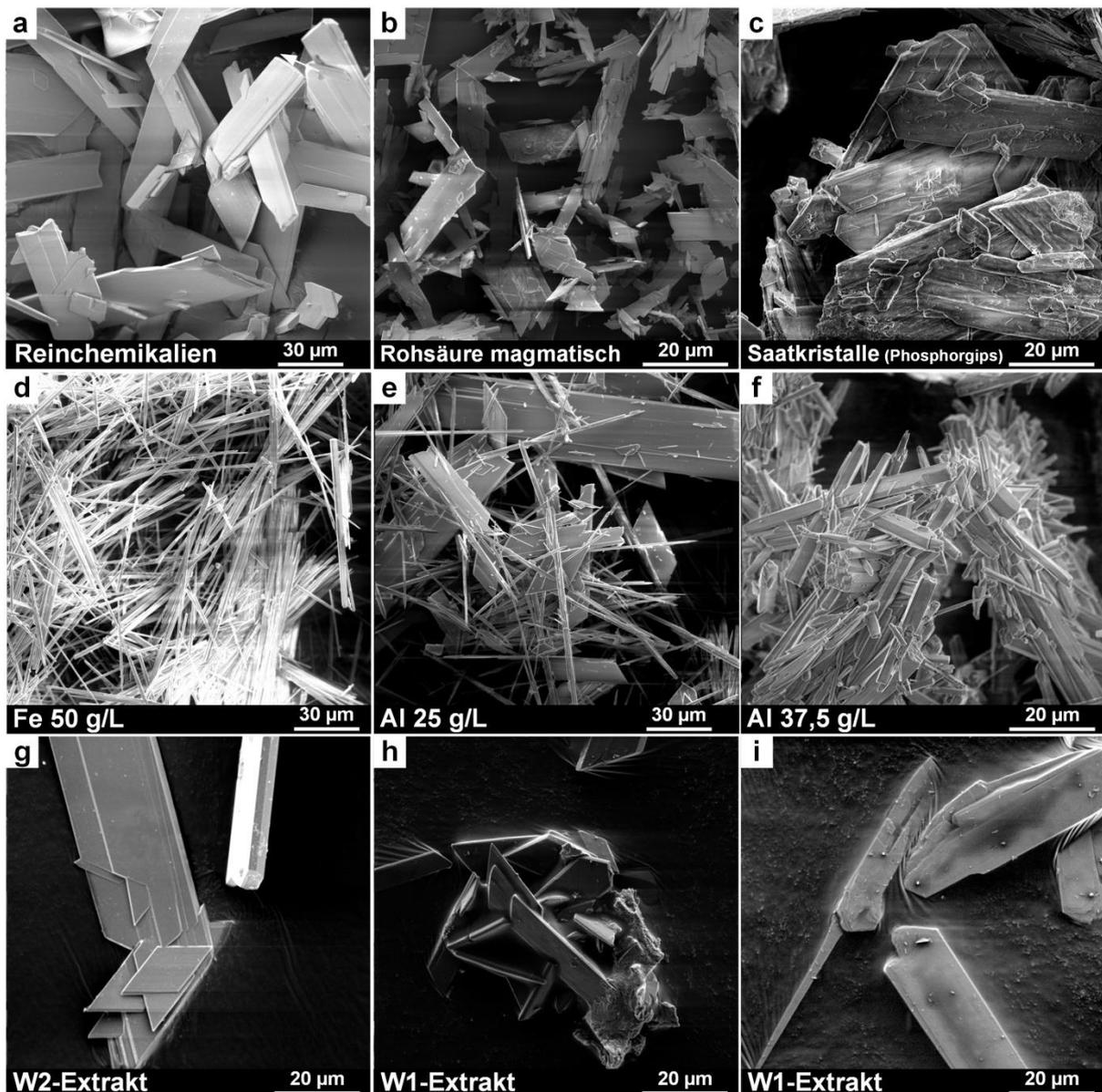


Abbildung 77 REM-Aufnahmen von Calciumsulfatkristallen, die in Phosphorsäuren mit unterschiedlichen Fremdstoffgehalten erzeugt wurden; eigene Darstellung

Folgende Aspekte in Abbildung 77 sind auffällig:

- Im Vergleich zu den Saatkristallen aus der industriellen Anlage (c) ist die Oberfläche der in den Versuchen erzeugten Kristalle wesentlich glatter (z. B. (a)).
- Bei Eisenkonzentration 50 g/L (d) und Aluminiumkonzentration 25 g/L (e) kommt es zur Bildung von Nadeln mit hohem Längen-Breiten-Verhältnis.
- Bei Aluminiumkonzentrationen ab 37,5 g/L (f) kommt es zur Bildung von Agglomeraten aus Nadeln, die ein geringeres Längen-Breitenverhältnis aufweisen als die Nadeln, die in stark eisenhaltigen Lösungen erzeugt wurden (z. B. 50 g/L Fe (d)).
- Die Kristalle, die in den Klärschlammascheextrakten erzeugt wurden (g, h), unterscheiden sich hinsichtlich Habitus nicht grundsätzlich von denen aus fremdstofffreier Lösung (a). Es dominiert die Plättchenform. In beiden Extrakten sind vereinzelt Nadeln bzw. längliche Kristalle erkennbar, die, was das Längen-Breiten-Verhältnis angeht, zwischen denen in 25 g/L (e) bzw. 37,5 g/L Aluminium (f) erzeugter Lösung liegen.

- Bei Kristallen aus dem W1-Extrakt sind vereinzelt Agglomerate zu erkennen, die teilweise von einem Überzug bedeckt sind (h). Zudem treten zum Teil starke Defekte in der Kristalloberfläche auf (i), was ein möglicher Hinweis auf eine Störung des Wachstumsprozesses durch Adsorption ist.

Die im Vergleich rauere Oberfläche der Saatkristalle industriellen Ursprungs könnte auf lokal höhere Übersättigungsgrade sowie Strömungsgeschwindigkeiten in der industriellen Anlage zurückzuführen sein, die zu einem weniger gleichmäßigen Wachstum oder mehr Kristalldefekten und -abrieb führen. Zu möglichen Ursachen der Habitusänderung bei hohen Eisen- und Aluminiumkonzentrationen wird auf die Diskussion in Abschnitt 5.3.2 verwiesen.

#### **4.5.3 Kristallgröße**

Da auch eine fremdstoffinduzierte Veränderung der Kristallgröße die Güte der Fest-Flüssig-Trennung potenziell beeinträchtigt, wurde dieser Aspekt ebenfalls untersucht. Es zeigt sich, dass zwar ein Fremdstoffeinfluss auf die Größenverteilung der Kristallisate messbar ist, die Größenunterschiede jedoch weniger deutlich ausfallen, als es Ergebnisse anderer Autoren erwarten lassen [51]. Für Kristallisat aus Lösungen mit hohen Aluminium- und Eisenkonzentrationen, das einen nadelförmigen Habitus aufweist, liegen keine Verteilungsdiagramme vor. Größenverteilungen von nadelförmigen Partikeln können mittels der verwendeten Laserdiffraktometrie nicht sinnvoll bestimmt werden.

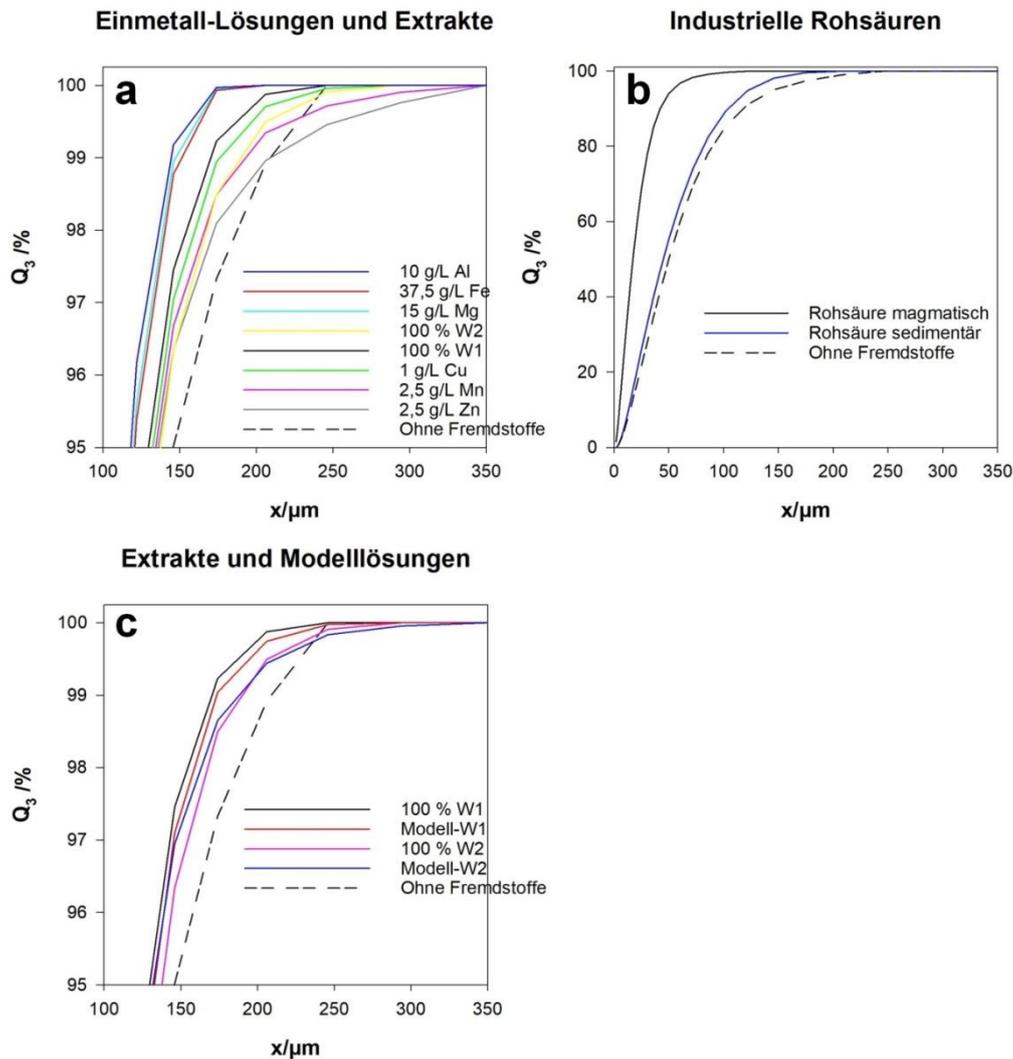


Abbildung 78 Summenverteilungskurven (a und c Ausschnitte) von Calciumsulfat, das in fremdstoffhaltiger und fremdstofffreier Phosphorsäure sowie industrieller Rohsäure erzeugt wurde,  $n=2$ ; eigene Darstellung

Abbildung 78 zeigt die Ausschnitte von Summenkurven verschiedener in fremdstoffhaltiger bzw. fremdstofffreier Lösung erzeugter Kristallisate. Dargestellt sind jeweils die Versuchsergebnisse der maximalkonzentrierten Mutterlaugen sowie der unverdünnten Ascheextrakte. Aufgrund der relativ geringen Unterschiede ist zur Verdeutlichung in Abbildung 78 a und c jeweils ein Diagrammausschnitt dargestellt.

Grundsätzlich zeigt sich, dass die Anwesenheit von Metallen in der Mutterlauge im Vergleich zur fremdstofffreien Lösung in einem Kristallisat mit höherem Feinanteil resultiert. Hierbei entfalten Aluminium, Eisen und Magnesium einen stärkeren Effekt als die anderen Metalle und Aschenextrakte, wobei anzumerken ist, dass diese drei Metalle auch in den höchsten Konzentrationen untersucht wurden. Zudem fällt auf, dass sich der Kurvenverlauf des in fremdstofffreier Lösung erzeugten Materials von denen der anderen unterscheidet, bzw. dass sich die Kurven schneiden. Dies kann so interpretiert werden, dass die in verunreinigten Lösungen erzeugten Kristalle sowohl einen höheren Fein- als auch einen höheren Grobanteil aufweisen. Der Grund für dieses Phänomen ist unklar und wurde nicht näher untersucht.

Im Gegensatz zu den Einzelmetallversuchen ist beim Kristallisat, das in der magmatischen Rohsäure erzeugt wurde, ein deutlicher Effekt auf die Kristallgrößenverteilung erkennbar (Abbildung 78 b). Hier könnte die teilweise Hemihydrat-Bildung als Folge des hohen Phosphorgehalts ursächlich sein (Abschnitt 4.5.1). Denkbar wäre auch, dass die im Schnitt geringere Partikelgröße auf die höhere Zäh-

flüssigkeit der Lösung bzw. deren verlangsamen den Effekt auf das Kristallwachstum zurückzuführen ist (Abbildung 73). Das in der sedimentären Säure erzeugte Material ist ebenfalls feiner als die Kristalle aus der reinen Lösung, jedoch weniger deutlich ausgeprägt.

Ein Vergleich der Wirkung der Aschenextrakte untereinander mit den korrespondierenden Modelllösungen (alle Elemente) in Abbildung 78 c ergibt, dass der W1-Extrakt eine stärkere Wirkung entfaltet als das W2-Pendant und dass die Modelllösungen in etwa dieselbe Wirkung haben wie die realen Extrakte.

Abbildung 79 zeigt zudem, dass in einer metallhaltigen Lösung eine Erhöhung der Fremdstoffkonzentration die Kristalle tendenziell verkleinert. Für Kupfer und Mangan ist dieser Zusammenhang jedoch nicht so eindeutig. Hier bildet sich jeweils das feinste Kristallinat nicht in den höchstkonzentrierten Lösungen. Der Grund hierfür ist unklar, Messungenauigkeiten erscheinen wahrscheinlich. Auch die Kristallinate, die in den verschiedenen stark verdünnten Ascheextrakten erzeugt wurden, zeigen zum Teil widersprüchliche Ergebnisse (nicht dargestellt).

Eine Ausnahme bildet Eisen, das in Konzentration 1 g/L zu einem größeren Kristallinat führt. Dies steht im Einklang mit Ergebnissen anderer Autoren, die eine Verbesserung der Filtrationseigenschaften bei geringen Eisenkonzentrationen feststellen (Abschnitt 2.1.4.1).

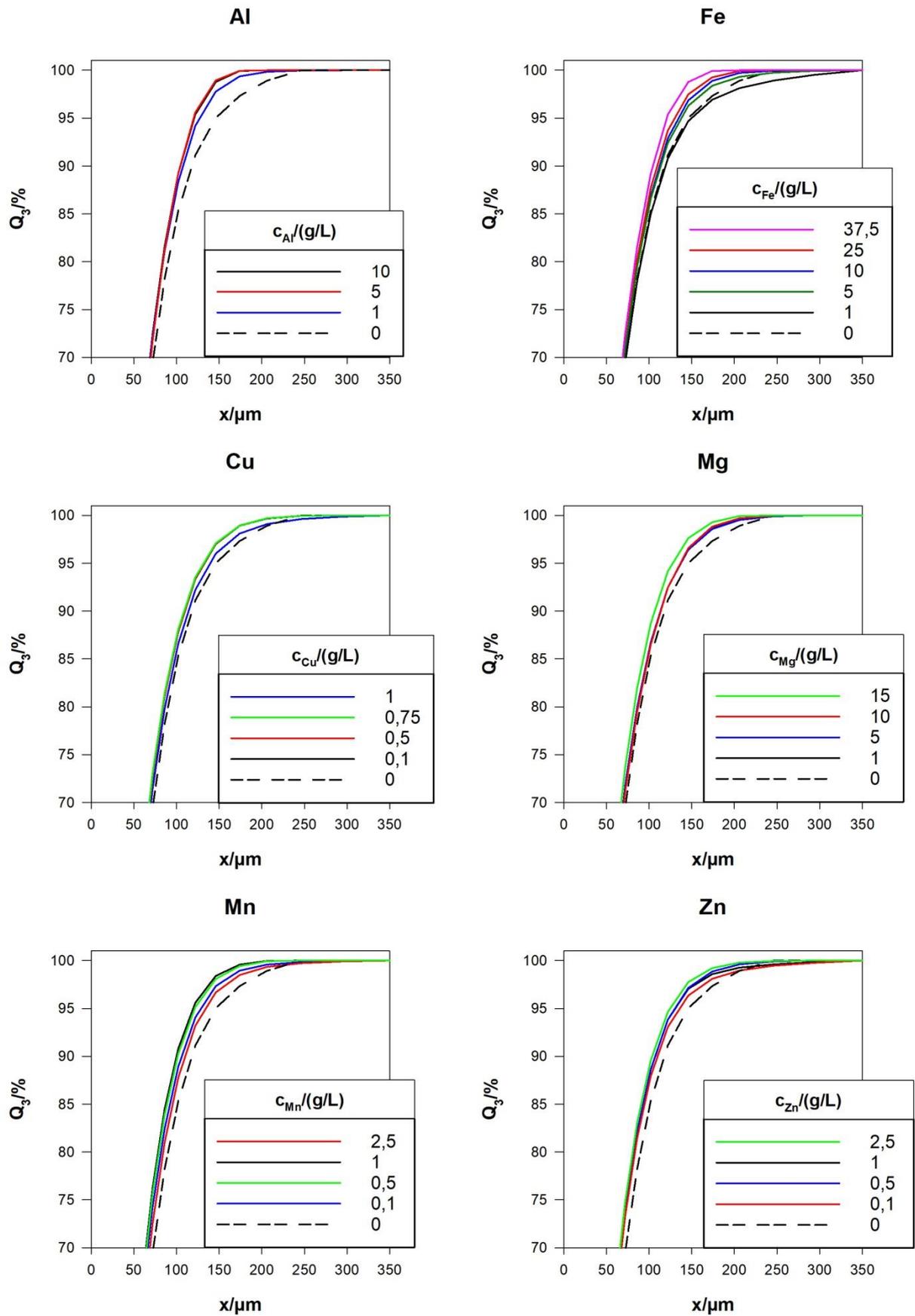


Abbildung 79 Ausschnitte der Summenkurvendigramme der Kristallite aus den verschiedenen Einzelmetallversuchen,  $n=2$ ; eigene Darstellung

#### 4.5.4 Übersättigung und Wachstumsrate

Für ein Verständnis der Wirkmechanismen der verschiedenen Metalle auf den Prozess der Calciumsulfatkristallisation ist eine gemeinsame Betrachtung von konzentrationsabhängiger Veränderung von Wachstumsrate und Übersättigungsgrad aufschlussreich, die nachfolgend für die Experimente in Einzelmetalllösungen, realen Klärschlammascheextrakten sowie den industriellen Rohsäuren dargestellt wird.

##### 4.5.4.1 Einzelmetalle

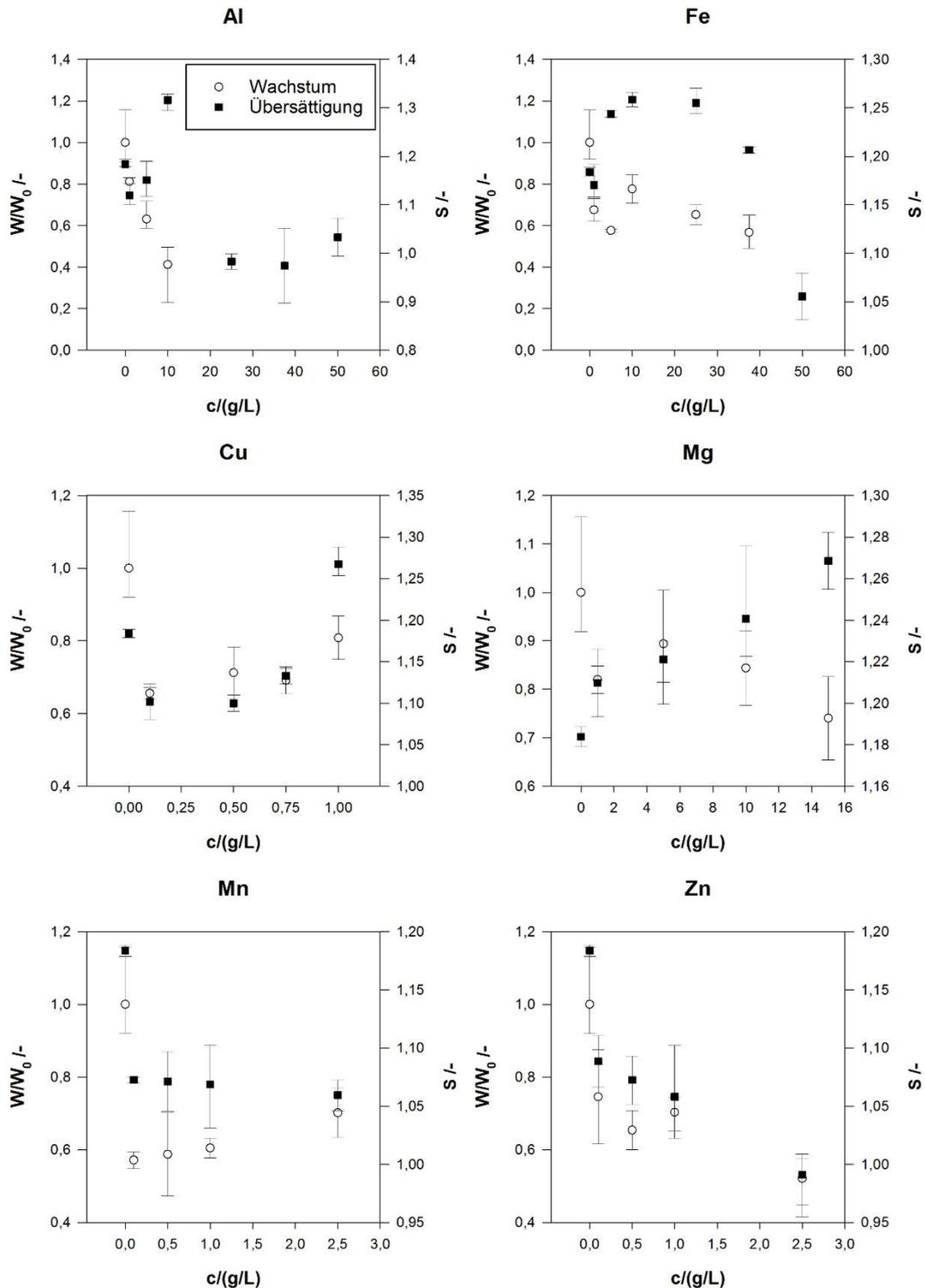


Abbildung 80 Wirkung verschiedener Metallkonzentrationen auf die Calciumsulfat-Wachstumsrate und den Übersättigungsgrad zu Versuchsende,  $n=3$ ; eigene Darstellung

Es ist anzumerken, dass mit der verwendeten Methode zur Quantifizierung des Kristallwachstums (Abschnitt 3.3.8) für hohe Aluminium und Eisenkonzentrationen ( $> 10 \text{ g/L Al}$ ,  $50 \text{ g/L Fe}$ ) keine Wachstumsraten ermittelt werden konnten. Die Methode setzt einen gleichbleibenden Kristallhabitus voraus [45], durch die Konzentrationserhöhung kam es jedoch zu einer Änderung der Form von plättchen- zu nadelförmig (Abschnitt 4.5.2).

Abbildung 80 zeigt, gegliedert nach Metallen, die Veränderung der Wachstumsrate während des Versuchs und den Übersättigungsgrad zu Versuchsende in Abhängigkeit der Konzentration. Es wird deutlich, dass unabhängig von Metallart und Lösungskonzentration die Wachstumsrate im Vergleich zum fremdstofffreien System sinkt. Zumindest teilweise lässt sich dies mit dem thermodynamischen Effekt erklären (Abschnitt 2.1.3.4). Die in allen Versuchsreihen gleiche Zudosierungsrate der Reaktanden bewirkt, dass pro Zeiteinheit dieselbe Anzahl an Wachstumseinheiten in das System eingebracht wird. In Verbindung mit der metallbedingt erhöhten Calciumsulfatlöslichkeit der Phosphorsäure (Abschnitt 4.4.1) resultiert dies in entsprechend niedrigeren Übersättigungsgraden, was die Wachstumsrate reduziert.

Für Aluminium sinkt die Wachstumsrate mit steigender Metallkonzentration deutlich. Die Übersättigung weist ein anderes Verhalten auf. Sie nimmt zuerst ab, steigt dann bei einer Konzentration von  $10 \text{ g/L}$  stark an, um danach wieder deutlich abzufallen. Ein mögliche Interpretation für das mit einer Versuchswiederholung abgesicherte Phänomen ist, dass bei niedrigen Aluminiumkonzentrationen der thermodynamische Effekt überwiegt, bei  $10 \text{ g/L Al}$  aber so viele Wachstumsplätze adsorptiv blockiert werden, dass das Kristallwachstum auch stark durch den kinetischen Effekt behindert wird, was bei stetiger Reaktandenzuführung zu einer Erhöhung der Wachstumseinheiten in Lösung bzw. Übersättigung führt. Der steile Abfall der Übersättigung zwischen  $10 \text{ g/L}$  und  $25 \text{ g/L}$  könnte mit der Änderung des Kristallhabitus von plättchen- zu nadelförmig erklärt werden (Abschnitt 4.5.2). Da die längliche Kristallform eine wesentlich größere spezifische Oberfläche als die der Plättchenform aufweist, stehen durch die Änderung der Kristallform mehr Wachstumsplätze für die Reduzierung der Übersättigung zur Verfügung. Es erhöht sich zwar auch die Zahl der Aluminiumionen, aber nicht in demselben Ausmaß wie sich die Kristalloberfläche vergrößert, die für Wachstumsprozesse zur Verfügung steht.

Auch bei Eisen sinkt die Wachstumsrate mit zunehmender Metallkonzentration. Bei einem Fremdstoffgehalt von  $1 \text{ g/L}$  scheint vor allem die Erhöhung der Calciumsulfatlöslichkeit ursächlich zu sein, steigt die Eisenkonzentration weiter, steigt die Übersättigung bei leicht sinkender Wachstumsrate. Dies kann analog zur Wirkung von Aluminium auf eine vermehrte Blockade von Wachstumsplätzen durch Oberflächenadsorption zurückgeführt werden. Der deutliche Abfall der Übersättigung zwischen  $37,5 \text{ g/L}$  und  $50 \text{ g/L}$  kann wieder wie beim Aluminiumversuch mit einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche aufgrund einer Habitusänderung begründet werden.

Die untersuchten Konzentrationen der Metalle Kupfer, Zink und Mangan in den Versuchen sind mit maximal  $2,5 \text{ g/L}$  deutlich niedriger als die von Aluminium und Eisen. Die relativ gut korrelierenden Verläufe von Übersättigungs- und Wachstumswerten legen nahe, dass in erster Linie der thermodynamische Effekt die Wachstumsrate beeinflusst. Eine besonders deutliche Korrelation zwischen Wachstum und Übersättigung zeigt sich bei Kupfer. Dies lässt im Umkehrschluss die Vermutung zu, dass unter Versuchsbedingungen der kinetische Effekt bei den drei Metallen eher schwach ausgeprägt ist

Für Magnesium ist zu beobachten, dass die Wachstumsrate mit steigender Konzentration abnimmt, die Übersättigung dagegen ansteigt. Dies könnte wie im Fall hoher Aluminium- und Eisenkonzentrationen auf eine Adsorption der Magnesiumionen auf die Kristalloberfläche zurückzuführen sein. Da Magnesium aber auch die Viskosität der Versuchslösung vergleichsweise deutlich erhöht (Abbildung 73 rechts) ist ebenso denkbar, dass die Hemmung des diffusiven Stofftransports zur Verringerung der

Wachstumsgeschwindigkeit führt und der damit einhergehende verminderte Verbrauch an Wachstumseinheiten bei weiterhin konstanter Zudosierung den Übersättigungsgrad erhöht.

#### 4.5.4.2 Klärschlammaschenextrakte

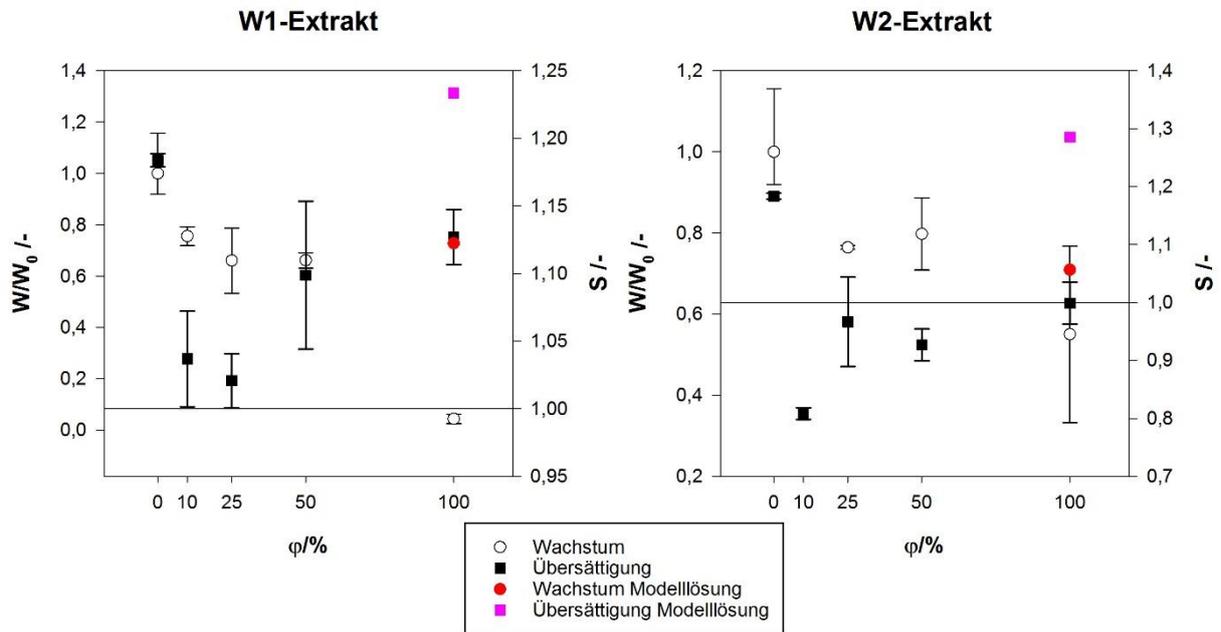


Abbildung 81 Wirkung der Klärschlammaschenextrakte auf Calciumsulfatwachstum und Übersättigung, n=3; eigene Darstellung

Bei den Kristallisationsversuchen in den Klärschlammascheextrakten traten bei der Ermittlung der Wachstumsraten und Übersättigungsgrade Probleme auf. Zum einen erwies sich die Methode zur Wachstumsratenmessung vor allem in den unverdünnten Extrakten als nicht optimal. Da sich der mittlere Partikeldurchmesser im Zeitverlauf vermutlich aufgrund einer ausgeprägten Störung des Kristallisationsvorgangs kaum änderte, ergab sich zum Teil eine theoretisch Wachstumsrate nahe 0, was das Reaktionsgeschehen nicht korrekt abbildet, da eine Feststoffbildung zu beobachten war. Zum anderen traten auch Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Übersättigungsgrades zu Versuchsende auf. So ergaben sich beim W2-Extrakt der aluminiumreichen Asche rechnerisch untersättigte Zustände (Übersättigungen kleiner 1). Der Fehler ist vermutlich auf eine Veränderung der Calciumsulfatlöslichkeit der Extrakte während deren Lagerung zurückzuführen. Die Kristallisationsversuche wurden kurz nach der Herstellung der Extrakte durchgeführt, dagegen lag zwischen Extrakterstellung und den Löslichkeitsmessungen ein Zeitraum von ca. 4 Wochen. Während der Lagerung der beiden Extrakte kam es neben dem Auftreten von kolloidalem Feststoff zur Bildung von Niederschlägen (Abschnitt 3.1.5), in denen mittels Röntgenbeugungsanalysen neben amorphen Anteilen Calciumsulfat-Dihydrat und Hemihydrat nachgewiesen werden konnte (Ergebnisse nicht dargestellt). Das Ausfallen von Feststoff aus der Lösung kann deren Calciumsulfatlöslichkeit erhöhen, die zur Ermittlung der Übersättigungen verwendeten Gleichgewichtskonzentrationen waren demnach vermutlich höher als die während der Kristallisationsversuche vorherrschenden, was rechnerische Untersättigungen erklären kann.

Trotz der dargestellten Probleme bei der Versuchsauswertung lassen die Ergebnisse Aussagen zur prinzipiellen Wirkung der Extrakte auf die Übersättigung zu. Der Vergleich der Verläufe der Löslichkeitskurven (Abbildung 71) mit denen der Übersättigungen (Abbildung 81) zeigt, dass diese entgegengesetzt verlaufen. Dies legt nahe, dass wie bei den Einzelmetall-Versuchen auch bei den Klärschlammascheextrakten maßgeblich thermodynamische Effekte den Grad der Übersättigung be-

stimmen. Es kommt aber wahrscheinlich auch durch Adsorption von Fremdstoffen an die Kristalloberfläche zur Beeinträchtigung der Kristallisation, wie deutlich erkennbare Defekte an den Kristallen aus dem W1-Extrakt zeigen (Abbildung 77 i).

Ein Vergleich der in den Modelllösungen (alle Elemente) ermittelten Werte zu Wachstum und Übersättigung mit den Parametern, welche in den Originalextrakten gemessen wurden ergibt ein unterschiedliches Verhalten (Abbildung 81). Für beide Extrakte liegen jeweils beide Werte der synthetischen Lösungen wesentlich höher. Da die Modelllösungen höhere Calciumsulfatlöslichkeiten aufweisen als ihre realen Vorbilder (Abbildung 72) wäre eigentlich eine niedrigere Übersättigung zu erwarten gewesen. Eine Erklärung für die Diskrepanzen ist nicht ersichtlich.

#### 4.5.4.3 Industrielle Rohsäuren

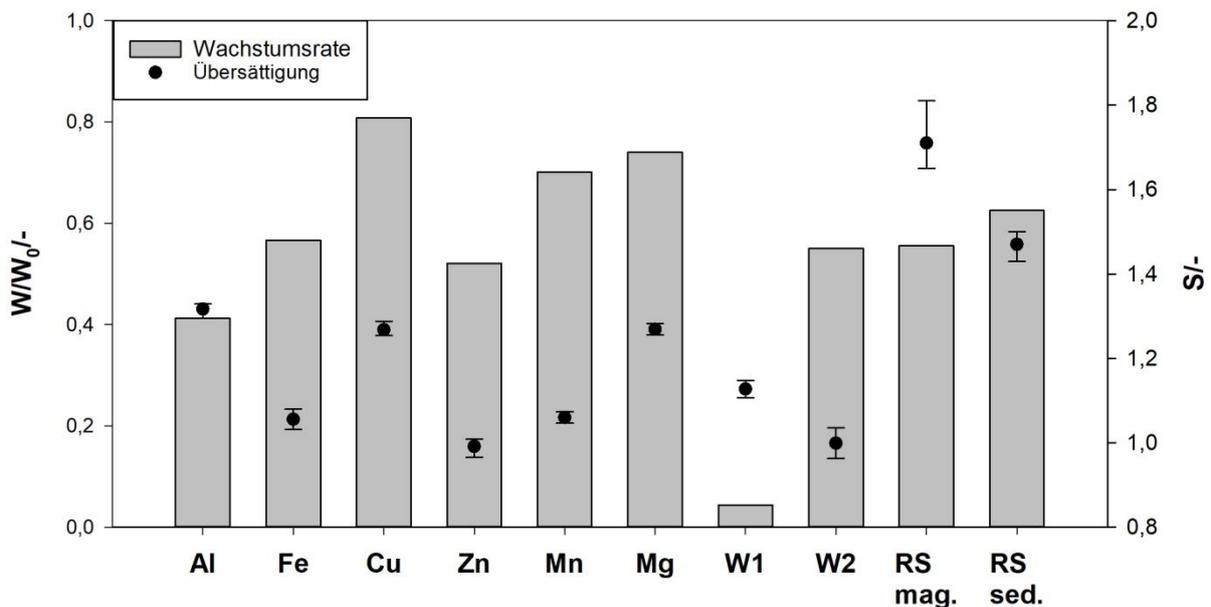


Abbildung 82 Übersättigung zu Versuchsende sowie zugehörige normierte Wachstumsrate für Einzelmetallversuche jeweils in Maximalkonzentration, W1- bzw. W2-Klärslammaschenextrakte sowie industrielle Rohsäuren (RS mag.=Rohsäure magmatisch, RS sed.=Rohsäure sedimentär), n=3; eigene Darstellung

Abbildung 82 zeigt im Überblick die in dieser Arbeit im Rahmen von Kristallisationsexperimenten in fremdstoffhaltigen Lösungen (Einzelmetalllösung, Ascheextrakt, industrielle Rohsäure) ermittelten Übersättigungen und Wachstumsraten. Bei den Einzelmetalllösungen sind die in den jeweils höchstkonzentrierten Ansätzen ermittelten Ergebnisse dargestellt (Konzentrationen siehe Tabelle 16). Die für die realen Klärslammaschenextrakte dargestellten Werte wurden in Experimenten ermittelt, bei denen unverdünnte Ascheextrakte zum Einsatz kamen.

Für die beiden untersuchten industriellen Rohsäuren RS mag. und RS sed. fällt auf, dass die Übersättigungsgrade deutlich höher sind als in den Einzelelementlösungen, Ascheextrakten oder deren Modelllösungen (letztere nicht dargestellt). Bei der magmatischen Säure wäre denkbar, dass dies eine Folge der phosphorkonzentrationsbedingt hohen Viskosität ist (Abbildung 73). Alleinige Ursache für einen hohen Übersättigungsgrad kann die ausgeprägte Zähflüssigkeit der Industriesäure jedoch nicht sein. Das zeigt ein Vergleich der Übersättigungsgrade von magmatischer Rohsäure und der 15 g/L-Magnesiumlösung. Obwohl die Viskosität der beiden Lösungen in etwa gleich ist (Abbildung 73), ist der in der magnesiumhaltigen Rohsäure ermittelte Übersättigungsgrad deutlich niedriger als der der magmatischen Rohsäure. Zudem ist auch bei der sedimentären Rohsäure der Übersättigungsgrad

außergewöhnlich hoch, hier ist die Viskosität aber nur minimal höher als die der fremdstofffreien Lösung (Abbildung 73).

Auch eine geringe Calciumsulfatlöslichkeit der Lösung scheidet als Ursache für die hohen gemessenen Übersättigungsgrade aus. Es ist vielmehr so, dass die Löslichkeit in der sedimentären Säure relativ hoch ist (Abbildung 72). Demnach wäre aufgrund der konstanten Dosierate der Reaktanden mit einem im Vergleich zum Reinstoffversuch niedrigeren Übersättigungsgrad zu rechnen. Wenn Viskosität und Calciumsulfatlöslichkeit als Ursache für die hohen Übersättigungsgrade ausscheiden, ist der hohe gemessene Übersättigungswert vermutlich auf einen starken kinetischen Effekt der Verunreinigungen in den Rohphosphorsäuren industriellen Ursprungs zurückzuführen.

Welche Komponenten in den Rohsäuren einen inhibierenden Effekt auf das Wachstum ausüben ist unklar. Denkbar wäre, dass er auf die relativ hohen Fluorgehalte der Industrieproben zurückzuführen ist. Das Element, das in Klärschlammaschen praktisch nicht vorkommt, kann vor allem in Kombination mit Aluminium einen deutlichen Effekt auf die Calciumsulfatkristallisation ausüben [54, 58, 60].

## **4.6 Filtrationseigenschaften**

In den Versuchen zur Fest-Flüssig-Trennung von Calciumsulfat und Phosphorsäure zeigte sich, dass eine mögliche Mitverwertung von Klärschlammasche bei der Phosphorsäureherstellung drei Aspekte mit sich bringt, welche die Calciumsulfat-Filtration potenziell beeinflussen können:

- 1) Veränderung der Kristalleigenschaften (Korngrößenverteilung bzw. Habitus)
- 2) Verbleib des säureunlöslichen Ascherückstands in der Phosphorsäure-Gips-Slurry
- 3) Bildung eines kolloidalen Feststoffs in der Phosphorsäure-Gips-Slurry

Die Aspekte wurden getrennt voneinander untersucht. Die Ergebnisse sind nachfolgend dargestellt.

### **4.6.1 Auswirkungen der Kristalleigenschaften**

#### **4.6.1.1 Einzelmetalle**

Für die Einzelmetall-Versuche mit Kupfer, Zink, Mangan und Magnesium ergaben sich keine messbaren Veränderung der Filtrationseigenschaften, was im Einklang steht mit dem Fehlen von Morphologieeffekten und der nur geringfügigen Veränderung der Partikelgrößenverteilung im Vergleich zur fremdstofffreien Lösung (Abbildung 79). Für Aluminium und Eisen waren dagegen Effekte auf den Filterkuchenwiderstand messbar, vor allem bei Fremdstoffkonzentrationen ab 25 g/L (Abbildung 83). Die Auswirkungen der beiden Metalle unterscheiden sich voneinander.

Eisen zeigt bis 37,5 g/L bei hoher Streuung der Messwerte eine leichte Zunahme des normierten Filterkuchenwiderstands, eine weitere Erhöhung auf 50 g/L steigert den Widerstandswert sprunghaft auf etwa 300 % des Ausgangsniveaus. Für Aluminium ist bis 25 g/L eine lineare Zunahme des Filterkuchenwiderstandes auf etwa das Doppelte des Ausgangswertes zu verzeichnen. Eine weitere Konzentrationserhöhung führt zu einem starken Abfall auf einen Wert deutlich unter Ausgangsniveau, gefolgt von einem erneut starken Anstieg für 50 g/L Al.

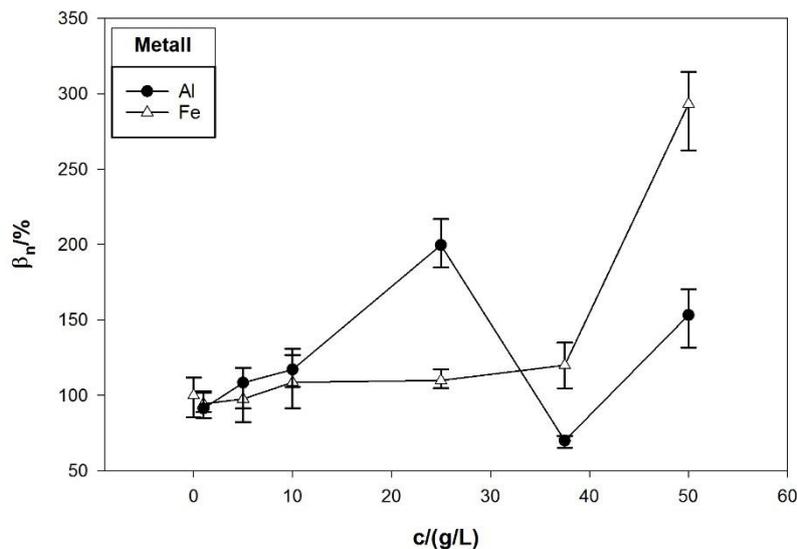


Abbildung 83 Auswirkung der Metallkonzentration auf normierten Filterkuchenwiderstand der in aluminium- und eisenhaltigen Phosphorsäuren erzeugten Calciumsulfatkristalle, 100 % = Reinechemikalien,  $n=6$ ; eigene Darstellung

Die zum Teil sprunghafte Veränderung der Filtrationseigenschaften bei den Aluminium- und Eisenversuchen ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf die Änderung des Kristallhabitus zurückzuführen. Für beide Metalle werden die jeweils höchsten Filterkuchenwiderstände an Proben gemessen, die zu einem wesentlichen Teil (Aluminium) bzw. ausschließlich (Eisen) aus langen Nadeln bestehen (Abbildung 77). Auch die deutliche Verbesserung der Entwässerungseigenschaften zwischen 25 g/L Al und 37,5 g/L Al geht mit einer deutlichen Änderung des Kristallhabitus einher von teilweise nadelförmig zu Agglomeraten aus kurzen Nadeln.

In der Phosphorsäureindustrie gilt nadelförmiger Gips als schlecht filtrierbar, da er beim Durchströmen des Filterkuchens einen höheren Widerstand verursacht als plättchenförmige Kristalle [27]. Mit der Habitusänderung zur Nadelform ist auch eine deutlich erkennbare Volumenzunahme des Filterkuchens verbunden, wie in Abbildung 84 am Beispiel von Eisen erkennbar ist.

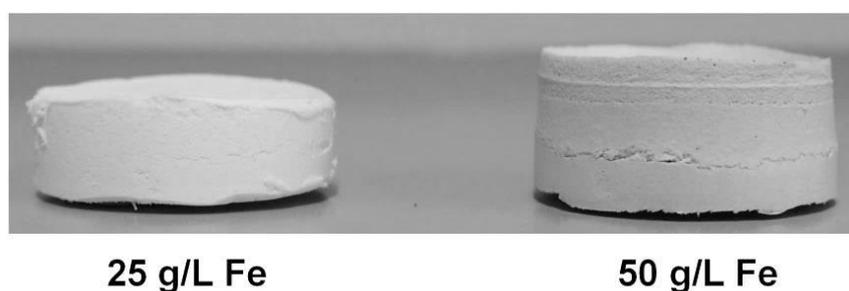


Abbildung 84 Unterschiedliche Filterkuchenvolumina von Calciumsulfatkristallen, die in Phosphorsäure mit Eisenkonzentrationen von 25 g/L bzw. 50 g/L erzeugt wurden. Die Probenmasse ist in beiden Fällen etwa gleich, die dunklere Färbung der 50 g/L-Probe rührt aus der Farbe des  $\text{FeCl}_3$  her, das zum Einstellen der Eisenkonzentration verwendet wurde; eigene Darstellung

Zusammenfassend zeigt sich bei den Auswirkungen der Einzelmetalle auf die Filtrationseigenschaften, dass im untersuchten Konzentrationsbereich nur Aluminium und Eisen einen Effekt entfalten. Der Veränderung des Filterkuchenwiderstands aufgrund der Änderung der Kristallgrößenverteilung fällt dabei wesentlich geringer aus als die durch Habitusänderung verursachte.

#### 4.6.1.2 Klärschlammascheextrakt

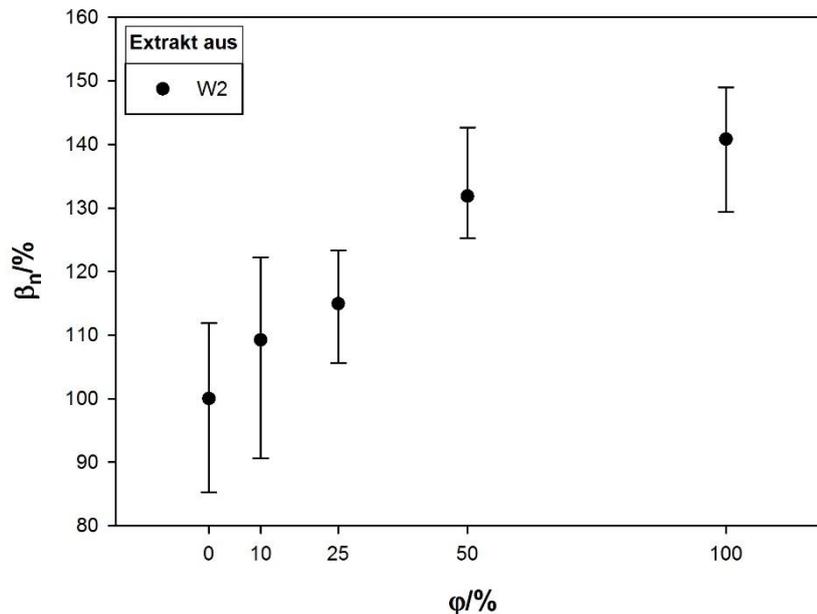


Abbildung 85 Auswirkungen des Volumenanteils des W2-Klärschlammascheextrakts auf den normierten Filterkuchenwiderstand des entstandenen Kristallisats,  $n=6$ ; eigene Darstellung

Bei den Experimenten zur Wirkung der Klärschlammascheextrakte auf die Filtrationseigenschaften des resultierenden Kristallisats, konnte nur die Versuchsreihe des W2-Extrakts ausgewertet werden. Während der Filtrationsversuche mit Material aus dem W1-Extrakt stellte sich heraus, dass der Filterkuchenwiderstand zwischen der 50 %-Verdünnung und der unverdünnten Probe extrem anstieg (nicht dargestellt). Weitergehende Untersuchungen ergaben, dass die massive Zunahme nicht auf die veränderten Eigenschaften des Partikelkollektivs zurückzuführen waren, sondern, dass vermutlich die Bildung eines kolloidalen Feststoffs in den Extrakten ursächlich war. Es erscheint wahrscheinlich, dass die feinen Partikel die Zwickel zwischen den Gipskristallen im Kuchen ausfüllten und so dessen Durchlässigkeit stark herabsetzten, was die Filterkuchenwiderstandserhöhung erklären kann.

Da es Ziel der Versuchsreihe war, den Einfluss der durch den Fremdstoffgehalt der Extrakte veränderten Calciumsulfat-Partikeleigenschaften auf die Entwässerbarkeit zu untersuchen, wurde angestrebt, vor Durchführung der W2-Extrakt-Kristallisationsversuche den kolloidalen Feststoff mittels Zentrifugieren ( $4000 \text{ min}^{-1}$ , 10 min) abzutrennen, um so den Einfluss auf die Filtrationseigenschaften zu eliminieren. Eine Wiederholung der W1-Extrakt-Versuche mit vorgeschalteter Feststoffabtrennung war nicht möglich, da keine Probe mehr vorhanden war.

Die Zusammensetzung des feinverteilten Feststoffs wurde näher untersucht (Ergebnisse in Abschnitt 4.6.3).

Abbildung 85 zeigt den Einfluss des W2-Extrakt-Volumenanteils auf den normierten Filterkuchenwiderstand des Kristallisats. Bei relativ starker Streuung der Messwerte ist ein positiver Zusammenhang zwischen Extraktvolumenanteil und Filterkuchenwiderstand erkennbar. Mit einer durchschnittlichen Widerstandserhöhung von ca. 40 % gegenüber der fremdstofffreien Lösung zeigt der unverdünnte W2-Extrakt eine Verschlechterung der Filtrationseigenschaften, die ausgeprägter ist als die der Einzelmetallversuche ohne Habitusänderung des Kristallisats (z. B. 10 g/L Al, 37,5 g/L Fe), die aber deutlich geringer ausfällt als die Filterkuchenwiderstandserhöhung, die bei nadelförmigen Kristallen beobachtet werden kann (vgl. Abbildung 83).

Auch die in den Ascheextrakt-Modelllösungen (alle Elemente) erzeugten Kristallisate wurden auf ihre Filtrationseigenschaften untersucht. Hier zeigte sich wie auch schon für die Einzelmetallösungen Kupfer, Zink, Mangan und Magnesium kein wesentlicher Unterschied zur fremdstofffreien Lösung (nicht dargestellt).

Als Ursache für die deutliche Verschlechterung der Entwässerbarkeit des Kristallisats aus dem W2-Extrakt kann eine Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu kleineren Durchmesser ausgeschlossen werden, wie die Größenverteilungsdiagramme in Abbildung 79 zeigen. Das W2-Modelllösungskristallisat weist praktisch die gleichen Partikeleigenschaften auf wie das im realen Vorbild erzeugte Material, der Filterkuchenwiderstand des in der synthetischen Lösung erzeugten Materials unterscheidet sich jedoch nicht signifikant von dem aus fremdstofffreier Lösung. Auch die höhere Viskosität des Aschenextrakts kann nicht die Ursache für die deutlich veränderten Filtrationseigenschaften sein, da sie sich nur minimal von der fremdstofffreien Lösung unterscheidet (Abbildung 73) und zudem bei der Berechnung des Filterkuchenwiderstands berücksichtigt wird. Die wahrscheinlichste Erklärung für die Erhöhung des Filterkuchenwiderstands des W2-Extrakt-Kristallisat ist daher, dass trotz vorgeschalteter Zentrifugation kolloidaler Feststoff in der Lösung verblieben ist, der die Durchlässigkeit des Filterkuchens herabsetzt.

#### 4.6.1.3 Industrielle Rohsäuren

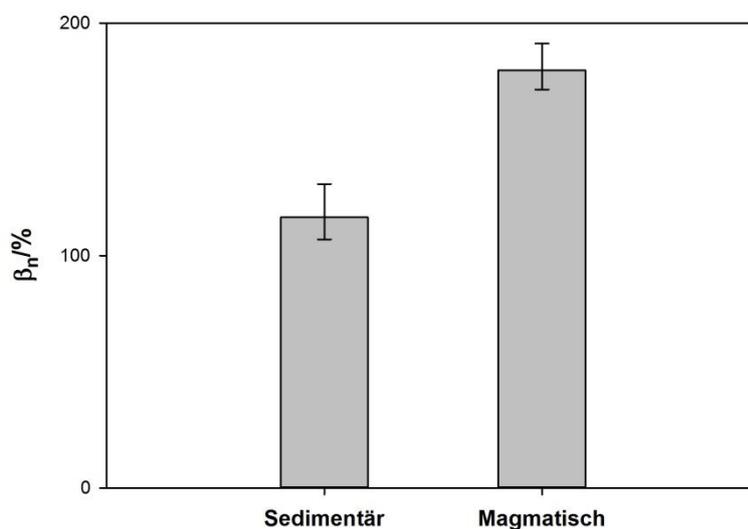


Abbildung 86 Vergleich der normierten Filterkuchenwiderstände von Calciumsulfat, das in „Rohsäure sedimentär“ und „Rohsäure magmatisch“ erzeugt wurde. 100 % = Reinchemikalien, n=6; eigene Darstellung

Abbildung 86 zeigt eine Gegenüberstellung der normierten Filterkuchenwiderstände der Calciumsulfat-Proben, die in den beiden industriellen Rohsäuren erzeugt wurden. Es wird deutlich, dass das in der sedimentären Phosphorsäure entstandene Kristallisat einen deutlich geringeren Filterkuchenwiderstand aufweist als das Pendant aus der magmatischen Produktprobe. Letztgenannter Wert liegt rund 70 % über dem Vergleichswert der fremdstofffreien Lösung. Ursächlich für die schlechtere Entwässerbarkeit ist vermutlich die deutlich kleinere mittlere Partikelgröße der Kristalle aus der magmatischen Säure (Abbildung 78b) sowie das gleichzeitige Vorliegen von Hemihydrat und Dihydrat (Tabelle 28). Aus der Phosphorsäureherstellung ist bekannt, dass Mischungen aus Dihydrat und Hemihydrat ungünstige Filtrationseigenschaften aufweisen (Abschnitt 2.2.7). In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass ein Vergleich von REM-Aufnahmen der Rohsäuren-Kristallisate, bis auf das Auftreten vereinzelter Nadeln im magmatischen Material, keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich des Kristallhabitus ergab.

#### 4.6.2 Verbleib des säureunlöslichen Rückstands

Erfolgt bei der Mitverwertung eine Beimischung der Klärschlammasche zum Rohphosphat, muss im Filtrationsschritt eine Mischung aus Phosphorgips und säureunlöslichem Ascherückstand abgetrennt werden. Da sich die Partikeleigenschaften von Extraktionsrückständen und Gips unterscheiden, sind hier negative Auswirkungen auf die Filtrationseigenschaften denkbar.

Abbildung 87 links zeigt die Filterkuchenwiderstandsänderung von industriellem Phosphorgips in Abhängigkeit von der Beimischungsquote von Extraktionsrückständen verschiedener Klärschlammaschen. Ebenfalls aufgetragen (obere X-Achse) ist der jeweils korrespondierende massenbezogene Beimischungsanteil von Klärschlammasche zum Rohphosphat. Letztgenannter Wert wurde auf Basis von Faustzahlen grob geschätzt und wird wesentlich durch das Calcium-Phosphor-Verhältnis des Rohphosphats und den Massenanteil säureunlöslicher Aschenbestandteile beeinflusst. In Abbildung 87 zeigt sich, dass schon ein Massenanteil von 5 % Rückstand im Filterkuchen den Widerstandswert um 20 % bis 50 % steigert. Auffällig ist, dass im Vergleich mit den anderen Ascheresten der W2-Extraktionsrückstand eine besonders starke Wirkung entfaltet.

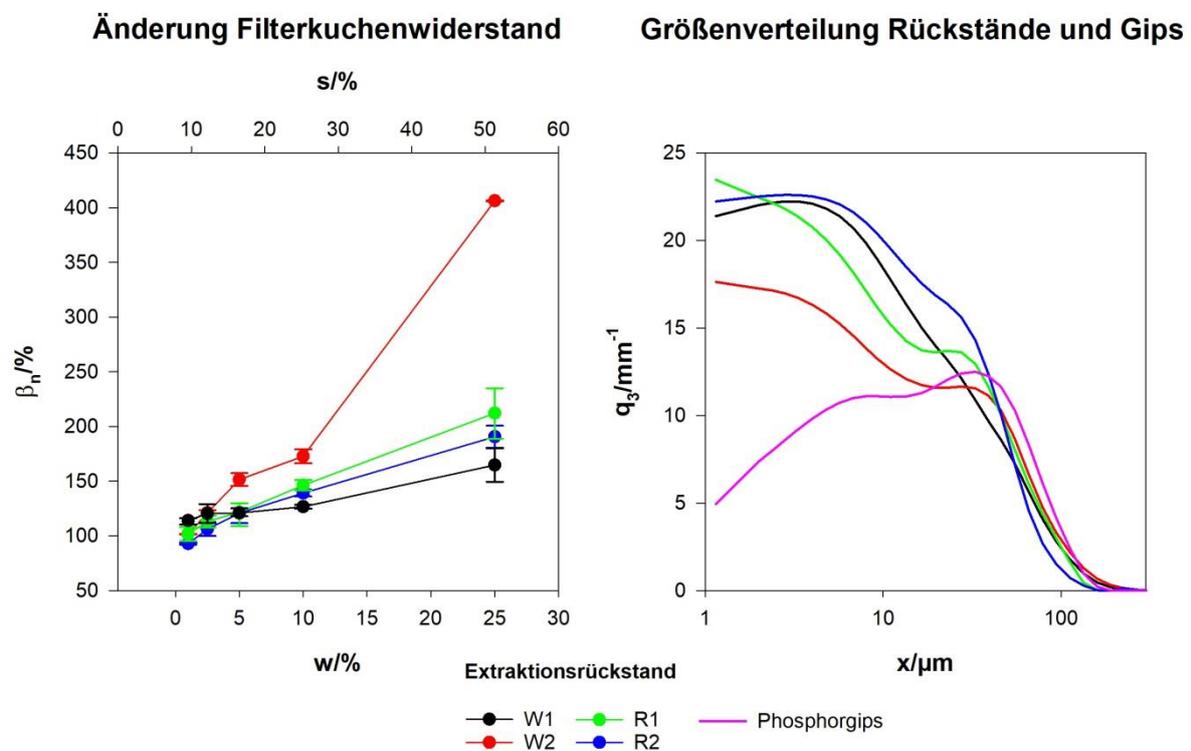


Abbildung 87 Links: Auswirkung der Beimischung von säureunlöslichem Extraktionsrückstand zu Phosphorgips auf den normierten Filterkuchenwiderstand,  $n=3$ ; obere X-Achse gibt den entsprechenden ungefähren Massenanteil der Klärschlammasche am Rohstoffgemisch an, rechts: Partikelgrößenverteilung ( $n=2$ ) Extraktionsrückstände und Phosphorgips, Herstellungsbedingungen der Extraktionsrückstände: 45 min, 75 °C, 30 %, 0,01 g/mL; eigene Darstellung

Die Korngrößenverteilungen des industriellen Phosphorgipses und der Extraktionsrückstände erklären, warum die Beimischung unlöslicher Aschenbestandteile den Filterkuchenwiderstand erhöht (Abbildung 87 rechts). Im Vergleich zu den Calciumsulfatkristallen weisen die Rückstände einen wesentlich höheren Feinkornanteil auf und ihre Verteilung ist breiter. Beides sind Faktoren, die sich tendenziell negativ auf die Filtrationseigenschaften von Feststoffen auswirken [252]. Die Verteilungskurve des Calciumsulfats zeigt zudem im Gegensatz zu den Ascheresten ein klares lokales Maximum.

Der Grund für den im Vergleich mit den anderen Ascheresten stärkeren Einfluss des W2-Rückstands ist aus den Verteilungsdiagrammen nicht sofort ersichtlich. Ein Vergleich der verschiedenen Kurven-

verläufe ergibt, dass der W2-Ascherest einen geringeren Feinanteil aufweist, dafür aber relativ viele Größenklassen mit etwa gleichem Anteil vertreten sind. Dass die Partikelgrößenverteilung des W2-Rückstands die im Vergleich breiteste ist, lässt sich auch quantitativ anhand der Differenz der jeweiligen Verteilungskennwerte 90 %-Perzentil und 10 %-Perzentil zeigen (Tabelle 29). Da auch die REM-Aufnahmen der verschiedenen Rückstände keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich Partikelform ergaben (nicht dargestellt), erscheint es wahrscheinlich, dass die breitere Größenverteilung ursächlich ist für die stärkeren Auswirkungen bei den Filtrationseigenschaften.

Der Zusammenhang zwischen Partikeleigenschaften eines Partikelkollektivs und seinen Filtrationseigenschaften ist komplex und wird von mehreren Faktoren beeinflusst. Dass hier nicht die Verteilungsbreite allein ausschlaggebend ist, sondern auch der Feinanteil eine wichtige Rolle spielt, zeigen die in Tabelle 29 angegebenen Kennwerte. Die Verteilungsbreite des R2-Rückstands ist deutlich geringer als die des Phosphorgipses, trotzdem bewirkt eine Beimischung von R2-Resten zum Gips einen Anstieg des Filterkuchenwiderstands.

Tabelle 29 Differenz aus den Kenngrößen der Verteilung  $x_{90}$  und  $x_{10}$  als Indikator für die Verteilungsbreite

Rückstand	$x_{90} - x_{10}$ / $\mu\text{m}$
W1	90,5
W2	101,2
R1	79,3
R2	63,6
Phosphorgips	86,1

#### 4.6.3 Bildung eines kolloidalen Feststoffs in den Klärschlammascheextrakten

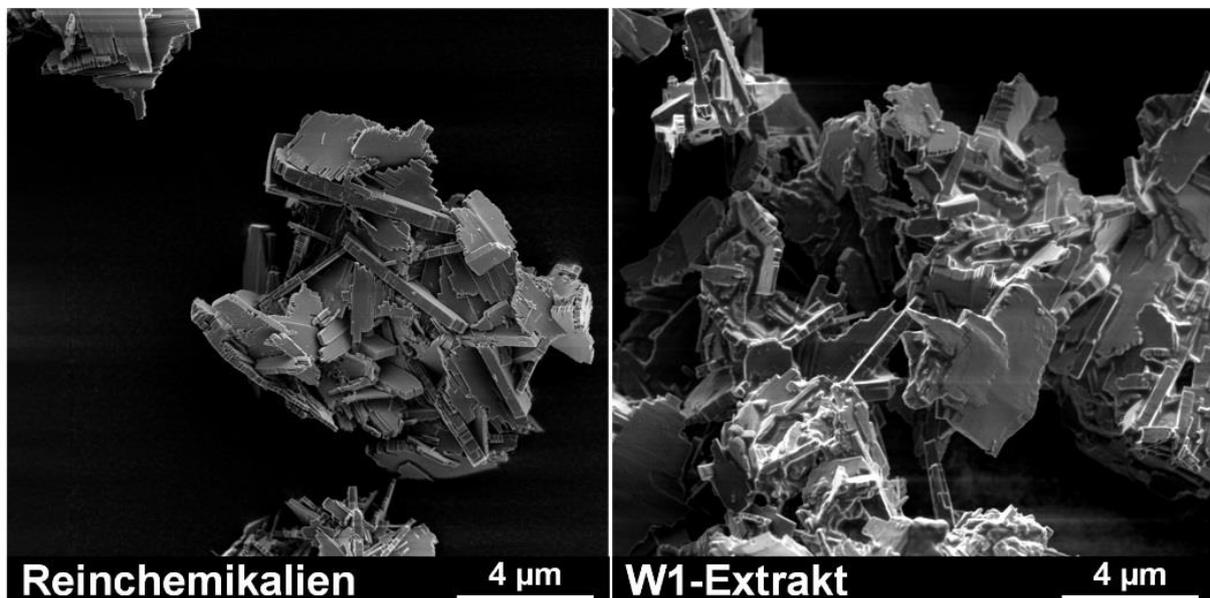


Abbildung 88 Vergleichende Aufnahmen der Calciumsulfat-Filterkuchen erzeugt in Reinchemikalien (links) und einem Extrakt der Klärschlammasche W1 (rechts); eigene Darstellung

Im Vergleich mit den Untersuchungen an verdünnten Extrakten ergaben Filtrationsversuche mit Kristallisat aus dem unverdünnten W1-Extrakt eine massive Erhöhung des Filterkuchenwiderstands, die sich nicht mit veränderten Kristallgröße oder -habitus erklären ließ (Abschnitt 4.6.1.2). REM-Aufnahmen von Kristallen, die nicht mit Wasser gewaschen, sondern lediglich durch Suspendieren in Isopropanol vereinzelt wurden, zeigen Unterschiede zwischen den Kristallagglomeraten aus der

fremdstofffreien Lösungen und denen, die im W1-Extrakt erzeugt wurden (Abbildung 88). Beim Filterkuchen aus dem Aschenextrakt ist im Gegensatz zur anderen Probe ein Überzug auf den Kristallen erkennbar, der auch die Partikelzwischenräume verschließt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der in Abschnitt 4.6.1.2 geäußerten Vermutung der Beeinträchtigung der Fest-Flüssig-Trennung durch Verblocken von Partikelzwischenräumen. Weiter zeigte sich, dass beim Filtrieren der gelagerten Extrakte mittels Spritzenvorsatzfilter die Membran bereits nach wenigen mL Filtratfluss vollständig verblockt war. Dieses Phänomen trat bei den frisch hergestellten Extrakten nicht auf.

Auf Basis dieser Beobachtungen wurde vermutet, dass es während der Lagerung der Extrakte zur Bildung eines stabil feinverteilt vorliegenden Feststoffs kam. Untersuchungen zur Elementzusammensetzung und Mineralphasenbestand des Feststoffs sollten das Phänomen näher beleuchten.

Die in Abbildung 89 dargestellten REM-Aufnahmen der verblockten Spritzenvorsatzfiltermembranen zeigen eine fragmentierte Feststoffschicht; die Risse sind vermutlich auf Schrumpfung während des Trockenvorgangs zurückzuführen. Zudem sind auf den Fragmenten des W2-Materials zum Teil knollenförmige sowie längliche Partikel zu erkennen. Eine semiquantitative Analyse der Feststoffzusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie ergibt, dass sie zu wesentlichen Teilen aus Silizium und Phosphor bestehen und daneben in geringeren Mengen auch Aluminium, Eisen und Magnesium enthalten. Der hohe Sauerstoffgehalt des Niederschlags erklärt sich unter anderem durch das Vorliegen von Phosphor als Phosphat.

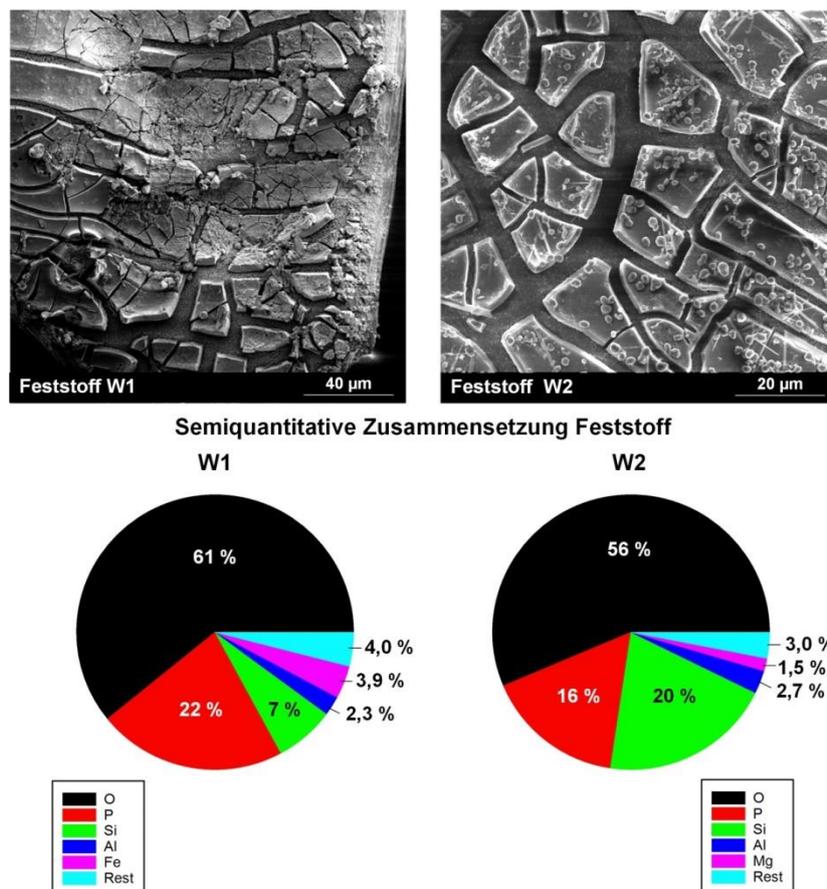


Abbildung 89 REM-Aufnahmen und semiquantitative Zusammensetzung der Niederschläge aus den Klärschlamm-Phosphorsäure-Extrakten ermittelt über REM-EDX; eigene Darstellung

Elementverteilungskarten eines W2-Feststofffragments mit Partikeln in Abbildung 90 zeigen, dass Silizium und Phosphor hauptsächlich im flächigen Belag zu finden sind, die knollenförmigen Partikel dagegen zum Großteil aus Aluminium, Phosphor und in geringerem Umfang Eisen bestehen. Calcium

tritt nur in den länglichen Partikeln auf, was ein starker Hinweis darauf ist, dass es sich dabei um nadelförmiges Calciumsulfat handelt.

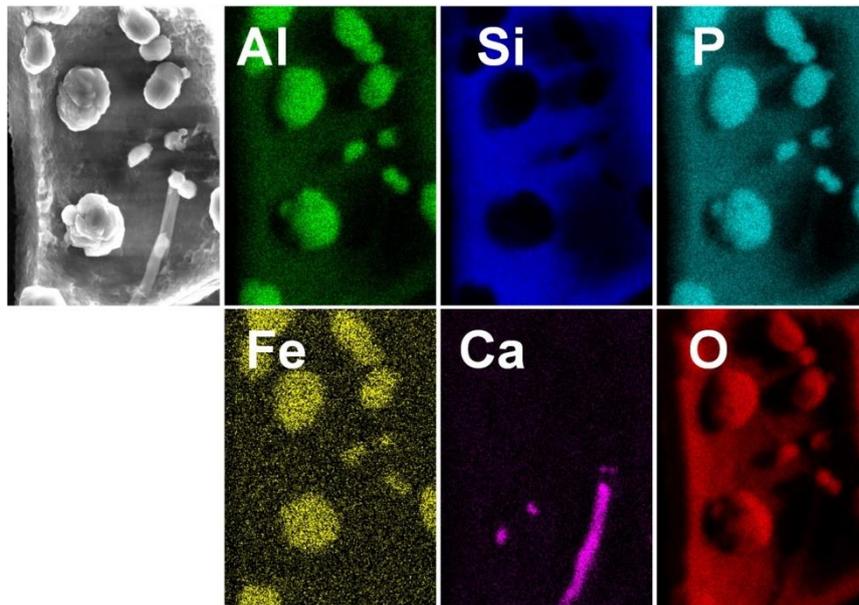


Abbildung 90 Elementverteilungskarte W2-Feststoff; eigene Darstellung

Auch die Punktanalyse eines knollenförmigen Partikels mit REM-EDX bestätigt den hohen Gehalt an Aluminium und Phosphor mit geringeren Anteilen an Eisen (Abbildung 91).

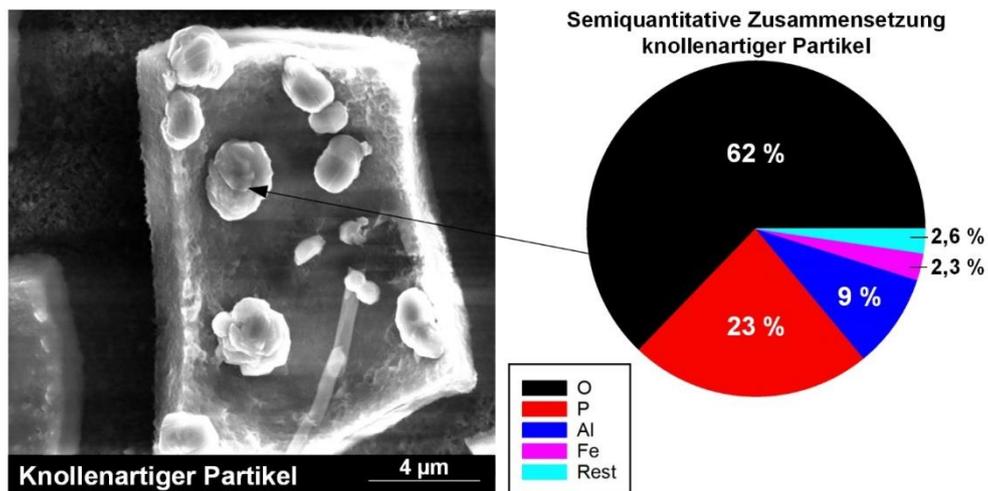


Abbildung 91 REM-Aufnahme und semiquantitative Analyse der Zusammensetzung des knollenartigen Partikels auf dem flächigen Niederschlag; eigene Darstellung

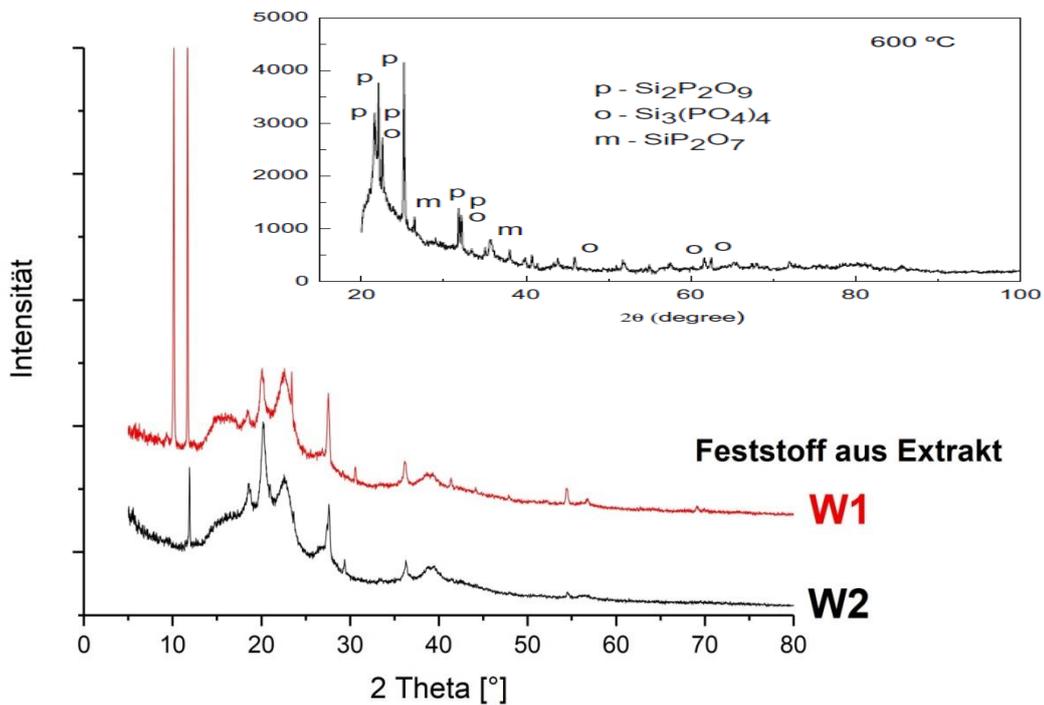


Abbildung 92 Großes Diagramm Röntgenbeugungsmuster der Niederschläge aus dem Extrakt von W1 und W2, kleines Diagramm: Röntgenbeugungsmuster eines synthetisch hergestellten Silikophosphats [253]; eigene Darstellung

Die Röntgenbeugungsanalyse der Feststoffe auf den Filtermembranen weist als einzige Phase Calciumsulfat eindeutig nach (Abbildung 92). Ein relativ großer Anteil des Materials weist eine amorphe Struktur auf, wie am starken Untergrundsignal des Beugungsmusters im Bereich um  $20^\circ$   $2\theta$  zu erkennen ist. Zur vergleichenden Einordnung des Beugungsmusters ist in Abbildung 92 das Diffraktogramm eines synthetischen Silikophosphats dargestellt. Eine Besprechung der Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den dargestellten Beugungsmustern sowie eine allgemeine Diskussion zur möglichen Entstehung des kolloidalen Feststoffs erfolgt im Rahmen der Diskussion in Abschnitt 5.5.4.

## 5 Diskussion

Der nachfolgende Abschnitt fasst die wichtigsten Erkenntnisse der Arbeit kurz zusammen und zieht für deren Interpretation und Einordnung die Ergebnisse anderer Autoren heran. Auf Basis einer Zusammenschau der verschiedenen Ergebnisse zur sauren Extraktion von Klärschlammasche wird die Hypothese formuliert, dass die Asche-Säure-Reaktion in voneinander abgrenzbaren Phasen erfolgt. Zudem werden für die Phosphorextraktion aus Klärschlammasche vorteilhafte Reaktionsbedingungen identifiziert, die in ein verfahrenstechnisches Konzept für die Umsetzung der Mitverwertung von Klärschlammasche bei der Phosphorsäureherstellung Eingang finden.

### 5.1 Kurzzusammenfassung wichtiger Ergebnisse

#### 5.1.1 Saure Extraktion von Klärschlammasche

- Bei Asche-Säure-Kontakt kommt es zu einer schnell verlaufenden Auflösungsreaktion von Aschenbestandteilen, die mit einer Partikelgrößen- und Massenreduktion einhergeht.
- Die Beständigkeit der Aschepartikel gegen Ultraschalleinwirkung wird durch eine Säurebehandlung von 10 s Dauer deutlich reduziert.
- Die Phosphorfreisetzung erfolgt schnell, das kann zum Teil mit der Auflösung von Whitlockit in der Asche erklärt werden. Eine Calcium-Phosphor-Eisen-Verbindung in der Asche widersteht dem Säureangriff.
- Bei der Extraktion von Klärschlammasche unter Bedingungen der industriellen Phosphorsäureherstellung (30 %, 75 °C, 45 min) kommt es zur fast vollständigen Freisetzung von Phosphor, aber auch zur ausgeprägten Metallextraktion. Chrom, Eisen, Nickel und Zink weisen im Vergleich mit anderen Elementen, insbesondere Phosphor, eine verzögerte Freisetzungskinetik auf, was die Möglichkeit einer in gewissem Umfang selektiven Phosphorextraktion eröffnet.
- Eine Extraktionsparametervariation ergibt:
  - Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ab mit zunehmender Partikelgröße.
  - Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu bei Erhöhung der Säurekonzentration und Temperatur.
  - Die Rührintensität hat im untersuchten Bereich keinen wesentlichen Einfluss.
  - Wirbelschichtaschen neigen bei industrieüblichen Sulfatgehalten nicht zur reaktionsinhibierenden Calciumsulfateinhüllung, grobe Rostaschenpartikel dagegen schon.
- Die Freisetzung von Calcium bzw. Phosphor aus Rostaschen lässt sich mit dem Shrinking Core Model beschreiben. Auch für die Metallfreisetzung (Cr, Fe, Ni, Zn) aus Wirbelschichtaschen passt das Modell gut. Geschwindigkeitsbestimmend gemäß Modell ist in allen Fällen die Porendiffusion in der Inertschicht um den schrumpfenden Kern aus nicht umgesetzten Material.
- Für die saure Extraktion bei 25 °C und 50 °C zeigt sich, dass die Güte der Modellpassungsprüfung für die Metallfreisetzung zunimmt, wenn „frühe“ Messwerte unberücksichtigt bleiben.
- In den Klärschlammascheextrakten bildet sich während der Lagerung ein kolloidaler Feststoff der hohe Silizium- und Phosphorgehalte aufweist.

#### 5.1.2 Calciumsulfatkristallisation in fremdstoffhaltiger Phosphorsäure

- Im untersuchten Bereich erhöhen geringe Metallkonzentrationen die Löslichkeit von Calciumsulfat in Phosphorsäure, bei höheren Gehalten verkehrt sich der Effekt ins Gegenteil. Dies gilt für Einzelmetalllösungen und Klärschlammaschenextrakte. Kupfer entfaltet einen besonders starken löslichkeitssenkenden Effekt.
- Gelöste Fremdstoffe erhöhen die Viskosität der Säure.

- In den Kristallisationsexperimenten bildet sich meist Calciumsulfat-Dihydrat. Nur in stark konzentrierten Aluminium- und Eisenlösungen sowie einer industriellen Rohphosphorsäure kommt es zur unerwarteten Hemihydratbildung.
- Deutliche Habituseffekte sind nur im Fall eines Mineralphasenwechsels von Calciumsulfat-Dihydrat zu -Hemihydrat zu beobachten.
- Die Anwesenheit von Fremdstoffen reduziert die mittlere Partikelgröße der Kristalle. Das festgestellte Ausmaß der Wachstumsstörung ist geringer als es Ergebnisse anderer Autoren erwarten lassen.
- Für die Fremdstoffwirkung von Aluminium und Eisen ergeben sich Hinweise, dass neben dem thermodynamischen Effekt auch ein kinetischer Effekt auftritt. Kupfer, Zink und Mangan scheinen dagegen hauptsächlich einen Effekt über Löslichkeitsveränderungen zu entfalten. Magnesium scheint die Kristallisation über seine viskositätssteigernde Eigenschaft zu behindern.
- Bei der Wirkung der in den Klärschlammascheextrakten gelösten Fremdstoffe ergeben sich Hinweise auf thermodynamischen und kinetischen Effekt. Es traten Probleme bei den Messungen auf.
- Hohe Übersättigungswerte in den industriellen Rohsäuren, die sich nicht mit Viskosität oder Löslichkeit erklären lassen, deuten auf einen starken kinetischen Effekt hin, der so ausgeprägt in den anderen fremdstoffhaltigen Säuren nicht auftritt. Es wird vermutet, dass hierfür ein Fremdstoff verantwortlich ist, der in den Ascheextrakten nicht vorkommt (z. B. Fluor).

### **5.1.3 Filtration von Calciumsulfat, das in fremdstoffhaltiger Phosphorsäure erzeugt wurde**

- Bei den Einzelmetalllösungen zeigt sich nur für hohe Aluminium- und Eisenkonzentrationen eine Veränderung der Filtrationseigenschaften. Ursächlich ist hier vermutlich die Habitusänderung der Kristalle von plättchenförmig zu nadelförmig.
- Kupfer, Zink und Mangan entfalten in den untersuchten Konzentrationsbereichen keine mit den Methoden dieser Arbeit messbaren Auswirkungen auf die Filtrationseigenschaften.
- Die Klärschlammascheextrakt-Calciumsulfat-Suspensionen zeigen eine massive Verschlechterung der Filtrationseigenschaften. Ursächlich sind vermutlich nicht die veränderten Kristalleigenschaften, sondern ein kolloidaler Feststoff, der sich während der Lagerung bildete. Eine vollständige Eliminierung des Feststoffeinflusses gelingt auch durch Zentrifugieren nicht.
- Das in der magmatischen Rohsäure erzeugte Kristallinat weist deutlich schlechtere Filtrationseigenschaften auf als das Pendant aus der sedimentären Industrieprobe. Dies scheint eine Folge der geringeren mittleren Kristallgröße sowie der teilweisen Hemihydratbildung zu sein.
- Die Beimischung von säureunlöslichen Ascheresten zu industriellem Phosphorgips verschlechtert dessen Filtrationseigenschaften bereits bei geringen Gehalten deutlich.

## 5.2 Interpretation der Ergebnisse der Versuche zur sauren Extraktion von Klärschlammasche

### 5.2.1 Abgleich qualitativer und quantitativer Befunde zur Makrokinetik

Abschnitt 4.2.7 fasst die Vermutungen zum jeweils kontrollierenden Schritt der Makrokinetik zusammen, die aus den beobachteten Folgen von Extraktionsparametervariationen bei der Asche-Säure-Reaktion abgeleitet wurden. Abschnitt 4.3 nimmt mit der gleichen Zielstellung eine quantitative Auswertung von Zeitabhängigkeiten des Umsatzes vor. Die unterschiedlichen Vorgehensweisen resultieren in Ergebnissen, die zum Teil übereinstimmen, sich zum Teil aber auch widersprechen und in Tabelle 30 dargestellt sind.

Tabelle 30 Vergleich der Ergebnisse der logischen Interpretation von Auswirkungen einer Extraktionsparametervariation mit denen der quantitativen Auswertung des Reaktionsverlaufs (Passungsprüfung Shrinking Core Model)

Makrokinetik der	Logische Schlussfolgerung	Ergebnis Passungsprüfung	Übereinstimmung
Calciumfreisetzung in 50 %iger Phosphorsäure	Kontrolle des diffusiven Stofftransports	Shrinking Core Model, Kontrolle Porendiffusion	Ja
Calciumfreisetzung in 5 %iger bis 30 %iger Phosphorsäure	Kontrolle der chemischen Reaktion	Nicht eindeutig	-
Metallfreisetzung bei zunehmender Säurekonzentration	Kontrolle der chemischen Reaktion	Shrinking Core Model, Kontrolle Porendiffusion	Nein

Eine Übereinstimmung zwischen den qualitativ und quantitativ ermittelten Ergebnissen besteht bei der Porendiffusionskontrolle der Calciumextraktion in 50 %iger Säure durch hohe Viskosität. Dagegen konnten bei Säurekonzentrationen von 5 % bis 30 % die Modellpassungsprüfungen die aufgrund von Beobachtungen vermutete Kontrolle der Calciumfreisetzung durch die chemische Reaktion weder eindeutig bestätigen noch widerlegen. Widersprüchlich sind die Aussagen zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Makrokinetik der Metallextraktion. Die beobachtete positive Korrelation von Metallfreisetzungsgrad und Säurekonzentration spricht für eine Limitierung durch die chemische Reaktion. Die Passungsprüfung der Umsatzverläufe ergibt jedoch eine Limitierung durch Porendiffusion in der Inertschicht.

Zur Auflösung des Widerspruchs zwischen logischer Schlussfolgerung und dem Ergebnis der Passungsprüfung ist es hilfreich, Arbeiten anderer Autoren zu betrachten. Auch bei Untersuchungen der sauren Metallextraktion aus Galvanikschlamm [254], kommunalem Klärschlamm [255] und der sauren Extraktion von Titanerz [256] passt das Shrinking Core Model mit Porendiffusionslimitierung gut zu den Messdaten, obwohl eine Steigerung der Säurekonzentration eine verstärkende Wirkung auf die Prozesse hat. Die Autoren vermuten hier, dass für die verschiedenen untersuchten Prozesse die Geschwindigkeit des Diffusionsprozesses und der chemischen Reaktion in etwa gleich sind und so beide einen Effekt auf die Makrokinetik entfalten. Sie weisen zudem auf die Möglichkeit hin, dass sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Reaktionsverlauf ändert, da ein Anwachsen der Dicke der porösen Inertschicht den Widerstand durch diffusiven Stofftransport im Zeitverlauf steigert. Die genannten Erklärungsansätze werden auch in Fachbüchern zur Hydrometallurgie angeführt (z. B. [257]).

Eine abschließende Klärung für die in dieser Arbeit beobachtete positive Korrelation zwischen Metallfreisetzung und Säurekonzentration und der gleichzeitigen guten Passung der experimentellen Daten auf eine Limitierung der Porendiffusion ist mit den vorliegenden Ergebnissen nicht möglich. Analog zu den oben zitierten Arbeiten wird vermutet, dass auch bei der sauren Metallextraktion aus Klärschlammasche sowohl die Porendiffusion als auch die chemische Reaktion eine Rolle spielen bzw. einen vergleichbaren Widerstandsbeitrag aufweisen.

### 5.2.2 Einfluss des Auswertungsumfangs

Für eine Erklärung, warum sich zum Teil die Übereinstimmung zwischen experimentell erhobenen Daten und den durch das Shrinking Core Model hervorgesagten Umsatzverläufen verbessert, wenn „frühe“ Messwerte von der Passungsprüfung ausgenommen werden (Abschnitt 4.3.3), ist es hilfreich, sich die Annahmen in Erinnerung zu rufen, die dem Shrinking Core Model zugrunde liegen. Die durch das Modell hervorgesagten Metallfreisetzungsvorgänge basieren auf der Vorstellung einer Fest-Flüssig-Reaktion eines homogenen Feststoffs, der aus einer einzelnen chemischen Verbindung besteht. Klärschlamm-Asche ist jedoch ein komplexes Vielstoffgemisch, in dem Metalle in verschiedenen Verbindungen vorkommen [114, 123, 124, 258], die sich jeweils auch durch unterschiedliches Reaktionsverhalten bzw. Extraktionsgeschwindigkeiten auszeichnen können. Der mit Messungen erfasste Freisetzungsvorgang kann also unter Umständen das Resultat separater, unterschiedlich schnell verlaufender Extraktionsvorgänge ein und desselben Metalls aus verschiedenen chemischen Verbindungen sein.

Die Annahme einer Überlagerung von Extraktionsvorgängen kann erklären, warum sich die Passung des Shrinking Core Modells zum Teil erheblich verbessert, wenn Messwerte kurz nach Reaktionsbeginn keine Berücksichtigung finden. Die Begrenzung des Auswertungsumfangs bewirkt, dass ein überlagerungsfreier Ausschnitt des Reaktionsgeschehens ausgewertet wird. Abbildung 93 stellt dies schematisch in einem vereinfachten Beispiel dar. Zugrundeliegende Annahme ist, dass bei Asche-Säure-Kontakt zwei Extraktionsvorgänge E1 und E2 starten, die zur Freisetzung desselben Metalls führen. Aufgrund der unterschiedlichen Natur der metallhaltigen Verbindungen, aus denen die Freisetzung erfolgt, verläuft E1 deutlich schneller als E2, so dass E1 im Gegensatz zu E2 nach kurzer Zeit abgeschlossen ist. Für die Güte der Passungsprüfung des Shrinking Core Modells ist die relative Umsatzänderung zwischen den einzelnen Messpunkten ausschlaggebend, eine durch E1 verursachte, bereits vor der ersten Messung vorliegende Sockelkonzentration hat keinen Einfluss auf das Ergebnis. Die schematische Darstellung in Abbildung 93 links verdeutlicht, wie der Ausschluss der ersten Messung von der Auswertung dazu führt, dass nur die von E2 verursachte Konzentrationssteigerung berücksichtigt wird und damit auch nur dieser Extraktionsvorgang auf Passung mit den Modellvorhersagen überprüft wird.

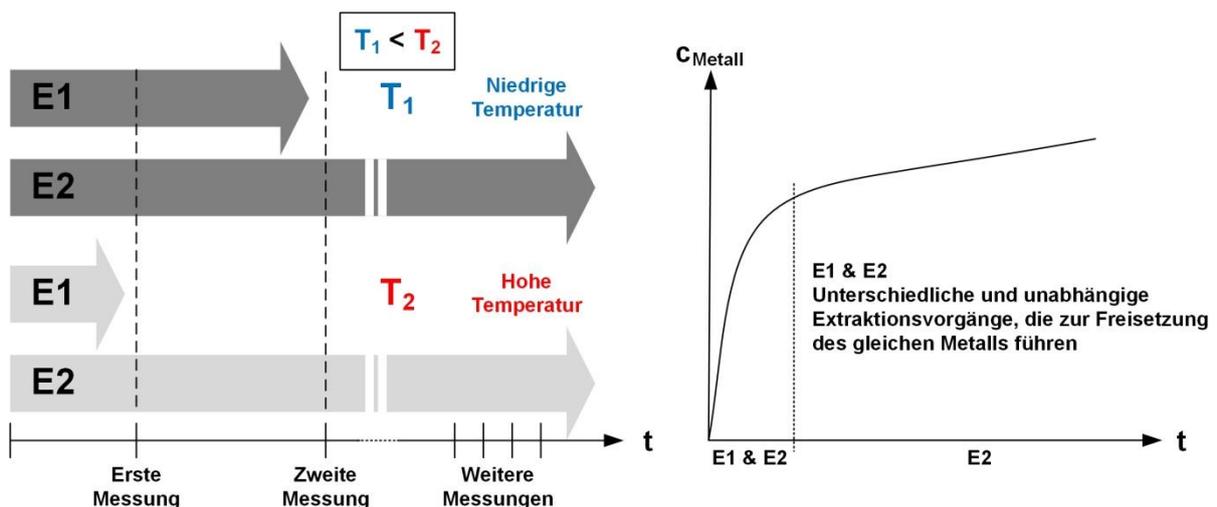


Abbildung 93 Links: Schematische Darstellung einer Überlagerung von unterschiedlichen Extraktionsvorgängen desselben Metalls und deren Temperaturabhängigkeit; rechts: schematische Darstellung der zeitlichen Konzentrationsänderung im Extraktionsmittel als Resultat zweier sich überlagernder Extraktionsvorgänge; eigene Darstellung

Auch die Temperaturabhängigkeit der Passungsverbesserung (Abbildung 69) lässt sich mit zeitlich überlappenden Extraktionsprozessen erklären. Unter der Annahme, dass eine Temperaturabsenkung die Geschwindigkeit von E1 verlangsamt, ergibt sich eine stärkere Überlagerung mit sinkender Tem-

peratur. Folglich hat bei niedrigen Temperaturen eine Auswertungsumfangsbegrenzung auf „späte“ Messwerte einen besonders starken Einfluss. Dass sich bei den 75 °C-Versuchen praktisch kein Effekt zeigt, wenn „frühe“ Messwerte von der Passungsprüfung ausgeschlossen werden, kann damit erklärt werden, dass E1 bei diesem Temperaturniveau so schnell verläuft, dass der Extraktionsvorgang vor der ersten Messung zum Zeitpunkt 10 s vollständig abgeschlossen ist, es also auch bei Einbeziehung aller Messwerte zu keiner Überlagerung von Extraktionsvorgängen kommt.

Für die Extraktion von W1 mit 2,5 %iger Säure zeigt sich, dass auch bei 75 °C die Auswertungsumfangsbegrenzung für alle Metalle in einer deutlichen Passungsverbesserung resultiert (Abbildung 69 unten). Eine mögliche Erklärung ist, dass in diesem Fall nicht das Temperaturniveau, sondern die geringe Säurekonzentration zu einer niedrigen Geschwindigkeit von E1 führt und damit eine Überlagerung bedingt.

### **5.2.3 Phaseneinteilung Asche-Säure-Reaktion**

Auf Basis der verschiedenen Ergebnisse zur sauren Extraktion von Klärschlammasche formuliert diese Arbeit die Hypothese, dass sich die Reaktion zwischen Asche und Säure in zeitlich abgrenzbaren Phasen vollzieht. Eine grundlegende Annahme ist, dass Klärschlammasche aus phosphorreicher Matrixmaterial besteht, in das metallreiche Körner eingebettet sind (siehe hierzu auch nachfolgenden Abschnitt 5.2.4). Entsprechend den Überlegungen in Abschnitt 5.2.2 verläuft die Auflösung des Matrixmaterials schnell (analog Extraktionsvorgang E1), die Metallextraktion aus den Körnern langsam (analog Extraktionsvorgang E2).

Tabelle 31 fasst die verschiedenen experimentellen Befunde zu Massen- und Partikelgrößenänderung sowie Phosphor- und Metallfreisetzung in verschiedenen Zeitabschnitten des Extraktionsprozesses zusammen und gibt eine mögliche Interpretation zu ablaufenden Vorgängen. Die Dauer der einzelnen Phasen ist abhängig von den Reaktionsbedingungen. Die Betrachtungen in dieser Arbeit beziehen sich auf 5 % Phosphorsäurekonzentration, eine Extraktionsmitteltemperatur von 75 °C sowie einem Fest-Flüssig-Verhältnis von 0,02 g Klärschlammasche/mL Phosphorsäure. Die Abfolge der einzelnen Phasen sollte jedoch auch für andere Reaktionsbedingungen gelten. Abbildung 94 stellt schematisch und nicht maßstabsgetreu einen Klärschlammaschenpartikel in den verschiedenen Phasen des sauren Extraktionsprozesses dar.

Tabelle 31 Zusammenfassende Gegenüberstellung experimenteller Beobachtungen und Interpretation für die saure Extraktion von Klärschlammasche bei Extraktionsbedingungen 75 °C, 5 % Säurekonzentration, Fest-Flüssig-Verhältnis 0,02 g/mL

Extraktionsphase von bis /min	Herangezogene experimentelle Befunde	Interpretation zu ablaufenden Vorgängen
0 bis 1	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Massenabnahme</li> <li>▪ Korngrößenabnahme</li> <li>▪ Großteil Phosphorextraktion</li> <li>▪ Wenig Extraktion von Cr, Fe, Ni, Zn</li> <li>▪ Whitlockit löst sich auf</li> <li>▪ Strukturschwächung durch 10 s Säurebehandlung</li> </ul>	Hauptsächlich Auflösung phosphorreichen Matrixmaterials, metallreiche Körner vor Säureangriff geschützt bzw. Kinetik der Metallfreisetzung deutlich langsamer als Phosphorfreisetzung, daher wenig Metallextraktion.
1 bis 2,5	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Partikelgrößenänderung unverändert schnell</li> <li>▪ Massenänderung langsamer</li> <li>▪ Phosphorextraktion deutlich geringer</li> </ul>	Der Großteil des Matrixmaterials ist gelöst, die Auflösung von kleinen Mengen Matrixmaterial zwischen metallreichen Körnern führt zu fortgesetztem Partikelzerfall.
2,5 bis 7	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Fortgesetzte Partikelgrößenreduktion</li> <li>▪ Massenabnahme sehr geringfügig</li> <li>▪ Extraktion Cr, Cu, Fe, Ni, Zn</li> <li>▪ Kaum Phosphorextraktion</li> </ul>	Das Matrixmaterial ist weitgehend gelöst. Weitere Reduktion der Partikelgröße erfolgt vor allem durch Zerfall metallreicher Körner aufgrund von Scherwirkung der Strömung. Hauptsächlich Metallextraktion aus metallreichen Körnern gemäß Shrinking Core Model
Ab 7	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Fortgesetzte Metallextraktion</li> <li>▪ Minimale Phosphorextraktion</li> <li>▪ Kaum Massen- oder Partikelgrößenänderung</li> </ul>	Fast ausschließlich Metallextraktion aus metallreichen Körnern gemäß Shrinking Core Model. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Porendiffusion in der Inertschicht

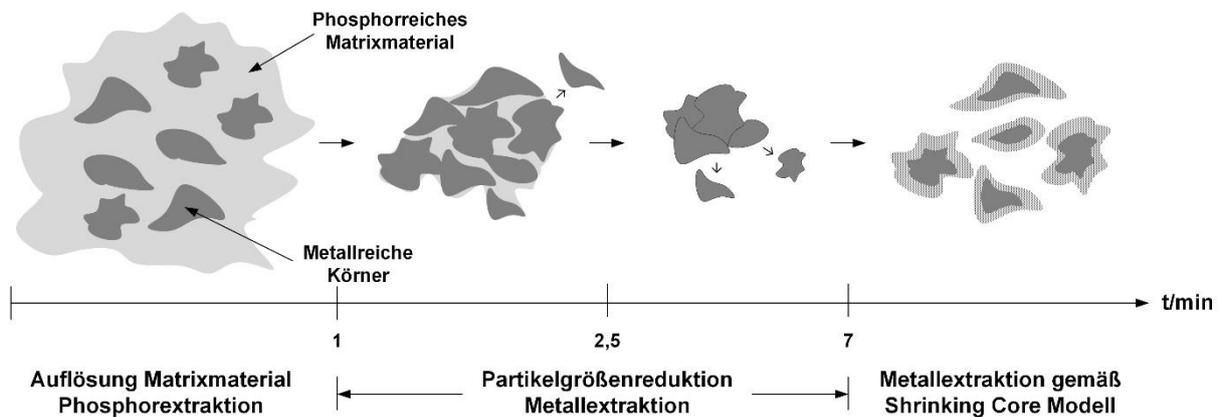


Abbildung 94 Vereinfachte schematische Darstellung der Veränderung eines Aschepartikels während der Phasen der sauren Extraktion von Klärschlammasche bei 75 °C, 5 % Säurekonzentration, Fest-Flüssig-Verhältnis 0,02 g/m, nicht maßstabsgetreu (Partikel verkleinert sich stetig); eigene Darstellung.

#### 5.2.4 Metallverteilung auf Matrix und Körner

Mineralogische Untersuchungen an Klärschlammaschen durch andere Autoren ergeben eine komplexe, inhomogene Zusammensetzung des Verbrennungsrückstands mit ausgeprägter Verwachsung der verschiedenen kristallinen und amorphen Phasen [114, 123, 124]. Auf Basis der in Abschnitt 5.2.3 postulierten hypothetischen Zusammensetzung der Klärschlammasche aus leicht säurelöslichem Matrixmaterial und darin eingebetteten schlecht löslichen Körnern können die Ergebnisse zur Extraktionskinetik aber so interpretiert werden, dass die verschiedenen Elemente zum Teil ungleich auf

leichtlösliche Matrix und schwerlösliche Körner verteilt sind. So tritt die Extraktion von Chrom, Eisen, Nickel und Zink unter Versuchsbedingungen verstärkt erst nach Extraktionszeiten von 2,5 min auf (Abbildung 61), was den Schluss zulässt, dass diese Metalle hauptsächlich in den Körnern enthalten sind. Dagegen rechtfertigt die Erkenntnis, dass die Calcium- bzw. Phosphorextraktion nach 2,5 min weitestgehend abgeschlossen ist (Abbildung 53), die Annahme, dass die Elemente hauptsächlich in das Matrixmaterial eingebunden sind. Die Extraktionskinetik der Elemente Natrium, Kalium und Magnesium deutet darauf hin, dass sie sowohl im Matrixmaterial als auch in den metallreichen Körnern vorkommen.

Kupfer und Aluminium nehmen eine Sonderrolle ein. Beide Metalle sind in relevanten Mengen im Matrixmaterial enthalten, wie die hohen Extraktionsgrade nach 10 Sekunden Reaktionszeit nahelegen (Abbildung 61). Die Tatsache, dass es im Reaktionsverlauf zu einer weiteren Freisetzung kommt, deutet jedoch darauf hin, dass auch die metallreichen Körner in gewissen Maßen Kupfer und Aluminium enthalten. Die in Abschnitt 5.2.2 festgestellte Besonderheit, dass sich im Gegensatz zu den anderen Metallen die Passung bei den Kupfer-75 °C-Experimenten durch Begrenzung des Auswertungsumfangs verbessert (Abbildung 69 oben) könnte so interpretiert werden, dass es bei dem Metall auch nach Extraktionszeit 1 min zu einer Überlagerung von unterschiedlichen Extraktionsvorgängen kommt. Dies könnte mit einem dritten Extraktionsvorgang erklärt werden, bei dem die Metallfreisetzung nicht dem Shrinking Core Model gehorcht. Dieser Erklärungsansatz scheint auch schlüssig, um die in Abschnitt 4.3.2 festgestellte -im Vergleich mit den anderen Metallen- niedrigere Güte der Passungsprüfung der Kupferfreisetzung für das Shrinking Core Model mit Porendiffusion zu erklären.

#### **5.2.5 SMART-Extraction: Vorteilhafte Reaktionsbedingungen für Extraktion von Phosphor aus Klärschlammasche**

Auf Grundlage der Erkenntnisse zur Phosphor- und Metallextraktion werden für nasschemische Phosphorrückgewinnungsverfahren vorteilhafte Reaktionsbedingungen für die saure Extraktion von Klärschlammasche vorgeschlagen, welche in gewissem Umfang eine selektive Phosphorextraktion ermöglichen.

Hierbei werden folgende zum Teil in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse genutzt:

- Bei gegebenem Fest-Flüssig-Verhältnis führt eine Erhöhung der Säurekonzentration über einen Grenzwert hinaus nur zu einer geringfügigen Steigerung der Phosphorextraktion (Abbildung 53a), die Metallextraktion erhöht sich dagegen deutlich mit steigender Protonenkonzentration (Abbildung 61). Untersuchungen anderer Autoren bestätigen dies (Abschnitt 2.4.8.3).
- Eine Temperaturerhöhung des Extraktionsmittel auf ca. 50 °C steigert die Phosphorextraktion unter sonst gleichen Bedingungen deutlich, eine weitere Erwärmung führt nur zu einer geringen Zunahme der Freisetzung (Abbildung 53b). Die Metallextraktion nimmt dagegen bei einer Steigerung der Extraktionsmitteltemperatur bis 50 °C nur geringfügig zu, eine weitere Erwärmung der Säure führt dann zu einer überproportional starken Zunahme der Metallfreisetzung (Abbildung 63).
- Die Phosphorextraktion verläuft schneller als die Freisetzung einiger Metalle, wie die zusammenfassende Darstellung der Extraktionskinetik verschiedener Elemente aus W1 in Abbildung 95 zeigt. Dies eröffnet die Möglichkeit, durch Einstellen kurzer Extraktionsdauern in einigen Fällen die unerwünschte Metallextraktion signifikant zu reduzieren, ohne dabei nennenswerte Einbußen bei der Phosphorfreisetzung in Kauf nehmen zu müssen. Das Ausmaß der erreichbaren Vermeidung von Metallfreisetzung bei einer Verkürzung der Extraktionsdauer von 45 min auf 1 Minute und die damit einhergehenden Phosphorverluste zeigt Abbildung 96. Insbesondere für die Metalle Nickel, Chrom, Eisen und Zink ergeben sich Reduktio-

nen der Freisetzung um bis zu 90 %, während die mit der Verkürzung der Extraktionsdauer verbundenen Phosphorverluste bei unter 10 % liegen.

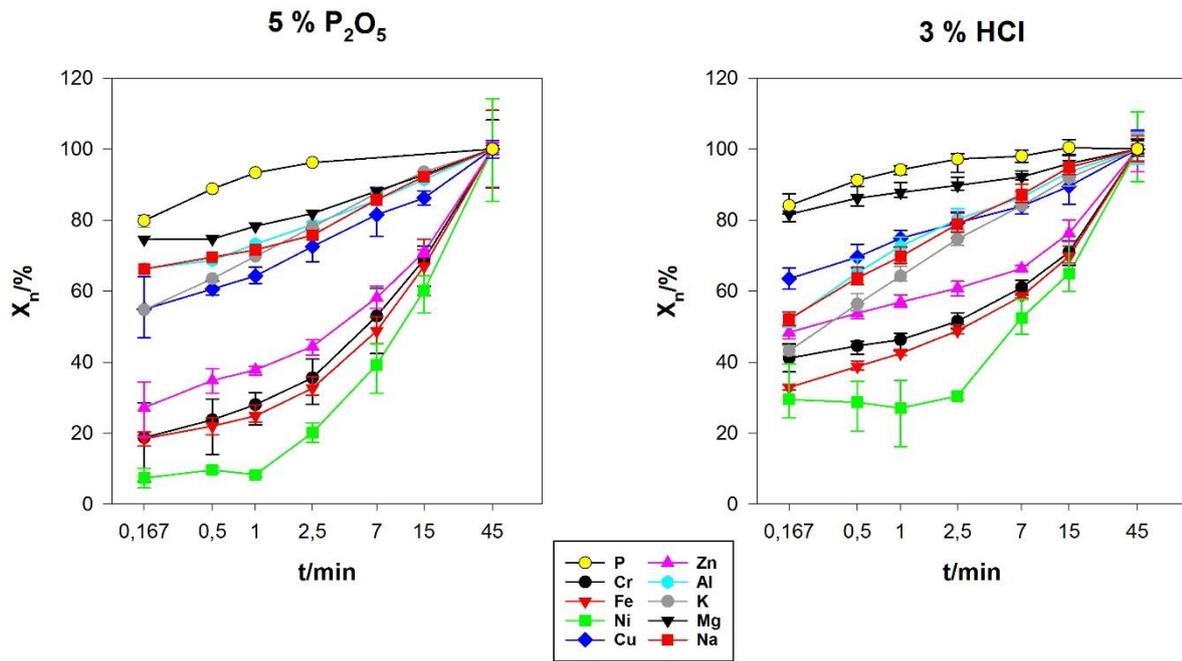


Abbildung 95 Extraktionskinetik von Phosphor und Metallen aus W1 in 5%iger Phosphorsäure und 3%iger Salzsäure, 75 °C, 0,02 g/mL; eigene Darstellung

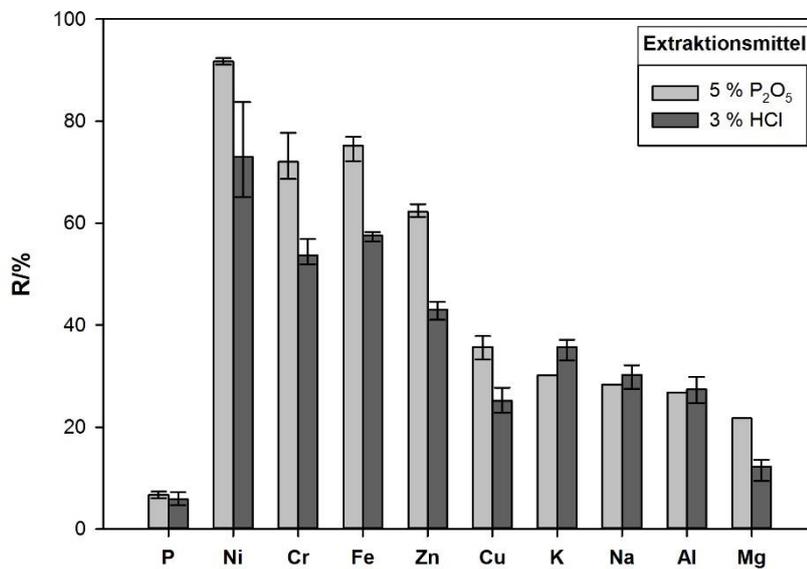


Abbildung 96 Reduktion der Elementfreisetzung bei Verkürzung der Extraktionsdauer von 45 min auf 1 min, W1, 75 °C, 0,02 g/mL, n=3, eigene Darstellung

Die für die saure Extraktion von Phosphor aus Klärschlammasche vorteilhaften Bedingungen sind:

- Kurze Extraktionsdauern (1 min bis 2 min)
- Moderate Temperaturen des Extraktionsmittels (ca. 50 °C)
- Niedrige Säurekonzentration (sie ist vom spezifischen Fest-Flüssig-Verhältnis abhängig, sollte aber nicht höher sein, als für eine weitgehende Phosphorextraktion notwendig)
- Turbulente Strömungsverhältnisse, um einen schnellen Stoffaustausch zu gewährleisten.

Der Ansatz, bei der sauren Extraktion von Klärschlammasche Phosphor in einem gewissen Umfang selektiv freizusetzen, indem vorteilhafte Reaktionsbedingungen gewählt werden, wird mit dem Akronym **SMART-Extraction**<sup>2</sup> zusammengefasst. Es setzt sich aus den Anfangsbuchstaben der jeweiligen englischen Übersetzung der als vorteilhaft identifizierten Bedingungen sowie der daraus resultierenden verminderten Metallfreisetzung zusammen:

- **S**hort Extraction duration
- **M**oderate temperature
- **A**cid concentration low
- **R**educed metal leaching
- **T**urbulent mixing

### 5.3 Interpretation der Ergebnisse der Kristallisationsversuche

#### 5.3.1 Einfluss von Verunreinigungen auf den Mineralphasenbestand

In einigen Kristallisationsversuchen mit hohen Aluminium- und Eisenkonzentrationen kam es wie auch bei den Experimenten in der magmatischen Rohphosphorsäure zur Bildung von Calciumsulfat-Hemihydrat (Abschnitt 4.5.1). Während der hohe Phosphorgehalt von 38 % der magmatischen Rohsäure das Auftreten der unerwarteten Mineralphase erklärt, kann diese Ursache in den Fällen der stark konzentrierten Metalllösungen ausgeschlossen werden.

Zur Erklärung ist ein Blick auf Ergebnisse anderer Autoren aufschlussreich. Martynowicz et al. stellen unter Hemihydrat-Bedingungen (90°C, 40 % Säurekonzentration) in kontinuierlichen Kristallisationsexperimenten Calciumsulfat in Phosphorsäure her und untersuchen dabei den Einfluss von Aluminiumfluorid [57]. Sie berichten, dass die Anwesenheit des Fremdstoffs zur unerwarteten Dihydrat-Bildung führt und erklären diese Anomalie als indirekte Folge eines wachstumshemmenden Effekts der aluminiumhaltigen Verbindung.

Zur Erläuterung führen die Autoren die Oswaldsche Stufenregel an [259]. Sie besagt, dass ein System nicht unmittelbar von einem energiereichen Zustand in den energetisch günstigsten Zustand übergeht, sondern eine oder mehrere metastabile Zwischenstufen durchläuft. Auf die Lösungskristallisation übertragen bedeutet dies, dass sich zunächst die weniger stabile Kristallphase mit der höheren Löslichkeit bildet, die sich dann erst im Laufe der Zeit in die stabilere, weniger gut lösliche Phase umwandelt. Der Argumentation zufolge erhöht die kontinuierliche Reaktandenzugabe im Experiment in Kombination mit dem wachstumshemmenden Effekt des Aluminiumfluorids die Gelöstkonzentration von Calciumsulfat so stark, dass ein Punkt im Löslichkeitsdiagramm erreicht wird, der über der Dihydrat-Linie liegt (Abbildung 97).

---

<sup>2</sup> Neben anderen Ergebnissen dieser Arbeit wurden die vorteilhaften Extraktionsbedingungen patentiert. Veröffentlichungsnummer Europäisches Patentamt: EP3350120.

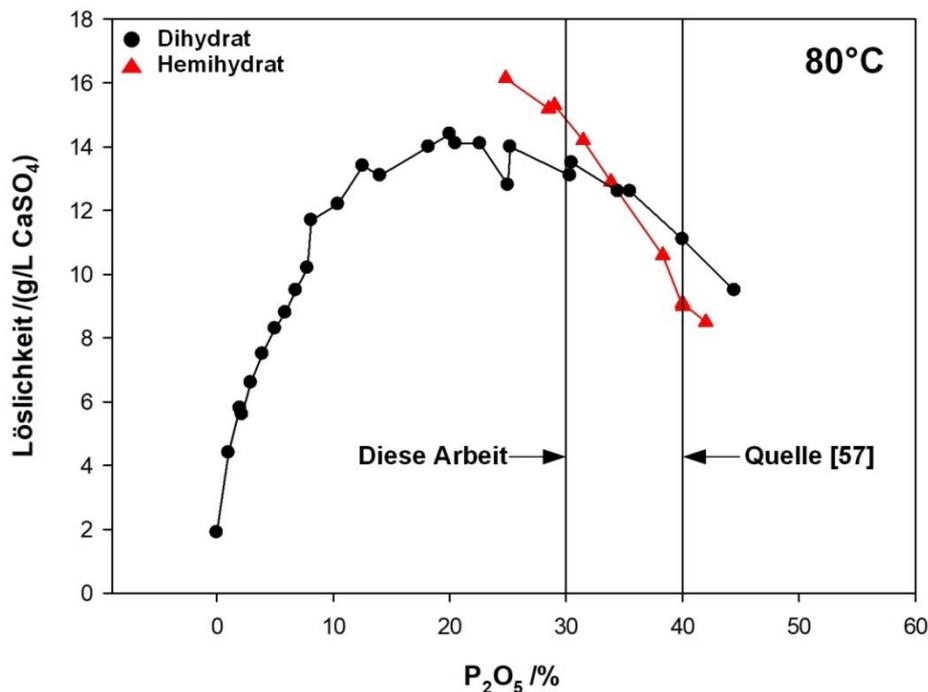


Abbildung 97 Literaturwerte zur konzentrationsabhängigen Löslichkeit von Calciumsulfat-Dihydrat und -Hemihydrat in reiner Phosphorsäure bei 80°C, vertikale Linien: Phosphorsäurekonzentration in dieser Arbeit und in [57]; eigene Darstellung nach [260]

Diese Begründung scheint auf den ersten Blick auch plausibel für die in dieser Arbeit beobachtete Bildung von Hemihydrat in Lösungen, deren Phosphorgehalt und Temperatur eigentlich das Entstehen von Dihydrat erwarten lassen. Bei einer Konzentration von 30 % ist in reiner Phosphorsäure die Hemihydrat-Löslichkeit höher als die von Dihydrat (Abbildung 97). Die Sulfatgehalte von 2,5 % der Phosphorsäuren in dieser Arbeit reduzieren zwar die Löslichkeit von Calciumsulfat gegenüber dem reinen System erheblich, da sie dies aber für Hemihydrat und Dihydrat im gleichen Umfang tun [261], ändert sich die relative Lage der Löslichkeitskurven jedoch nicht.

Hohe Übersättigungsgrade, die durch fremdstoffinduzierte Wachstumsinhibierung verursacht werden, können die unerwartete Hemihydrat-Bildung in einigen Experimenten dieser Arbeit jedoch nicht erklären. Der Oswaldschen Regel zufolge wäre das entstandene Hemihydrat ein metastabiles Intermediat, das sich letztendlich in das bei den vorherrschenden Reaktionsbedingungen stabile Dihydrat umwandelt. Tatsächlich ist es aber so, dass bei den Versuchen mit 37,5 g/L Al und 50 g/L Fe zu Versuchsende ausschließlich Hemihydrat vorliegt. Das bedeutet, dass nicht nur das neu gebildete Kristallisat die Halbhydrat-Form aufweist, sondern auch das gesamte vor Versuchsbeginn vorgelegte Dihydrat-Saatmaterial die Kristallphase gewechselt hat. Der Grund für die Hemihydrat-Bildung ist also, dass es bei den vorherrschenden Reaktionsbedingungen die stabile Calciumsulfat-Phase ist.

Was verursacht diese Veränderung im Phasendiagramm? Es zeigt sich, dass die Verschiebung nicht eindeutig den gelösten Metallen alleine zugeschrieben werden kann. Da Aluminium- und Eisensulfat sowie die entsprechenden Metallphosphate zu geringe Löslichkeiten aufwiesen, um Fremdstoffkonzentrationen von bis zu 50 g/L in den Versuchslösungen einzustellen, wurden die Metalle für die Herstellung der Versuchslösungen in Form ihrer leicht löslichen Chloride zugegeben (Abschnitt 3.3.6). Dies hat aus Sicht des Experiments den Nachteil, dass sich neben den Metallionen auch große Mengen Chloridionen in Lösung befinden. Aufgrund der unterschiedlichen molaren Massen von Eisen und Aluminium wird zudem in den aluminiumhaltigen Lösungen bei gleicher Metallkonzentration wesentlich mehr Chlorid eingebracht als bei eisenhaltigen Phosphorsäuren. Tabelle 32 zeigt die bereits in

Abschnitt 4.5.1 aufgeführten Ergebnisse zur Mineralphasenbildung in fremdstoffhaltigen Phosphorsäuren, ergänzt um die jeweiligen berechneten Chloridgehalte, die sich als Nebeneffekt der Metallzugabe ergeben.

Tabelle 32 Übersicht der Versuche, in denen andere Mineralphasen als Calciumsulfat-Dihydrat entstehen, sowie die Chloridgehalte der Einmetall-Lösungen; DH: Dihydrat, HH: Hemihydrat.

Fremdstoffhaltige Phosphorsäure	Metallkonzentration / (g/L)	Detektierte Phasen	Chloridkonzentration / (g/L)
Rohsäure magmatisch (39 %)	-	HH, DH	
Eisen	50	HH	95,21
Aluminium	25	HH, DH	98,55
	37,5	HH	147,83
	50	HH	197,11

Untersuchungen anderer Autoren zum Einfluss von Metallchloriden auf Löslichkeit und Phasenbestand von Calciumsulfat in wässrigen Salzsäurelösungen ergeben, dass bei einer Konzentration von ca. 109 g/L HCl bis 50°C Dihydrat die stabile Phase ist. Metallkonzentrationen von bis zu 100 g/L Fe und 35g/L Al entfalten unter diesen Bedingungen zwar einen massiven Einfluss auf die Löslichkeit von Calciumsulfat, ändern aber nichts am Phasenbestand. Dagegen ist bei Salzsäurekonzentrationen von 219 g/L und 60°C unabhängig von der eingesetzten Metallkonzentration immer Hemihydrat die stabile Phase [262].

Auch wenn Temperaturbereich und Metallkonzentrationen in [262] den hier untersuchten Bedingungen ähnlich sind, lassen sich die Ergebnisse, die in salzsauren Lösungen ermittelt wurden, nicht ohne weiteres auf Phosphorsäure-Schwefelsäure-Mischungen übertragen. Sie geben aber einen Hinweis darauf, dass die Chlorid-Ionen-Konzentration Einfluss auf den Phasenbestand von Calciumsulfat in Säuren haben kann. Eine Betrachtung des Zusammenhangs zwischen Chlorid-Konzentration und detektierter Mineralphase in dieser Arbeit zeigt, dass sich sowohl in den eisenhaltigen als auch aluminiumhaltigen Säuren bei Chlorid-Konzentrationen im Bereich von ca. 95 g/L Hemihydrat nachweisen lässt (Tabelle 32). Das lässt vermuten, dass auch hier, zumindest zum Teil, der Phasenwechsel mit dem Chloridgehalt der Lösung in Zusammenhang steht. Aller Wahrscheinlichkeit nach üben auch die Metalle einen Einfluss aus, wie sich beim Vergleich der 50 g/L-Eisenlösung und der 25 g/L-Aluminium-Lösung zeigt. Hier sind die Chloridgehalte mit 95 g/L und 99 g/L in etwa gleich, trotzdem ist in der eisenhaltigen Lösung nur Hemihydrat nachweisbar, in der aluminiumhaltigen Säure dagegen Hemihydrat und Dihydrat. Auch in [262] zeigt sich ein Fremdstoffeinfluss auf die stabile Mineralphase. Die Autoren stellen fest, dass das Überschreiten einer bestimmten Magnesiumkonzentration unter sonst gleichen Bedingungen einen Phasenwechsel von Dihydrat nach Hemihydrat induziert.

Damit lässt sich die Ursache für die unerwartete Hemihydrat-Bildung in dieser Arbeit nicht eindeutig identifizieren. Es erscheint aber wahrscheinlich, dass neben gelösten Metallen auch die Chlorid-Konzentration der Lösungen einen deutlichen Einfluss entfaltet.

### 5.3.2 Metallinduzierte Morphologieveränderung

Viele Untersuchungen zur Wirkung von Fremdstoffen auf Kristallisationsvorgänge berichten von massiven Effekten auf Wachstumsrate und Morphologie. Schon Konzentrationen im einstelligen mg/L-Bereich entfalten eine deutliche Wirkung. Als Ursache wird hier die kristallflächenspezifische Fremdstoffadsorption genannt (kinetischer Effekt) [42, 47, 263]. Zwar geben die Ergebnisse dieser Arbeit zur fremdstoffkonzentrationsabhängigen Veränderung der Wachstumsrate in Abschnitt 4.5.4 Hinweise, dass es bei Aluminium und Eisen zur Fremdstoffadsorption an die Kristalloberfläche kommt, ein deutlicher Morphologieeffekt tritt aber nur bei extrem hohen Metallkonzentrationen auf (25 g/L Al, 50 g/L Fe, Abschnitt 4.5.2). Da es in diesen Fällen aber auch jeweils zu einer Änderung des gebildeten Calciumsulfat-Polymorphs kommt, liegt die Vermutung nahe, dass die Kristallhabitusänderung Folge

des Phasenwechsels ist und nicht auf kristallflächenspezifische Fremdstoffadsorption zurückzuführen ist.

Nachfolgende Ausführungen sollen klären, warum in dieser Arbeit trotz zum Teil hoher Metallkonzentrationen der Lösungen keine so eindeutigen Habituswirkungen auftreten, wie sie von anderen Autoren berichtet werden. Im Mittelpunkt der Diskussion stehen pH-Wert der Mutterlauge und Betriebsweise des Kristallisations-Reaktors. Die Diskussion erfolgt getrennt für die Verunreinigungen Aluminium und Eisen (dreiwertige Ionen) sowie Kupfer, Zink und Mangan (zweiwertige Ionen). Für die Wirkung von Magnesium besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und den in der Literatur angeführten Effekten.

#### **5.3.2.1 Aluminium, Eisen**

Einen Beitrag zur geringen Wirkung von Aluminium und Eisen auf den Habitus -trotz der im Vergleich mit anderen Untersuchungen extremen Metallkonzentrationen- leistet vermutlich der niedrige pH-Wert, der bei den Kristallisationsversuchen dieser Arbeit vorherrschte. Es ist bekannt, dass die Fremdstoffbeeinflussung von Kristallisationsvorgängen pH-Wert-abhängig sein kann (Abschnitt 2.1.3.5). Dass dies auch für die Calciumsulfatkristallisation gilt, zeigen Untersuchungen zur Wirkung von Aluminium [69] und Polyacrylsäure [81, 264]. Auch bei der Kristallisation der anorganischen Salze Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat zeigt sich eine starke pH-Wert-Abhängigkeit der Effekte von Eisen und Aluminium [49 bis 51].

Buchfink erklärt den Morphologieeffekt von Aluminium auf die Ammoniumsulfatkristallisation hauptsächlich mit unterschiedlichen Oberflächenladungen der verschiedenen Kristallflächen. Da gelöstes Aluminium unabhängig davon, ob es als Ion oder Aqua-Komplex vorliegt, eine positive Ladung aufweist, besteht eine elektrostatische Anziehung zu den Kristallflächen, bei denen die negativ geladene Sulfatgruppe nach außen zeigt. Dagegen besteht tendenziell eine Abstoßung zu denjenigen Flächen des Ammoniumsulfatkristalls, bei denen die positiv geladene Ammoniumgruppe die Oberfläche dominiert [265]. Auch andere Autoren erklären die Morphologieveränderung von Kaliumdihydrogenphosphat in Anwesenheit dreiwertiger Metallionen mit kristallflächenspezifischer elektrostatischer Anziehung [266]. Das Ergebnis, dass sowohl bei der Ammoniumsulfatkristallisation als auch bei der Kaliumdihydrogenphosphatbildung der Fremdstoffeffekt am stärksten im pH-Bereich ausgeprägt ist, in dem der zweifach positiv geladene Aquakomplex dominiert, lässt sich mit den ebenfalls zweifach negativ geladenen Sulfat- bzw. Hydrogenphosphatgruppen erklären.

Vor diesem Hintergrund kann der niedrige pH-Wert der Mutterlauge als ein möglicher Grund angeführt werden, warum in dieser Arbeit in den meisten Fällen keine ausgeprägten Morphologieeffekte für die dreiwertigen Metalle Aluminium und Eisen nachgewiesen werden konnten. Auch wenn es zur Ausbildung von Aquakomplexen kommt, so sind diese aufgrund des niedrigen pH-Werts dreifach positiv geladen und weisen daher im Vergleich zu zweifach positiv geladenen Ionen eine geringere Affinität zur Adsorption an Kristallflächen auf, bei denen die zweifach negativ geladene Sulfatgruppe nach außen zeigt. Diese Argumentation ist ein möglicher Erklärungsansatz für den Widerspruch zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und denen anderer Untersuchungen, die von ausgeprägten Morphologieeffekten auf die Calciumsulfatkristallisation schon bei geringen Metallkonzentrationen berichten [47, 68, 70, 81, 267 bis 269]. Die Versuche in den zitierten Arbeiten wurden alle bei moderaten pH-Werten durchgeführt.

#### **5.3.2.2 Kupfer, Zink, Mangan**

Für den ebenfalls untersuchten Einfluss der zweiwertigen Metalle Kupfer, Zink und Mangan ist die Annahme einer pH-Wert-bedingten geringen elektrostatischen Anziehung zu den von Sulfatgruppen dominierten Kristallflächen als Erklärung jedoch nicht befriedigend, da sich ja hier auch im stark sauren Bereich Ionen bzw. Komplexe bilden, die aufgrund ihrer zweifach positiven Ladung eine hohe Affinität zur Adsorption an zweifach negativ geladenen Kristallflächen aufweisen sollten. Eine mögli-

che Erklärung für die Abwesenheit eines messbaren Fremdstoffeffekts ist, dass unter Versuchsbedingungen der Adsorptionsvorgang der Metallkomplexe an die Kristallfläche im Vergleich zum Kristallwachstums- bzw. Keimbildungsprozess deutlich langsamer verläuft. Der Argumentation zufolge besteht also eine elektrostatische Anziehung zwischen Kristalloberfläche und Metallkomplex, die in Relation zum Kristallwachstum langsam verlaufende Adsorption verhindert jedoch eine Bedeckung der Kristalloberfläche mit Fremdstoffen in relevantem Ausmaß und folglich eine Wirkung auf die Morphologie.

Diese Hypothese stützt eine Veröffentlichung zur Adsorptionskinetik von Aluminium, Eisen, Blei, Zink, Mangan und Kupfer an Kaliumdihydrogenphosphatkristallen. Hier zeigt sich, dass es je nach Metall mit etwa 10 min bis 30 min relativ lange dauert, bis sich das Adsorptionsgleichgewicht einstellt. Die Autoren stellen zudem fest, dass die Anlagerung der dreiwertigen Metallionen deutlich schneller verläuft als die der zweiwertigen [270].

Eine weitere mögliche Erklärung für einen geringen Adsorptionsgrad und damit schwache Wirkung der zweiwertigen Komplexe von Kupfer, Zink und Mangan an die Kristalloberfläche ist eine Verringerung deren elektrostatischen Potenzials durch Beteiligung von Dihydrogenphosphatmolekülen an der Hydrathülle um die Metallionen. Vergleichende Computersimulationen zur Oberflächenladungsdichte von Aqua-Metallkomplexen unter Beteiligung von Dihydrogenphosphationen zeigen, dass die negative Ladungsdichte und damit die elektrostatische Anziehung zu entgegengesetzt geladenen Teilchen bei diesen wesentlich niedriger ist als das der entsprechenden reinen Aquakomplexe [270]. Dies gilt für alle Metalle, also auch für Aluminium und Eisen.

### **5.3.2.3 Widerspruch der Ergebnisse zu denen anderer Arbeiten**

Zum Erklärungsansatz in Abschnitt 5.3.1, dass der niedrige pH-Wert der Grund für die Abwesenheit von deutlichen Morphologieeffekten bei den Versuchen mit Aluminium und Eisen ist, ist anzumerken, dass Ergebnisse anderer Autoren zum Teil im direkten Widerspruch dazu stehen. Die Fremdstoffwirkung von Aluminium und Eisen auf die Calciumsulfatkristallisation unter Bedingungen der Phosphorsäureherstellung, also in Lösungen mit niedrigen pH-Werten, ist gut untersucht (Abschnitt 2.1.4.1). Hier wird aber von zum Teil deutlichen Habitusänderungen durch die Anwesenheit von Metallen berichtet [53 bis 61, 63, 64, 73].

Eine abschließende Erklärung, warum andere Autoren in fremdstoffhaltiger Phosphorsäure trotz niedriger pH-Werte Effekte auf die Kristallform nachweisen, ist anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich. Eine naheliegende Vermutung ist, dass auch der Versuchsaufbau bzw. der experimentelle Ansatz Einfluss auf das Ausmaß des messbaren Fremdstoffeffekts hat. Anders als in dieser Arbeit werden in den oben genannten Arbeiten zum Teil keine Saatkristalle vorgelegt [61, 63], es wird die Umkristallisation von Hemihydrat zu Dihydrat untersucht [64] oder der Einfluss von zwei Verunreinigungen gleichzeitig betrachtet [57, 58, 73]. Einige Autoren verwenden Reinchemikalien [53, 60], andere nutzen industrielle Rohphosphorsäure als Mutterlauge [54, 57], welche neben den untersuchten Fremdstoffen noch andere Verunreinigungen enthält. Zudem wurden in den meisten Arbeiten die Experimente in kontinuierlich betriebenen Kristallisationsreaktoren durchgeführt und nicht in einem Semi-Batch-Ansatz wie in dieser Arbeit. Abschnitt 6.2. erläutert, warum in dieser Arbeit ein Batch-Ansatz gewählt wurde.

Zusammenfassend gesagt bleibt die Ursache für unerwartete Abwesenheit von eindeutigen Habitus-effekten für Aluminium und Eisen in dieser Arbeit unklar. Der präsentierte mögliche Erklärungsansatz des niedrigen pH-Wertes der Lösungen ist nicht vollständig schlüssig, da andere Autoren unter vergleichbaren Bedingungen einen Fremdstoffeinfluss auf die Kristallform feststellen. Es wird daher vermutet, dass auch der gewählte experimentelle Ansatz eine Rolle spielt.

#### 5.4 Ursache der Bildung des kolloidalen Feststoff in den Klärschlammascheextrakten

Auch andere Autoren berichten von der in dieser Arbeit beobachteten Feststoff- bzw. Gelbildung nach der sauren Extraktion von Klärschlammaschen (Abschnitt 4.6.3). Während Gorazda et al. keine weitere Erklärung für das Phänomen geben, vermuten Hong et al. eine Polymerisation von Kieselsäuren als Ursache [271, 272]. Kalmykova et al. berichten ebenfalls von einer Kolloidbildung in sauren Extrakten von Müllverbrennungsschlacken und führen dies auch auf die Bildung von Kieselsäuregel zurück [234].

Eine abschließende Aufklärung zur Ursache der in dieser Arbeit beobachteten Bildung eines feinverteilten Feststoffs ist mit den vorliegenden Ergebnissen nicht möglich. Trotzdem lassen sich einige Vermutungen über Natur und Herkunft des während der Extraktlagerung gebildeten Feststoffs anstellen. Der hohe Silizium- und Phosphorgehalt der flächigen Fragmente auf der Filtermembran, die den Großteil der Niederschlagsmasse ausmachen, legt nahe, dass es sich dabei um Silikophosphate handelt. Ein Vergleich der Röntgenbeugungsmuster der kolloidalen Feststoffe, die in dieser Arbeit auftraten, mit denen von synthetisch hergestellten amorphen Silikophosphaten zeigt einige Gemeinsamkeiten, insbesondere die diffuse Streuung im Bereich um  $20^\circ 2\theta$  (Abbildung 92, Abschnitt 4.6.3). Die Beugungsmuster der Feststoffe aus den Extrakten zeigen aber auch einige Peaks, die nicht sicher zugeordnet werden können.

Was die aluminium- und phosphorreichen Partikel auf der Oberfläche der Beläge angeht, fällt auf, dass sie sich nur im Extrakt der aluminiumreichen Asche W2 bilden. Da hier mittels Röntgendiffraktometrie kein Aluminiumphosphat nachweisbar ist, könnte geschlossen werden, dass es sich hier um amorphes Aluminiumphosphat handelt. Auch andere Autoren vermuten die Bildung einer amorphen Aluminium-Phosphor-Verbindung während der sauren Extraktion von Klärschlammasche [231]. Das Phänomen tritt hier allerdings im pH-Bereich um 4 auf, sinkt der pH-Wert unter 3, stellen sie eine vollständige Auflösung der Verbindung fest. Da der pH-Wert der in dieser Arbeit untersuchten Extrakte unter 1 liegt, müssen andere Gründe für die Bildung der knollenförmigen Körner vorliegen. Denkbar wäre z. B., dass sich die Partikel erst im Spritzenvorsatzfilter während des Ausspülvorgangs von anhaftendem Klärschlammascheextrakt mit Isopropanol bilden. Die Vermischung des Extrakts mit der Spülflüssigkeit könnte die Löslichkeit verändern und so zum Ausfallen einer amorphen aluminium- und phosphorreichen Verbindung führen. Für diesen Erklärungsansatz spricht, dass die Partikel nur auf der Oberfläche des silikophosphatreichen Belags zu finden und nicht eingebettet sind.

Ausgehend von der Annahme, dass es sich beim Niederschlag um Silizium-Phosphor-Verbindungen handelt, stellt sich die Frage nach dem Ursprung des reaktiven Siliziums in den Extrakten. Das Wirbelschichtbettmaterial Sand scheidet als Quelle aus, da es inert gegen Säuren ist. Eine mögliche Quelle ist Anorthit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), das in Klärschlammasche vorkommt, in dieser Arbeit aber in keiner der Aschen nachgewiesen werden konnte (Abschnitt 4.1.1.1). Die Röntgendiffraktometrie erfasst nur den kristallinen Teil der Asche, die aber auch in wesentlichem Umfang amorphe Bestandteile enthält [118, 123]. In diesem Zusammenhang sind Analysen anderer Autoren aufschlussreich, die neben den kristallinen Phasen in Klärschlammaschen auch amorphe phosphorhaltige Phasen identifizieren [124]. Mittels eines automatischen mineralogischen Analysesystems wurden hier phosphorhaltige Phasen ohne Fernordnung identifiziert, die in vielen Fällen auch Silizium enthalten. Da Phosphor durch die Säurebehandlung größtenteils in Lösung geht, ist es wahrscheinlich, dass sich auch das im amorphen Teil des Asche enthaltene Silizium löst, im Laufe der Zeit zu Silikophosphaten reagiert und schließlich als Feststoff ausfällt. Es ist erwähnenswert, dass bei den Analysen in [124] eine Klärschlammasche untersucht wurde, die aus derselben Anlage wie W1 stammt.

Für nasschemische Phosphorrückgewinnungsverfahren stellt die Silikophosphatbildung aus zwei Gründen eine Herausforderung dar: Zum einen wird dadurch die Weiterverarbeitung des Extrakts

erschwert. So berichten Gorazda et al., dass die mit der Kolloidentstehung einhergehende Gelbildung so ausgeprägt war, dass sie eine Fest-Flüssig-Trennung vollständig verhinderte [271]. Auch in dieser Arbeit zeigt sich ein starker Negativeffekt auf die Filtrationseigenschaften (Abschnitt 4.6.1.2). Zum anderen senkt das Ausfallen von phosphorreicher Feststoff die Effektivität des Rückgewinnungsverfahrens.

## **5.5 Schlussfolgerungen für die Umsetzung der Mitverwertung**

Nachfolgender Abschnitt prüft, welche Konsequenzen die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse für die Mitverwertung von Klärschlammasche im industriellen Herstellungsverfahren für Phosphorsäure haben und spricht Handlungsempfehlungen aus. Aufbauend auf den Ergebnissen und Erkenntnissen dieser Arbeit wird ein neues verfahrenstechnisches Konzept für die Klärschlammaschenmitverwertung bei der nasschemischen Phosphorsäureherstellung vorgeschlagen, das Vorteile gegenüber dem Stand der Technik bietet. Es erfolgt eine grobe Abschätzung, welche Rohphosphatsubstitutionsgrade durch die Umsetzung des Konzepts möglich erscheinen.

### **5.5.1 Partikelgrößenabhängige Coating-Neigung und Phosphorextraktionskinetik**

Aus den Versuchsergebnissen in Abschnitt 2.2.6 zur Frage der Neigung von Klärschlammaschen zur Ausbildung von inhibierenden Calciumsulfatschichten ergibt sich, dass auch Rückstände der thermischen Klärschlammverwertung trotz ihrer im Vergleich mit Rohphosphat deutlich geringeren Calciumgehalte bei hohen (5 %) Sulfatkonzentrationen des Extraktionsmittels eine Reaktionsinhibierung durch Calciumsulfat-Einhüllung zeigen. Da für Wirbelschichtaschen bei industrieüblichen Sulfatgehalten von 2,5 %  $\text{SO}_4^{2-}$  keine negativen Effekte auftreten, spricht aus Sicht der Calciumsulfat-Inhibierung nichts gegen eine Mitverwertung dieses Aschetyps im industriellen Herstellungsverfahren.

Anders verhält es bei den Rückständen der Rostfeuerung, die vermutlich aufgrund der größeren Partikel wesentlich anfälliger für den passivierenden Effekt sind. Wenn möglich sollte hier vor einer Verwertung eine Zerkleinerung der Grobfraktion erfolgen. Denkbar wäre, hierfür die ohnehin in den meisten Anlagen vorhandenen Rohphosphatmühlen zu verwenden. Erfahrungen mit Rohphosphat hoher Reaktivität zeigen, dass Partikel über 200  $\mu\text{m}$  besonders anfällig für die Calciumsulfat-Einhüllung sind; je nach Reaktivität des Rohphosphats werden Partikelgrößen im Bereich zwischen 30  $\mu\text{m}$  und ca. 160  $\mu\text{m}$  angestrebt [27]. Diese Werte scheinen auch für Klärschlammaschen plausibel.

Eine Zerkleinerung grober Rostaschepartikel kann auch aus Sicht der Phosphorfreisetzung sinnvoll sein. Abschnitt 4.2.6.1 zeigt, dass die Geschwindigkeit der Phosphorextraktion aus großen Partikeln verzögert erfolgt.

### **5.5.2 Verschiebung der metastabilen Zone durch fremdstoffinduzierte Veränderung der Calciumsulfatlöslichkeit sowie Viskositätserhöhung**

Für die Aschenmitverwertung im Industrieprozess bedeutet die in Abschnitt 4.4.1 festgestellte Erniedrigung der Calciumsulfatlöslichkeit durch extrahierte Aschebestandteile eine Verschiebung der metastabilen Zone im Phasendiagramm. Hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang die Wirkung von Kupfer, das im Vergleich zu den anderen untersuchten Metallen in höheren Konzentrationen einen besonders starken löslichkeitssenkenden Einfluss entfaltet (Abschnitt 4.4.1.1) und zudem durch eine hohe und relativ schnell verlaufende Freisetzung bei der Asche-Säure-Reaktion auffällt (Abschnitte 4.2.5.1 und 4.2.6.2). Diese Eigenschaften in Verbindung mit den im Vergleich zu Rohphosphat deutlich erhöhten Kupfergehalten von Klärschlammasche (Medianwert ca. 40fach höher, Abschnitt 4.1.1.3) können unter Umständen eine deutliche Lageveränderung der metastabilen Zone durch die Aschenmitverwertung nach sich ziehen.

Phosphorsäureanlagen operieren aus wirtschaftlichen Gründen nahe der Überlöslichkeitsgrenze, um hohe Kristallwachstumsgeschwindigkeiten zu realisieren (Abschnitt 2.2.5). Somit könnte unter sonst gleichen Bedingungen die Mitverwertung durch eine metallinduzierte Löslichkeitsverringern die

Übersättigung im Reaktor in den Keimbildungsbereich verschieben und so kleine, schlecht filtrierbare Kristalle erzeugen. Eine Absenkung der Rohstoffzuführungsrate wirkt dem entgegen, reduziert aber auch die Anlagenproduktivität. Bei der Mitverwertung sollte daher die jeweils in Frage kommende Asche auf den spezifischen Löslichkeitseinfluss ihrer Bestandteile geprüft werden. Auf eine Verwertung von stark kupferhaltigen Verbrennungsrückständen ist aus oben genannten Gründen unter Umständen zu verzichten. Gegebenenfalls ist eine vorherige (thermochemische) Aschenaufbereitung zur Reduktion des Kupfergehalts angezeigt. Andererseits lässt sich das Metall auch gut mittels Sulfidfällung aus sauren Lösungen abtrennen [273].

Neben der Senkung der Calciumsulfatlöslichkeit sind auch die in Abschnitt 4.4.2 festgestellten viskositätssteigernden Eigenschaften gelöster Aschebestandteile als negative Begleiterscheinung der Mitverwertung zu nennen. Sie können den diffusiven Stofftransports behindern und so das Calciumsulfatkristallwachstum stören, was unter Umständen in verschlechterten Filtrationseigenschaften resultiert.

### **5.5.3 Veränderung des Phasendiagramms durch gelöste Fremdstoffe**

Es ist bekannt, dass bereits eine Hemihydrat-Bildung in geringem Ausmaß den Betrieb einer Dihydrat-Anlage erheblich beeinflussen kann (Abschnitt 2.2.7), was auch die Ergebnisse zu den Filtrationseigenschaften des Kristallisats aus der magmatischen Rohsäure bestätigen (Abschnitt 4.6.1.3). Daher wäre eine teilweise Phasentransformation im Reaktor, verursacht durch die Mitverwertung von Klärschlammasche, ein starkes Argument gegen diesen Ansatz der Phosphorrückgewinnung. Die Ergebnisse dieser Arbeit legen jedoch nahe, dass eine unerwünschte Bildung von Hemihydrat im Dihydrat-Verfahren durch die Mitverwertung eher unwahrscheinlich ist.

In den Experimenten, bei denen es zur Hemihydrat-Bildung kam, scheinen die hohen Phosphorkonzentrationen (Rohsäure magmatisch) bzw. Chloridgehalte (aluminium- und eisenhaltige Lösungen) eine maßgebliche Rolle zu spielen. Letzteres ist ein Nebeneffekt der Zugabe der Metalle in Chloridform und bei der Mitverwertung realer Aschen nicht zu erwarten. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Klärschlammaschenextrakten war keine Phasentransformation festzustellen. Daraus folgt, dass durch die Mitverwertung in Hinblick auf eine unerwünschte Phasentransformation kein negativer Einfluss zu befürchten ist – zumindest wenn die Metallkonzentrationen im Reaktor sich im Bereich der hier untersuchten Extrakte bewegen.

### **5.5.4 Bildung kolloidaler Silikophosphate**

Für die Mitverwertung von Klärschlammaschen stellt die in Abschnitt 5.5.4 diskutierte Bildung polymerer Silikophosphate aller Wahrscheinlichkeit kein Problem dar. Im Gegensatz zu Klärschlammaschen enthalten Rohphosphate relativ große Mengen Fluor, welches im Aufschlussreaktor zunächst zu Flusssäure und in einem weiteren Schritt mit reaktivem Silizium zu Hexafluorokieselsäure reagiert, das anschließend abgetrennt wird. Wenn der Gehalt an reaktivem Silizium im Rohphosphat nicht ausreicht, um die gesamte entstehende Flusssäure umzusetzen, setzt der Anlagenbetreiber teilweise reaktives Siliziumdioxid zu, um die Bildung der korrosiven Säure zu verhindern [27]. Aus der Klärschlammasche freigesetztes Silizium wird also vermutlich eher mit rohphosphatstämmigen Fluor eine Bindung eingehen, als mit Phosphor zu Silikophosphat zu reagieren und wird deshalb keine negativen Effekte auf den Filtrationsschritt entfalten.

## **5.6 Neuartiges verfahrenstechnisches Konzept für die Mitverwertung von Klärschlammasche**

### **5.6.1 Nachteile der Mitverwertung über die direkte Beimischung von Klärschlammasche zum Rohphosphat**

Der direkte und zunächst naheliegende Weg, die Mitverwertung von Klärschlammasche bei der industriellen Phosphorsäureherstellung umzusetzen, ist, die Asche in Mischung mit dem Rohphosphat in den Prozess einzuspeisen, wie es auch der japanische Phosphorsäurehersteller Nippon Phosphoric Acid mit Beimischungsquoten von 2,5 Ma.-% bis max. 5 Ma.-% praktiziert (Abschnitt 2.4.7.1). Die Ergebnisse dieser Arbeit legen jedoch nahe, dass dieses Vorgehen insbesondere bei höheren Substitutionsgraden folgende Nachteile hat:

- Es kommt zu einer vermeidbaren Metallfreisetzung aus der Asche ohne relevante Vorteile für die Phosphorextraktion. Mit Verweilzeiten von 3 h bis 8 h und Säurekonzentrationen um 30 % [27] unterscheiden sich die Bedingungen in industriellen Anlagen deutlich von den in dieser Arbeit als vorteilhaft identifizierten Parametern für die Phosphorextraktion aus Klärschlammasche, insbesondere hinsichtlich der Empfehlung kurzer Extraktionsdauern (Abschnitt 5.2.5).
- Die Filtrationseigenschaften des anfallenden Phosphorgipses verschlechtern sich erheblich. Durch die gemeinsame Verarbeitung von Asche und Erz muss der säureunlösliche Extraktionsrückstand des Verbrennungsrückstands (ca. 40 % der Aschenmasse) gemeinsam mit dem Phosphorgips abgetrennt werden. Schon ein Anteil von 2,5 % Extraktionsrückstand im Phosphorgips erhöht den Filterkuchenwiderstand um 6 % bis 20 %. Eine grobe Abschätzung mittels Faustzahlen ergibt, dass dies einer Beimischung von 9 Ma.-% Asche zum Rohphosphat entspricht.

### **5.6.2 Darstellung des verfahrenstechnischen Konzepts der Rückstromextraktion**

Aufgrund der aufgezeigten Nachteile einer direkten Beimischung von Asche zum Rohphosphat wird das neuartige Konzept der Rückstromextraktion für die Aschenmitverwertung in der nasschemischen Phosphorsäureherstellung vorgeschlagen. Der alternative Ansatz greift die verschiedenen in dieser Arbeit über Laborversuche gewonnenen Erkenntnisse auf. Kern des Konzeptes ist, einen separaten Prozessschritt für die Ascheextraktion zu implementieren, um so die Möglichkeit zu eröffnen, im Prozess unterschiedliche Reaktionsbedingungen für die Asche-Säure-Reaktion und den Rohphosphataufschluss einzustellen. Dieses Vorgehen vermindert die Metallfreisetzung aus der Klärschlammasche und ermöglicht den säureunlöslichen Extraktionsrückstand als separaten Stoffstrom abzutrennen und so eine Beeinträchtigung der Gipsfiltration durch eine Vermischung mit Ascheresten zu vermeiden.

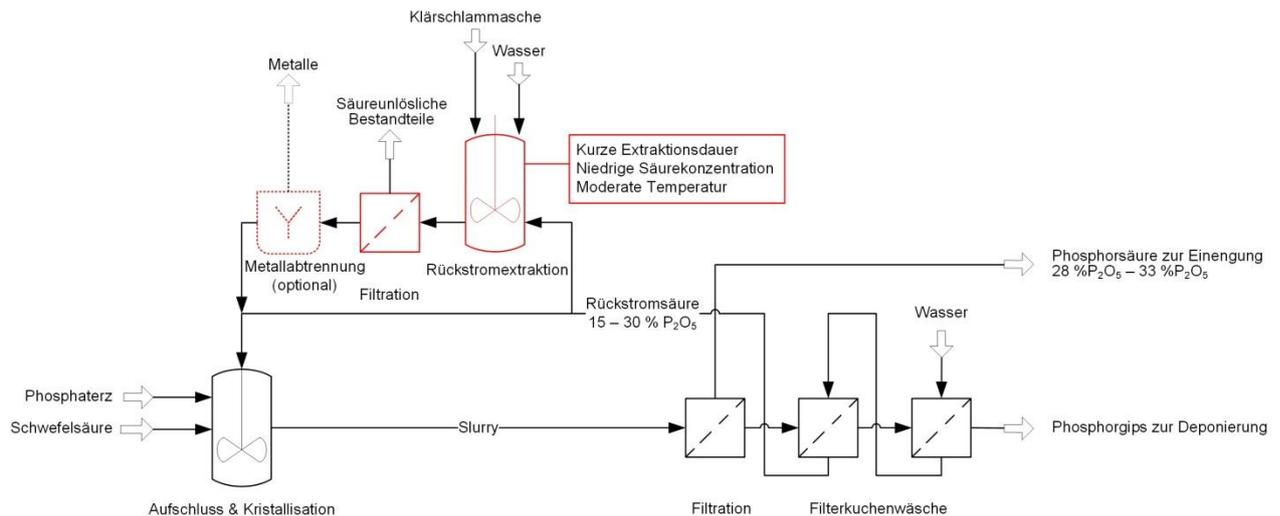


Abbildung 98 Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Konzepts der Rückstromextraktion zur Umsetzung der Mitverwertung von Klärschlammasche bei der industriellen Phosphorsäureherstellung; eigene Darstellung

Abbildung 98 zeigt schematisch das Konzept der Rückstromextraktion von Klärschlammasche. Als Extraktionsmittel dient ein Teil der Rückstromsäure mit einer Temperatur im Bereich um  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , die ohnehin verfahrensintern zur Regelung der Calciumsulfatkristallisation im Kreis geführt wird. Nach dem Phosphorextraktionsschritt, der eine Kontaktzeit vorsieht, die deutlich kürzer ist als die mittlere Verweilzeit im Rohphosphat-Reaktor, erfolgt eine Abtrennung des säureunlöslichen Ascherückstandes mit anschließender Filterkuchenwäsche. Da die Konzentration der Rückstromsäure mit 15 % bis 30 % höher ist, als der in Abschnitt 5.2.5 als optimal identifizierte Wert von 5 %, sieht das Konzept einen Verdünnungsschritt mit Wasser vor. Hier ist anzumerken, dass sich die Säurekonzentration 5 % für relativ niedrige Fest-Flüssig-Verhältnisse als optimal erwiesen hat. Es ist wahrscheinlich, dass sich bei gesteigerten Feststoffgehalten höhere optimale Säurekonzentrationen ergeben. Die Wasserbilanz des Verfahrens wird durch die vorgenommene Säureverdünnung nicht beeinträchtigt, da hier Prozesswasser aus der zweiten oder dritten Stufe der Filterkuchenwäsche zum Einsatz kommt, das sonst direkt in den Aufschlussreaktor gegeben worden wäre.

Optional schließt sich eine Metallabtrennung aus dem phosphorreichen Extrakt an, z. B. mittels Solventextraktion oder Ionentausch. Vorteilhaft ist hierbei, dass ein verhältnismäßig kleiner Volumenstrom behandelt wird. Anschließend wird der phosphorreiche, metallarme Extrakt mit der Rückstromsäure zusammengeführt und in den Aufschlussreaktor eingespeist.

Das vorgeschlagene Mitverwertungskonzept weist Gemeinsamkeiten mit dem in Abschnitt 2.4.7.4 vorgestellten Ansatz der Aschenmitverwertung im EcoPhos-DCP-Verfahren auf. Auch hier wird ein verfahrensintern rezirkulierter Säurestrom für einen separaten Extraktionsschritt von Klärschlammasche genutzt. Ein wesentlicher Vorteil des in dieser Arbeit entwickelten Ansatzes gegenüber der EcoPhos-Variante ist jedoch die vorgesehene Verdünnung des Extraktionsmittels mit Prozesswasser, um im Reaktor optimale Bedingungen hinsichtlich Phosphor- und Metallextraktion einzustellen.

Abbildung 99 verdeutlicht die durch die Umsetzung der Rückstromextraktion erzielbaren Vorteile anhand der Verminderung der Elementfreisetzung durch eine Anpassung der Extraktionsbedingungen hinsichtlich Dauer und Säurekonzentration. Für die untersuchten Wirbelschichtaschen ergibt sich eine Reduktion der Metallfreisetzung von bis zu 90 % (Chrom, W1), während die Calcium- bzw. Phosphorverluste mit unter 10 % relativ gering ausfallen (Phosphorverluste Rostasche R2 ca. 20 %). Aufgrund der deutlicher stärkeren Zeitabhängigkeit der Eisenfreisetzung im Vergleich zur Extraktion von Aluminium sind die Vorteile des Konzepts bei der Mitverwertung eisenreicher Aschen besonders stark ausgeprägt.

### Verminderung Freisetzung 2,5 min 5 % vs. 45 min 30 %

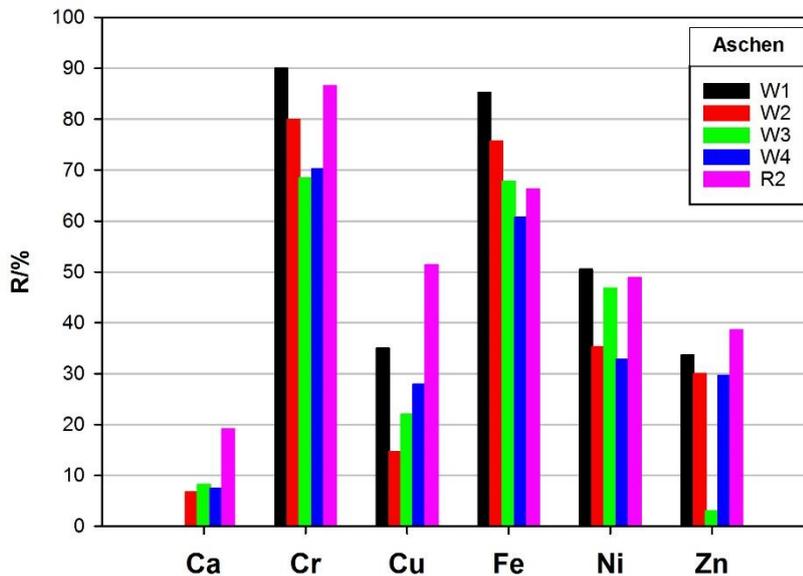


Abbildung 99 Abschätzung der erreichbaren Reduktion der Metallfreisetzung im Rahmen der Mitverwertung von Klärschlammasche bei der Phosphorsäureherstellung durch Implementierung des verfahrenstechnischen Konzepts der Rückstromextraktion; 5 %, 75 °C, 0,04 g/mL, 30 %, 75 °C, 0,02 g/mL; eigene Darstellung

#### 5.6.3 Grobe Abschätzung realisierbarer Rohphosphatsubstitutionsgrade

Es ist von Interesse, welche Beimischungsquoten für Klärschlammasche durch Umsetzung des in Abschnitt 5.6.2 dargestellten Rückstromextraktionskonzepts erreichbar sind, ohne dabei den stabilen Anlagenbetrieb zu gefährden, insbesondere den reibungslosen Verlauf der Gipsfiltration. Eine präzise Beantwortung der Frage ist pauschal nicht möglich, da die Höhe des realisierbaren Rohphosphatsubstitutionsgrades u. a. stark von der jeweiligen Asche- und Rohphosphatzusammensetzung abhängt.

An dieser Stelle erfolgt hierzu eine grobe mit Unsicherheit behaftete Abschätzung, die die Zunahme der Fremdstofffracht von industriellen Rohsäuren für eine hypothetische Aschenmitverwertung (5 % und 10 % massenbezogene Rohphosphatsubstitution) rechnerisch ermittelt. Grundlage sind Mittelwerte zur Klärschlammaschen- bzw. Rohphosphatzusammensetzung [23, 26], tabellierte Erz-Säure-Fremdstoff-Transferkoeffizienten im Produktionsverfahren, welche die Anreicherung durch Kreislauf-führung der Rückstromsäure berücksichtigen [24] und kumulierte Fremdstoffgehalte industrieller Rohsäuren [95]. Die Erz-Säure-Fremdstoff-Transferkoeffizienten werden mit den im vorherigen Abschnitt dargestellten Reduktionsraten der Metallextraktion modifiziert, um den Effekt der Implementierung der Rückstromextraktion abzubilden. Da sich in der Arbeit herausgestellt hat, dass die neben Aluminium, Eisen und Magnesium untersuchten klärschlammtypischen Verunreinigungen Kupfer, Zink und Mangan keinen direkt Effekt auf die Filtrationseigenschaften von Phosphorgips entfalten und sich auch in den Klärschlammascheextrakten keine gravierenden Beeinträchtigungen zeigten, werden vereinfachend nur die Verunreinigungen Aluminium, Eisen und Magnesium betrachtet. Klärschlammaschen weisen für diese Elemente im Vergleich mit Rohphosphat relativ hohe Gehalte auf (Abbildung 47), zudem gelten sie bei der Phosphorsäureherstellung als wichtige Störstoffe in Bezug auf die Filtration [27]. Der Abschätzung liegt zudem die Annahme zugrunde, dass eine phosphorreiche Klärschlammasche mitverwertet wird, deren Phosphorgehalt 90 % des Rohphosphatwertes beträgt. Die mit der Umsetzung der Rückstromextraktion verbundenen geringfügigen Phosphoreinbußen von ca. 10 % werden ebenfalls berücksichtigt.

Tabelle 33 fasst die Annahmen der Abschätzung zusammen und gibt an, welche rechnerische Zunahme des kumulierten Fremdstoffgehalts auf Basis der dargestellten Annahmen für massenbezogene Rohphosphatsubstitutionsgrade von 5 % und 10 % sich ergeben. Tabelle 34 zeigt summierte Fremdstoffgehalte für Rohsäuren aus der Literatur [95] und dieser Arbeit. Zur Einordnung ebenfalls dargestellt sind die Gehalte der untersuchten Aschenextrakte.

Tabelle 33 Annahmen der Abschätzung zum realisierbaren Rohphosphatsubstitutionsgrad durch Umsetzung des Konzepts der Rückstromextraktion. Erz-Säure-Transferkoeffizienten >1 ergeben sich durch die prozessinterne Kreislaufführung von Rückstromsäure und der damit verbundenen Fremdstoffanreicherung

Element	Mittlerer Gehalt kommunale Asche / (mg/kg)	Mittlerer Gehalt Rohphosphat / (mg/kg)	Erz-Säure-Transferkoeffizient/-	Reduktion Transferkoeffizient durch Implementierung Rückstromextraktion/%	Asche-Säure-Transferkoeffizient/-	Rohphosphatsubstitutionsgrad /Ma.-%	
						5	10
Quelle	[26]	[23]	[24]	Abschnitte 0 und 4.2.5	-	5	10
Al	54.450	4.561	0,85	15	0,72	Erhöhung Fremdstoffgehalt durch Mitverwertung/(mg/L) +3.677    +7.355	
Fe	106.577	7.346	1,18	80	0,24		
Mg	12.962	4.068	1,12	15	0,95		
P	90 % Rohphosphat		0,95	10	0,86		

Tabelle 34 Kumulierte Fremdstoffgehalte (Al, Fe, Mg) von Rohphosphorsäurezusammensetzungen aus der Literatur [95] und dieser Arbeit sowie der untersuchten Klärschlamm-Ascheextrakte. Gehalte einheitlich auf 30 %ige Säurekonzentration umgerechnet. Rechnerisch ermittelte Fremdstoffgehalte für die Mitverwertung von 5 % und 10 % Klärschlamm-Asche. Fett: Maximalwert der industriellen Rohsäure und 10 %-Mitverwertungssäuren, die diesen Wert unterschreiten.

Phosphorsäure	Kumulierter Fremdstoffgehalt (Al Fe Mg)/(mg/L)		
	Gehalt bei Mitverwertung von/Ma.-%		
	0	5	10
Rohsäure sedimentär	3.909	7.586	<b>11.264</b>
Rohsäure magmatisch	6.086	9.763	13.441
Marokko	4.473	8.151	<b>11.828</b>
North Carolina	<b>12.905</b>	16.583	20.260
Idaho	12.024	15.701	19.379
Kola	6.924	10.602	14.279
W1-Extrakt	15.484		
W2-Extrakt	12.208		

Die theoretische Abschätzung bringt folgende Erkenntnisse:

- Bei den Asche-Säure-Transferkoeffizienten zeigt sich, dass eine Umsetzung der Rückstromextraktion bei Eisen eine besonders starke Verringerung des Werts bewirkt (Absenkung von 1,18 auf 0,24).
- Für Aluminium und Magnesium ergibt sich ebenfalls eine Verringerung der Transferkoeffizienten, die jedoch kleiner ausfällt als im Falle von Eisen. Ursächlich für die geringere Reduktion ist, dass sowohl Aluminium als auch Magnesium im Vergleich zu Eisen eine weniger stark verzögerte Freisetzungskinetik aufweisen.

- Eine massenbezogene Substitution von Rohphosphat durch Klärschlammasche in Höhe von 10 % bewirkt rechnerisch eine Erhöhung des kumulierten Fremdstoffgehaltes von Aluminium, Eisen und Magnesium um ca. 7.350 mg/L.
- Fremdstoffgehalte industrieller Rohsäuren schwanken stark (ca. 4.000 mg/L bis ca. 13.000 mg/L), von den betrachteten Industrieproben weist die Säure aus North Carolina höhere Gehalte auf als der W2-Klärschlammaschenextrakt.
- Werden phosphorreiche Klärschlammaschen zusammen mit fremdstoffarmen Erzen verarbeitet, so lassen sich auch bei Beimischungsquoten von 10 % Rohsäuren erzeugen, die in Bezug auf den kumulierten Gehalt von Aluminium, Eisen und Magnesium mit Produkten vergleichbar sind, die ohne Sekundärphosphate hergestellt wurden (fettgedruckte Werte in Tabelle 34).

Der Phosphorsäurehersteller Nippon Phosphoric Acid gibt als maximal realisierbaren Rohphosphatsubstitutionsgrad 5 Ma.-% an, bei dem es zu keiner relevanten Beeinträchtigung der Filtration kommt (Abschnitt 2.4.7.1). Vor diesem Hintergrund ist das Rückstromextraktionskonzept eine gegenüber dem Stand der Technik signifikant verbesserte Umsetzung der Klärschlammaschenmitverwertung. Dies gilt für die gemeinsame Verwertung von phosphorreichen Aschen und fremdstoffarmen Rohphosphaten.

## **5.7 Zusammenfassung der Schlussfolgerungen zur Umsetzung der Mitverwertung**

Die Übertragung der Laborergebnisse in konkrete Schlussfolgerungen bzw. Handlungsempfehlungen zur Umsetzung der Mitverwertung ergibt, dass aus verfahrenstechnischer Sicht auch eine Mitverwertung von Verbrennungsrückständen eisen- oder aluminiumgefällter Klärschlämme in gewissem Umfang möglich ist. Eine Anfälligkeit für eine reaktionsinhibierende Calciumsulfateinhüllung hat sich nur für große Rostaschenpartikel ergeben, dem kann aber mit einer Partikelgrößenreduktion begegnet werden. Die Lageverschiebung der metastabilen Zone als Folge des Löslichkeitseinflusses klärschlammtypischer Metalle kann der Anlagenbetreiber durch sorgfältige Auswahl der Aschen begrenzen bzw. über Reduktion der Reaktandenzuführung kompensieren. Die in der Arbeit teilweise beobachtete Phasentransformation sowie die festgestellte Beeinträchtigung der Filtration durch kolloidale Silikophosphatverbindungen sind bei Einhaltung der ermittelten maximalen Beimischungsquoten bzw. der gemeinsamen Verarbeitung mit fluorhaltigen Erzen eher unwahrscheinlich.

Bei der Umsetzung des Konzepts der Rückstromextraktion kann im Vergleich zur direkten Beimischung von Klärschlammasche eine zum Teil deutliche Reduktion der unerwünschten Co-Extraktion von Chrom, Kupfer, Eisen, Nickel und Zink erreicht werden, während nur geringfügige Einbußen bei der Phosphorfreisetzung auftreten. Die durch die Verfahrensanpassung ermöglichte separate Abtrennung der säureunlöslichen Aschereste vermeidet eine Beeinträchtigung der Gipsfiltration. Eine grobe Abschätzung der mittels Rückstromextraktion realisierbaren maximaler Beimischungsquoten, welche zu keinen wesentlichen Beeinträchtigungen der Gipsfiltration führt, ergibt einen Wert von rund 10 Ma.-%, wenn die Klärschlammasche zur Teilsubstitution von fremdstoffarmen Rohphosphat genutzt wird. In diesem Fall erscheint eine Verdopplung gegenüber dem Stand der Technik möglich. Für die konkrete Festlegung des realisierbaren Rohphosphatsubstitutionsgrades sind jedoch Vorversuche mit den jeweiligen Rohstoffen notwendig.

Aufgrund der im Vergleich zu Aluminium ausgeprägteren Zeitabhängigkeit der Freisetzung von Eisen ist die Vorteilhaftigkeit der Rückstromextraktion bei Aschen eisengefällter Schlämme besonders ausgeprägt. Aschen mit hohen Kupfergehalten sollten ggf. vor der Mitverwertung einer Aufbereitung zur Reduktion des Metallgehalts unterzogen werden.



## 6 Fazit und Ausblick

### 6.1 Zielerreichung

Die Ergebnisse der Arbeit leisten einen Beitrag zur Beantwortung folgender zu Beginn aufgeworfener Fragestellungen.

- Wie gestaltet sich die Phosphor- und Metallfreisetzung aus Klärschlammasche unter Bedingungen, wie sie im Aufschlussreaktor einer Phosphorsäureanlage vorherrschen?
- Welchen Einfluss haben die Reaktionsparameter Säureart, -konzentration, -temperatur und Aschenpartikelgröße auf die Elementfreisetzung?
- Wie ist die zeitliche Veränderung von Partikelgröße und -masse der Asche während des Extraktionsvorgangs?
- Wie verändern sich die Zusammensetzung, die Elementverteilung und der Phasenbestand des Aschepartikels während des Extraktionsvorgangs?
- Lässt sich die Freisetzung von Phosphor und Metallen aus Klärschlammasche bei der sauren Extraktion mit einem der gängigen Modelle für nichtkatalytische Fest-Flüssig-Reaktionen beschreiben?
- Wie gestaltet sich die Freisetzungskinetik von Phosphor und Metallen innerhalb der ersten 5 min nach Asche-Säure-Kontakt?
- Wie wirkt sich die Anwesenheit der klärschlammtypischen Metalle Aluminium, Eisen, Magnesium, Kupfer, Zink und Mangan auf die Löslichkeit von Calciumsulfat in Phosphorsäure sowie die Viskosität der Lösung aus?
- Wie beeinflussen die genannten metallischen Verunreinigungen bei der Calciumsulfatkristallisation in Phosphorsäure unter simulierten Industriebedingungen die Kristallwachstumsrate, die Kristallform, den Kristallphasenbestand und den Übersättigungsgrad der Mutterlauge?
- Lässt sich das Verhalten von Klärschlammascheextrakten in Bezug auf Säureeigenschaften (Löslichkeit, Viskosität) und Beeinflussung der Calciumsulfatkristallisation mit synthetischen Modelllösungen beschreiben?
- Welcher Einfluss ergibt sich auf die Filtrationseigenschaften durch die fremdstoffinduzierte Veränderung der Kristalleigenschaften und die Anwesenheit von säureunlöslichen Ascherückständen in der Gips-Phosphorsäure-Suspension?

Neben der Beleuchtung der Themengebiete „saure Extraktion von Klärschlammasche“ und „Fremdstoffeinfluss auf Kristallisation bzw. Filtration“ konnte auch die vor Versuchsbeginn nicht erwartete Bildung eines kolloidalen Feststoffs in Klärschlammaschenextrakten untersucht werden.

Die prinzipielle Wirkung von klärschlammtypischen Metallen auf die Calciumsulfatkristallisation bzw. -filtration unter simulierten Industriebedingungen konnte untersucht werden. Die Erfassung der fremdstoffinduzierten Veränderungen der Säureeigenschaften brachte neue Erkenntnisse, insbesondere zur Wirkung des Mehrstoffsystems Klärschlammascheextrakt. Die Fremdstoffwirkung auf den Kristallisationsprozess selbst wurde ebenso betrachtet. Hier hat sich gezeigt, dass der experimentelle Ansatz nur bedingt für eine Beantwortung der Fragestellung geeignet ist. Dies war vor Versuchsbeginn nicht ersichtlich. Die Erkenntnis kann jedoch für weitere Forschungsanstrengungen nützlich sein.

Auf dem Feld der Asche-Säure-Reaktion ergaben sich neue und relevante Ergebnisse. Eine in der Fachwelt bisher nicht bekannte Erkenntnis dieser Arbeit ist, dass die Freisetzungskinetik von Phosphor im Vergleich mit der einiger Metalle deutlich schneller verläuft. Demnach kann durch die Anwendung eines vorteilhaften Parametersets an Extraktionsbedingungen, das insbesondere durch kurze Asche-Säure-Kontaktzeiten gekennzeichnet ist, eine in gewissem Umfang selektive Rücklösung

von Phosphor erfolgen bzw. die unerwünschte Co-Extraktion von Metallen unterdrückt werden. Das als vorteilhaft identifizierte Parameterset an Reaktionsbedingungen wird unter der Abkürzung „SMART-Extraction“ zusammengefasst. Ein weiteres wesentliches Ergebnis ist die Formulierung der Hypothese, dass die saure Extraktion von Klärschlammasche in abgrenzbaren Phasen verläuft. Sowohl SMART-Extraction als auch das postulierte Phasenmodell für die Asche-Säure-Reaktion sind Weiterentwicklungen des Forschungsstands.

Zentrales Ergebnis der Arbeit ist ein neuartiges verfahrenstechnisches Konzept für die Umsetzung der Mitverwertung von Klärschlammasche, das die verschiedenen in der Arbeit gewonnenen Erkenntnisse aufgreift. Die als Rückstromextraktion bezeichnete Verfahrensmodifikation sieht einen separaten Prozessschritt für die Phosphorextraktion aus Klärschlammasche getrennt vom Rohphosphataufschluss vor und vermeidet so Nachteile, die mit einer gemeinsamen Verarbeitung von Verbrennungsrückstand und Phosphaterz verbunden wären. Eine grobe Abschätzung ergibt, dass so unter günstigen Umständen ein massenbezogener Rohphosphatsubstitutionsgrad von bis zu 10 % möglich erscheint, ohne die Filtrationseigenschaften des anfallenden Phosphorgipses wesentlich zu beeinträchtigen. Aufgrund der Schwankungsbreiten der Zusammensetzung sowohl von Klärschlammaschen als auch von Rohphosphaten sind vor einer Umsetzung jedoch Versuche mit den jeweiligen Phosphorrohstoffen empfehlenswert.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass auf Basis der vorliegenden Ergebnisse die übergeordnete Fragestellung der Arbeit, ob auch metallreiche Klärschlammaschen für die Mitverwertung grundsätzlich geeignet sind, mit ja beantwortet werden kann. Eine Antwort auf die Frage nach der aus verfahrenstechnischer Sicht maximal möglichen Beimischungsquote, die zu keiner wesentlichen Beeinträchtigung der Gipsfiltration führt, ist pauschal nicht möglich. Unter günstigen Umständen (fremdstoffarmes Rohphosphat, phosphorreiche Klärschlammasche) und bei Implementierung des Rückstromextraktionskonzeptes scheint hier ein Wert von bis zu 10 % möglich. Vor der Umsetzung ist jedoch in jedem Fall eine Einzelfallprüfung notwendig.

## **6.2 Kritische Methodenreflexion und Identifikation von weiterem Forschungsbedarf**

### **6.2.1 Saure Extraktion von Klärschlammasche**

Die zur Untersuchung der Asche-Säure-Reaktion verwendeten Methoden und Versuchsaufbauten lehnen sich an experimentelle Ansätze zur Erforschung des sauren Aufschlusses von Rohphosphat an. Sie haben sich als geeignet erwiesen, um den aufgeworfenen Fragen nachzugehen. In einigen Fällen zeigten sie jedoch Limitierungen, die nachfolgend dargestellt sind. Darauf aufbauend werden Vorschläge unterbreitet, die festgestellten Einschränkungen zu überkommen und Anregungen für weitere Untersuchungen gegeben.

Für die Extraktionsversuche wurde ein niedriges Fest-Flüssig-Verhältnis gewählt, um den Einfluss unvollständiger Vermischung zu eliminieren und eine schnelle Fest-Flüssig-Trennung mittels Spritzenvorsatzfilter zu ermöglichen. Für eine industrielle Umsetzung der Mitverwertung sind Feststoffanteile von umgerechnet 10 g Asche pro Liter Säure unrealistisch niedrig. Es sollte daher geprüft werden, ob sich die in dieser Arbeit ermittelten Erkenntnisse in Versuchen mit höheren Fest-Flüssig-Verhältnissen bestätigen lassen.

Limitierungen des Versuchsaufbaus zeigten sich bei der zeitlichen Erfassung der schnell verlaufenden Calciumfreisetzung bei Asche-Säure-Kontakt. Insbesondere bei den feinen Wirbelschichtaschen konnte die angewendete manuelle Probennahmetechnik das Reaktionsgeschehen nicht in einem Ausmaß erfassen, das eine belastbare Auswertung zugelassen hätte (Abschnitt 4.3.1). Eine Prüfung der Extraktionskinetik auf Passung mit Modellen nichtkatalytischer Fest-Flüssig-Reaktionen war daher nicht möglich. In weiteren Untersuchungen könnte der Reaktionsfortschritt der sauren Calciumextraktion aus Klärschlammasche mittels ionenselektiver Elektroden erfasst werden. Die Analyse-

technik ermöglicht quasi-kontinuierliche Konzentrationsmessungen und kann so auch den Umsatzverlauf in den ersten Sekunden der Reaktion verfolgen. Hier ist zu beachten, dass sie nicht für Messungen in Lösungen mit sehr niedrigem pH-Wert und Temperaturen über 40 °C geeignet ist und zudem sensitiv auf Zink-Ionen reagiert [274]. Die Extraktionsversuche sollten daher in gering konzentrierter Säure durchgeführt werden, und es sollte eine Möglichkeit identifiziert werden, um den Zinkeinfluss auf die Messung zu eliminieren.

Eine weitere Limitierung der angewandten Methoden ergab sich im Fall der Analytik von Blei. In dieser Arbeit konnten hier aufgrund der zu geringen Empfindlichkeit des zur Verfügung stehenden ICP-OES-Geräts keine zuverlässigen Messungen vorgenommen werden (Abschnitt 3.2.2). Geringere Verdünnungen der Analyseproben hätten hier Abhilfe geschafft, da die damit einhergehende Salzfrachterhöhung jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach andere schwerwiegendere Analytikprobleme mit sich gebracht hätte, wurde darauf verzichtet. Die Bleianalytik mittels spektroskopischer Verfahren gilt als herausfordernd, stellt für moderne ICP-OES-Geräte jedoch in der Regel kein Problem dar. Klärschlammaschen weisen im Vergleich mit Rohphosphaten relativ hohe Gehalte des ökotoxikologisch bedenklichen Metalls auf (Medianwert ca. 7fach höher, Abbildung 47). Erkenntnisse zum Freisetzungsverhalten insbesondere zur Extraktionskinetik sind daher aufschlussreich und könnten Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Diese Arbeit stellt die Hypothese auf, dass die Reaktion zwischen Klärschlammasche und Säuren in voneinander abgrenzbaren Phasen verläuft (Abschnitt 5.2.3). Hierbei handelt es sich um eine theoretische Schlussfolgerung, die in der Zusammenschau verschiedener experimenteller Befunde plausibel erscheint. Weitere Untersuchungen sollten klären, ob sich das postulierte Phasenmodell bestätigen oder widerlegen lässt. Ein vielversprechender Ansatz hierzu wäre z. B., die Veränderungen einzelner Aschepartikel mittels mikroskopischer Methoden während der sauren Extraktion zu erfassen. Dorozhkin hat zur Untersuchung des Rohphosphataufschlusses Experimente dieser Art mit einzelnen Fluorapatit-Kristallen vorgenommen [275]. Es sollte geprüft werden, ob sich der verwendete Versuchsaufbau auf die Reaktion von Klärschlammasche mit Säuren übertragen lässt.

### **6.2.2 Fremdstoffeinfluss klärschlammtypischer Metalle auf die Calciumsulfatkristallisation**

Ein Vorteil des für die Untersuchung der Calciumsulfatkristallisation verwendeten experimentellen Ansatzes der Semi-Batch-Kristallisation ist, dass mit vertretbarem zeitlichem Aufwand eine große Zahl an Versuchen zur Wirkung verschiedener Fremdstoffe durchgeführt werden konnte. Ein grundsätzlicher Nachteil der Batch-Fahrweise ist, dass die im Reaktionsgefäß vorherrschenden Bedingungen nur teilweise die Verhältnisse in einer kontinuierlich betriebenen industriellen Phosphorsäureanlage widerspiegeln.

Da eine Literaturrecherche ergab, dass auch andere Autoren mittels eines Semi-Batch-Ansatzes den Einfluss von metallischen Verunreinigungen auf die Calciumsulfatkristallisation untersuchen, fiel die Entscheidung nach Abwägung der Vor- und Nachteile auf den dargestellten Versuchsaufbau. Er lehnt sich stark an Experimente von Feldmann et al. an, die in der Arbeit die Wirkung von Verunreinigungen auf die Calciumsulfatkristallisation in konzentrierten Salzsäure untersuchen [71]. Auch Kruger et al. verwenden für die Ermittlung des Fremdstoffeinflusses unter Bedingungen der Phosphorsäureherstellung einen ähnlichen Ansatz. Ein prinzipieller Unterschied zum Vorgehen dieser Arbeit besteht hier lediglich hinsichtlich der Zugabe des Calciums als Feststoff ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) statt der Zudosierung in Lösung [54, 55]. In beiden Arbeiten konnten Morphologieeffekte und, im Fall der Experimente in Phosphorsäure, auch ein deutlicher Einfluss auf die Filtrationseigenschaften des Kristallisats festgestellt werden. Der Vergleich der Versuchsbedingungen der genannten Arbeiten mit den in dieser Arbeit gewählten Parametern zeigt, dass in den eigenen Untersuchungen wesentlich höhere Metallgehalte betrachtet wurden, was eigentlich eine ausgeprägtere Wirkung erwarten lässt.

Auch vor dem Hintergrund der Überlegungen in Abschnitt 5.3.2.3 ergibt sich die Erkenntnis, dass der genutzte Versuchsaufbau in Kombination mit den hier gewählten spezifischen Versuchsbedingungen nicht optimal ist, um die Frage nach der Wirkung klärschlammtyper Metalle auf Kristallhabitus bzw. Filtrationseigenschaften von Calciumsulfat zu untersuchen. Aufgrund der Ergebnisse der oben angeführten Arbeiten war dies vor Versuchsbeginn nicht abzusehen. Zukünftige Untersuchungen zum Fremdstoffeinfluss auf die Kristallisation sollten einen anderen Ansatz wählen.

Methodenlimitierungen zeigten sich in einigen Fällen auch bei der Kristallwachstumsratenermittlung, die auf der über Laserdiffraktometrie erfassten Änderung der mittleren Partikelgröße im Zeitverlauf basierte (Abschnitt 3.4.1). Für den Großteil der Versuche konnten hier gute Ergebnisse erzielt werden. Die Methode stößt jedoch an ihre Grenzen in Situationen, in denen die Kristallbildung stark gestört ist, wie z. B. bei den Versuchen in unverdünnten Klärschlammmascheextrakten. In diesem Fall bildete sich zwar ein Kristallinat, da sich die mittlere Partikelgröße im Zeitverlauf nicht wesentlich änderte, wurden Wachstumsraten um 0 ermittelt, was das tatsächliche Reaktionsgeschehen nur ungenügend widerspiegelt. Auch im Fall der hochkonzentrierten Aluminium- und Eisenlösungen war keine Wachstumsratenermittlung möglich, da sich nadelförmige Kristalle bildeten, die mittels Laserdiffraktometrie nicht sinnvoll vermessen werden können.

Ausgehend von der Feststellung, dass Kristallisationsversuche in Semi-Batch-Fahrweise mit den hier angewandten Versuchsparametern für die Untersuchung der Fremdstoffwirkung auf die Calciumsulfatkristallisation nur bedingt geeignet sind, wird empfohlen, zukünftige Untersuchungen in kontinuierlich betriebenen Kristallisationsreaktoren durchzuführen. Bedingt durch den kontinuierlichen Betrieb ergibt sich hier die Notwendigkeit, eine andere Methode zur Bestimmung des Kristallwachstums anzuwenden.

Hier würde sich ein im Englischen als „Mixed Suspension Mixed Product Removal-Crystallisation“ bzw. „MSMPR-Crystallisation“ bezeichneter Versuchsaufbau anbieten, bei dem ein gerührter kontinuierlicher Kristallisationsreaktor mit nicht-klassierendem Slurryabzug solange betrieben wird, bis ein stabiler Betriebspunkt erreicht ist, sich also die Partikelgrößenverteilung des Kristallisationsreaktorinhalts nicht mehr ändert. Die Anwendung der Populationsbilanztheorie erlaubt es nun, über die Partikelgrößenverteilung des Kristallinats die Keimbildungs- und Wachstumsrate des korrespondierenden Kristallisationsvorgangs zu ermitteln. Die Methode ist auch schon für die Untersuchung der Calciumsulfatkristallisation in Phosphorsäure eingesetzt worden [53, 60, 65].

### **6.3 Ausblick**

Diese Arbeit hat den Ansatz untersucht, Phosphor aus Klärschlammmasche zurückzugewinnen, indem der phosphorhaltige Verbrennungsrückstand im Verfahren zur konventionellen Phosphorsäureherstellung als Teilsubstitut für den Primärrohstoff Rohphosphat eingesetzt wird. Im Mittelpunkt standen verfahrenstechnische Aspekte, insbesondere eine mögliche Beeinträchtigung der Filtrationseigenschaften des als Nebenprodukt anfallenden Calciumsulfats als Folge einer Freisetzung hoher Metallfrachten aus der Asche im Prozess. Zur Beantwortung der Leitfragen, wie sich Klärschlammmasche im Aufschlussreaktor einer Phosphorsäureanlage verhält und wie klärschlammtypische Metalle den Kristallisationsprozess sowie Filtrationseigenschaften von Phosphorgips beeinflussen, wurden im Labormaßstab Extraktions- und Kristallisationsversuche in verschiedenen Phosphorsäuren sowie Filtrationstests mit dem resultierenden Phosphorgips durchgeführt.

Die verschiedenen in der Arbeit gewonnen Erkenntnisse werden in einem neuartigem verfahrenstechnischen Konzept für die Aschemitverwertung zusammengeführt (Rückstromextraktion). Es stellt eine signifikante Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik dar.

Für die Beantwortung der Frage, ob es tatsächlich zu einer Umsetzung des untersuchten Recyclingansatzes kommen wird, sind nicht nur verfahrenstechnische Aspekte relevant. Da zum heutigen Zeit-

punkt eine gesetzliche Verpflichtung der Anlagenbetreiber zur Mitverwertung eher unwahrscheinlich erscheint [148], werden letztendlich die wirtschaftlichen Auswirkungen der Rohstoffsubstitution ausschlaggebend sein.

Hier sind positive Effekte zu erwarten, da zumindest beim heute vorherrschenden Marktumfeld mit Erlösen durch die Annahme der Verbrennungsrückstände zu rechnen ist, die bisher meist deponiert oder als Ersatzbaustoffe eingesetzt werden (Abschnitt 2.3.4). Weiter wäre die Rohphosphatsubstitution mit relevanten Einsparungen verbunden: Rohphosphat bildet die größte Einzelposition bei den variablen Kosten der Phosphorsäureherstellung, je nach Ausmaß der vertikalen Integration der Wertschöpfungskette kann sich ihr Anteil auf bis zu 85 % belaufen [276].

Es sind aber auch negative Auswirkungen der Mitverwertung auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens denkbar. Auch wenn diese Arbeit zeigt, dass die verfahrenstechnischen Auswirkungen der Aschenmitverwertung beherrschbar erscheinen, ist es wahrscheinlich, dass der verursachte erhöhte Metalleintrag in das Produkt die erzielbaren Verkaufserlöse mindert. Das Konzept der Rückstromextraktion kann hier zwar dazu beitragen, die Co-Extraktion einiger Metalle im Vergleich zur direkten Beimischung des Verbrennungsrückstands deutlich zu verringern und stellt somit eine wesentliche Verbesserung des Stands der Technik dar. Da Klärschlammasche im Vergleich mit Rohphosphat aber meist deutlich erhöhte Metallgehalte aufweist, ist im Falle einer Umsetzung der Mitverwertung trotzdem mit einer signifikanten Erhöhung der Fremdstofffracht im Produkt zu rechnen. Verfahren zur Metallabtrennung können hier zwar Abhilfe schaffen, ihr Einsatz ist jedoch wiederum mit Kosten verbunden, die den oben genannten positiven Auswirkungen gegenüber zu stellen sind. Letztendlich wird das Ergebnis einer Abwägung der der wirtschaftlichen Vor- und Nachteile, die mit der Mitverwertung verbunden sind, den Ausschlag geben.



## 7 Anhang

### 7.1 Verzeichnisse

#### 7.1.1 Literaturverzeichnis

- [1] Shinh, A.: The Outlook for Industrial & Food Phosphates. CRU Phosphates 2012 International Conference. El Jadida, Marokko 2012
- [2] Mahaajan, A.: Perspective from an Asian Producer - Phosphoric Acid Industry. CRU Phosphates 2015 International Conference. Tampa, Florida 2015
- [3] Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall: Bewertung von Handlungsoptionen zur nachhaltigen Nutzung sekundärer Phosphorreserven. Erarbeitet von einem Ad-hoc-Arbeitskreis unter Vorsitz des Landes Baden-Württemberg, Bericht, 2012
- [4] Prud'homme, M.: World Phosphate Rock Flows, Losses and Uses. CRU Phosphates 2010 International Conference. Brüssel 2010
- [5] Schipper, W.: Phosphorus in industry and society. Vortrag. European Sustainable Phosphorus Conference Phosphorus stewardship in industrial applications. Brüssel 2016
- [6] Jasinski, S. M.: U.S. Geological Survey Commodity Summaries 2017, 2017
- [7] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe: Rohstoffwirtschaftliche Steckbriefe. Phosphat, 2014
- [8] Dawson, C. u. Hilton, J.: Fertiliser availability in a resource-limited world: Production and recycling of nitrogen and phosphorus. *Food Policy* 36 (2011), S. 14–22
- [9] de Ridder, M., de Jong, S., Polchar, J. u. Lingemann, S.: Risks and Opportunities in the Global Phosphate Rock Market. Robust Strategies in Times of Uncertainty, The Hague Centre for Strategic Studies No 17 | 12 | 12, 2012
- [10] Malingreau, J.-P., Eva, H. u. Maggio, A. European Commission, J. R. C. (Hrsg.): NPK: Will there be enough plant nutrients to feed a world of 9 billion in 2050? Foresight and Horizon Scanning Series, 2012
- [11] Edixhoven, J. D., Gupta, J. u. Savenije, H. H. G.: Recent revisions of phosphate rock reserves and resources: a critique. *Earth System Dynamics* 5 (2014) 2, S. 491–507
- [12] Evans, M.: Phosphate Resources: Future for 2012 and Beyond. 18th AFA int'l Annual Fertilizer Forum & Exhibition. Sharm El-Sheikh 2012
- [13] Zhang, P.: Comprehensive Recovery and Sustainable Development of Phosphate Resources. *Procedia Engineering* 83 (2014), S. 37–51
- [14] Wagner, H. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (Hrsg.): Stoffmengenflüsse und Energiebedarf bei der Gewinnung ausgewählter mineralischer Rohstoffe. Teilstudie Phosphat, *Geologisches Jahrbuch: Sonderhefte, Reihe H, Wirtschaftsgeologie, Berichte zur Rohstoffwirtschaft*, Stuttgart 1999
- [15] Franke, M., Mocker, M., Kozlik, M., Löh, I., Jung, R. u. Wiesgickl, S. Fraunhofer-Institut für Umwelt- Sicherheits und Energietechnik UMSICHT Institutsteil Sulzbach-Rosenberg (Hrsg.): Initialstudie Phosphorstrategie für Bayern - Erarbeitung von Entscheidungsgrundlagen und Empfehlungen, Im Auftrag des Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit, 2012
- [16] Kratz, S. u. Schnug, E.: Schwermetalle in P-Düngern. In: Haneklaus, S., Rietz, R.-M., Rogasik, J. u. Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.): Recent advances in agricultural chemistry. *Landbauforschung Völkenrode Sonderheft* 286. Braunschweig, S. 37–46
- [17] Oosterhuis, F. H., Brouwer, F. M. u. Wijnants, H. J.: A possible EU wide charge on cadmium in phosphate fertilisers: and environmental implications. Final Report to the European Commission, Report number E-00/02, 2000
- [18] van Kauwenbergh, S.: Cadmium content of phosphate rocks and fertilizers. IFA Technical Conference Proceedings. 2002

- [19] Smolders, E. u. Six, L.: Cadmium in soils: from accumulation to depletion. Fertilizers Europe Decadmiation Workshop. Brussels 2013
- [20] Römer, W., Gründel, M. u. Güthoff, F.: U-238, U-235, Th-232 und Ra-226 in einigen ausgewählten Rohphosphaten, Phosphatdüngern, Boden- sowie Pflanzenproben aus einem P-Düngungsversuch. *Journal für Kulturpflanzen*, 62 (2010) 6, S. 200–210
- [21] Nziguheba, G. u. Smolders, E.: Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. *Science of the Total Environment* 390 (2008) 1, S. 53–57
- [22] Dittrich, B. u. Klose, R. Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.): Schwermetalle in Düngemitteln. Schriftenreihe der Sächsischen Landesanstalt für Landwirtschaft Heft 3/2008 Bestimmung und Bewertung von Schwermetallen in Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen und Kultursubstraten, 2008
- [23] Kratz, S., Schick, J. u. Schnug, E.: Trace elements in rock phosphates and P containing mineral and organo-mineral fertilizers sold in Germany. *Science of the Total Environment* (2016) 542, S. 1013–1019
- [24] Wakefield, Z. T. National Fertilizer Development Center u. Tennessee Valley Authority. Office of Agricultural and Chemical Development (Hrsg.): Distribution of Cadmium and Selected Heavy Metals in Phosphate Fertilizer Processing, Bulletin Y-159, Muscle Shoals Alabama 1980
- [25] Wiechmann, B., Dienemann, C., Kabbe, C., Brandt, S., Vogel, I. u. Roskosch, A. Umweltbundesamt (Hrsg.): Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland. Umweltbundesamt, 2012
- [26] Krüger, O. u. Adam, C.: Monitoring von Klärschlammmonoverbrennungsaschen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Ermittlung ihrer Rohstoffrückgewinnungspotentiale und zur Erstellung von Referenzmaterial für die Überwachungsanalytik. TEXTE 49/2014, Forschungskennzahl 37 11 33 321 UBA-FB 001951, 2014
- [27] Becker, P.: Phosphates and phosphoric acid. Raw materials, technology, and economics of the wet process. New York: M. Dekker 1989
- [28] Europäische Kommission: 20 critical raw materials - major challenge for EU industry. Pressemitteilung. 2014
- [29] Europäische Kommission: 20 critical raw materials - major challenge for EU industry. Pressemitteilung. 2017
- [30] Statistisches Bundesamt: Anteil des verbrannten Klärschlammes 2016 weiter gestiegen. Pressemitteilung Nr. 449. Wiesbaden 2017
- [31] Bardt, H.: Die gesamtwirtschaftliche Bedeutung von Sekundärrohstoffen. In: *IW-Trends - Vierteljahresschrift zur empirischen Wirtschaftsforschung*. 2006
- [32] Nippon phosphoric acid: Use of incinerated sewage sludge ash in the phosphoric acid plant. Unternehmensinterne Präsentation. 2013
- [33] Gorazda, K., Kowalski, Z. u. Wzorek, Z.: From sewage sludge ash to calcium phosphate fertilizers. *Polish Journal of Chemical Technology* 14 (2012) 3
- [34] Pinnekamp, J., Montag, D., Heil, J., Gajić, D., Rath, W., Dittrich, C., Pfennig, A., Kröckel, J., Dott, W., Zimmermann, J., Doetsch, P., van Norden, H., Grömping, M. u. Seyfried, A.: Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen, insbesondere Phosphor aus der Asche von Klärschlamm. Abschlussbericht für das Bundesministerium für Bildung und Forschung, FKZ 02WA0793, 2010
- [35] Gorazda, K., Tarko, B., Wzorek, Z., Kominko, H., Nowak, A. K., Kulczycka, J., Henclik, A. u. Smol, M.: Fertilisers production from ashes after sewage sludge combustion - A strategy towards sustainable development. *Environmental research* 154 (2017), S. 171–180
- [36] Wzorek, Z., Jodko, M., Gorazda, K. u. Rzepecki, T.: Extraction of phosphorus compounds from ashes from thermal processing of sewage sludge. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 19 (2006) 1, S. 39–50
- [37] Levenspiel, O.: *Chemical reaction engineering*. New York: Wiley 1999

- [38] Baerns, M., Behr, A., Brehm, A., Gmehling, J., Hofmann, H. u. Onken, U.: Technische Chemie. John Wiley & Sons 2013
- [39] Müller-Erlwein, E.: Heterogene Reaktionssysteme // Chemische Reaktionstechnik. Vieweg+Teubner Verlag 2007 // 1998
- [40] Crystallization. Elsevier 2001
- [41] Crystallization. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2013
- [42] Myerson, A. S.: Handbook of industrial crystallization. Boston: Butterworth-Heinemann 2002
- [43] Wirsching, F.: Calcium Sulfate. In: John Wiley and Sons, I. (Hrsg.): Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH 2000
- [44] Freyer, D. u. Voigt, W.: Crystallization and Phase Stability of CaSO<sub>4</sub> and CaSO<sub>4</sub>-based salts. Monatshefte für Chemie (2003) 134, S. 613–719
- [45] Feldmann, T.: Crystallization Kinetic Investigations of Calcium Sulfate Phases in Aqueous CaCl<sub>2</sub>-HCl Solutions, McGill University Montreal Dissertation 2013
- [46] Schmidt, C., Jones, M. J. u. Ulrich, J.: The Influence of Additives and Impurities on Crystallization. In: Crystallization. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2013, S. 105–127
- [47] Van der Leeden, M., Rosmalen, G. van, Vreugd, K. D. u. Witkamp, G.: Einfluß von Additiven und Verunreinigungen auf Kristallisationsprozesse. Chemie Ingenieur Technik 61 (1989) 5, S. 385–395
- [48] Ulrich, J.: Fremdstoffbeeinflussung in der Kristallisation. In: Kristallisation in der industriellen Praxis. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2005, S. 131–147
- [49] Kubota, N., Katagiri, K.-i., Yokota, M., Sato, A., Yashiro, H. u. Itai, K.: Impurity effect of iron(III) on the growth of potassium sulfate crystal in aqueous solution. Journal of Crystal Growth 196 (1999) 1, S. 156–163
- [50] Guzman, L. A., Maeda, K., Hirota, S., Yokota, M. u. Kubota, N.: Unsteady-state impurity effect of chromium (III) on the growth rate of potassium sulfate crystal in aqueous solution. Journal of Crystal Growth 181 (1997) 3, S. 272–280
- [51] Buchfink, R.: Effects of impurities on an industrial crystallization process of ammonium sulfate, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Dissertation 2011
- [52] Steffanson, A.: Iron (III) hydrolysis and solubility at 25 °C. Environ. Sci. Technol. 41 (2007), S. 6117–6123
- [53] Hasson, D., Addai-Mensah, J. u. Metcalfe, J.: Filterability of gypsum crystallized in phosphoric acid solution in the presence of ionic impurities. Ind. Eng. Chem. Res. 29 (1990) 5, S. 867–875
- [54] Kruger, A., Focke, W. W., Kwela, Z. u. Fowles, R.: Effect of Ionic Impurities on the Crystallization of Gypsum in Wet-Process Phosphoric Acid. Industrial & Engineering Chemistry Research 40 (2001) 5, S. 1364–1369
- [55] Kruger, A., Focke, W. W., Kwela, Z. u. Fowles, R.: Effect of ferrous and ferric iron impurities on the crystallization of gypsum and sludge formation in wet-process phosphoric acid. Chemical Engineering Communications 189 (2002) 5, S. 684–694
- [56] Kruger, A. u. Fowles, R.: The effect of extraneous soluble ions in igneous rock phosphate on crystallography of gypsum dihydrate and thus phosphoric acid production. IFA Technical Conference 1998, Marrakech, Marokko 1998
- [57] Martynowicz, E. T., Liao, L., Witkamp, G.-J. u. van Rosmalen, Gerda M.: The influence of aluminium fluoride in hemi-dihydrate phosphoric acid processes. Hydrometallurgy 41 (1996) 2-3, S. 155–170
- [58] Martynowicz, E. T., Witkamp, G.-J. u. van Rosmalen, Gerda M.: The effect of aluminium fluoride on the formation of calcium sulfate hydrates. Hydrometallurgy 41 (1996) 2-3, S. 171–186
- [59] Orenga, M.: Production of Phosphoric Acid from Phalaborwa Rock from the Pilot Studies to Experience of the Industrial Plants of Rhone Poulenc. Paper presented at the IFA Seminar Raw Materials in Johannesburg, South Africa. 1983, S. 45–55

- [60] Jun, L., JianHua, W. u. YunXiang, Z.: Effects of the Impurities on the Habit of Gypsum in Wet-Process Phosphoric Acid (1997)
- [61] Rashad, M. M., Mahmoud, M., Ibrahim, I. A. u. Abdel-Aal, E. A.: Crystallization of calcium sulfate dihydrate under simulated conditions of phosphoric acid production in the presence of aluminum and magnesium ions. *Journal of Crystal Growth* 267 (2004) 1-2, S. 372–379
- [62] Rashad, M. M., Baioumy, H. M. u. Abdel-Aal, E. A.: Structural and spectral studies on gypsum crystals under simulated conditions of phosphoric acid production with and without organic and inorganic additives. *Crystal Research and Technology* 38 (2003) 6, S. 433–439
- [63] Gilbert, R. L.: Crystallization of Gypsum in Wet Process Phosphoric Acid. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 5 (1966) 4, S. 388–391
- [64] Adami, A. u. Ridge, M. J.: Observations on calcium sulphate dihydrate formed in media rich in phosphoric acid. I. Precipitation of calcium sulphate dihydrate. *Journal of Applied Chemistry* 18 (1968) 12, S. 361–363
- [65] Sikdar, K. S., Ore, F. u. Moore, J. H.: Crystallization of calcium sulfate hemihydrate in reagent grade phosphoric acid, *AIChE Symposium Series*
- [66] Hamdona, S. K., Nessim, R. B. u. Hamza, S. M.: Spontaneous precipitation of calcium sulphate dihydrate in the presence of some metal ions. *Desalination* 94 (1993) 1, S. 69–80
- [67] Hamdona, S. K. u. Umaima, A. H. A.: Crystallization of calcium sulfate dihydrate in the presence of some metal ions. *Journal of Crystal Growth* 299 (2007) 1, S. 146–151
- [68] Budz, J., Jones, A. G. u. Mullin, J. W.: Effect of selected impurities on the continuous precipitation of calcium sulphate (gypsum). *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 36 (1986) 4, S. 153–161
- [69] Yehia, N. S., Ali, M. M., Kandil, K. M. u. EL-Maadawy, M. M.: Effects of some parameters affecting the crystallization rate of calcium sulfate dihydrate in sodium chloride solution. *Journal of American Science* (2011) 635-644
- [70] Sarig, S. u. Mullin, J. W.: Effect of trace impurities on calcium sulphate precipitation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 32 (1982) 4, S. 525–531
- [71] Feldmann, T. u. Demopoulos, G. P.: Influence of Impurities on Crystallization Kinetics of Calcium Sulfate Dihydrate and Hemihydrate in Strong HCl-CaCl<sub>2</sub> Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 19, S. 6540–6549
- [72] Slack, A.: *Phosphoric Acid*, Bd. 1. M. Dekker 1968
- [73] Witkamp, G. J.: Crystallization of calcium sulfate and uptake of impurities, Dissertation. Delft 1989
- [74] Florida Institute of Phosphate Research: Defining the MgO Problem and its economic impact on phosphoric acid production, Publication No. 01-102-112, 1995
- [75] Gao, X., Huo, W., Zhong, Y., Luo, Z.-y., Cen, K.-f., Ni, M.-j. u. Chen, L.-m.: Effects of Magnesium and Ferric Ions on Crystallization of Calcium Sulfate Dihydrate Under the Simulated Conditions of Wet Flue-gas Desulfurization. *Chemical Research in Chinese Universities* 24 (2008) 6, S. 688–693
- [76] Muryanto, S.: The role of impurities and additives in the crystallisation of gypsum, Curtin University of Technology Dissertation 2003
- [77] Mao, X., Song, X., Lu, G., Sun, Y., Xu, Y. u. Yu, J.: Effects of Metal Ions on Crystal Morphology and Size of Calcium Sulfate Whiskers in Aqueous HCl Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 45, S. 17625–17635
- [78] Ben Ahmed, S., Tlili, M. M., Amami, M. u. Ben Amor, M.: Gypsum Precipitation Kinetics and Solubility in the NaCl–MgCl<sub>2</sub>–CaSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O System. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 23, S. 9554–9560

- [79] Guan, B., Yang, L. u. Wu, Z.: Effect of Mg<sup>2+</sup> Ions on the Nucleation Kinetics of Calcium Sulfate in Concentrated Calcium Chloride Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2010) 12, S. 5569–5574
- [80] Yang, L., Wu, Z., Guan, B., Fu, H. u. Ye, Q.: Growth rate of  $\alpha$ -calcium sulfate hemihydrate in K–Ca–Mg–Cl–H<sub>2</sub>O systems at elevated temperature. *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 20, S. 4518–4524
- [81] Weijnen, M.: The influence of additives on the crystallization of gypsum, Technische Universiteit Delft Dissertation. Delft 1986
- [82] Muryanto, S., Bayuseno, A. P., Sutrisno, Sediono, W. u. Mangestiyono, W.: Influence of flow rates and copper (ii) ions on the kinetics of gypsum scale formation in pipes. *International Journal of Technology* (2013) 3, S. 217–223
- [83] Verbaan, C. M.: Impurity uptake during Gypsum Crystallisation in Wastewater Treatment, McGill University Masterthesis. McGill University Montreal 2000
- [84] Dromgoole, E. L. u. Walter, L. M.: Inhibition of calcite growth rates by Mn<sup>2+</sup> in CaCl<sub>2</sub> solutions at 10, 25, and 50°C. *Chemical Geology* 81 (1990) 4, S. 311–336
- [85] CRU Consulting: Background to Phosphate Mining and Beneficiation, unveröffentlicht, 2015
- [86] Gantner, O.: Ressourcenstrategische Betrachtung der Kritikalität von Phosphor, Dissertation. Augsburg 2015
- [87] Heffer, P. u. Prud'homme, M.: Summary Fertilizer Outlook 2017-2021. 80th IFA Annual Conference Doha (Qatar), 22-24 May 2017, 2017
- [88] International Plant Nutrition Institute: Phosphorus Fertilizer Production and Technology. 2010
- [89] Zafar, I. Z., Ansari, T. M., Ashraf, M. u. Abid, M. A.: Effect of hydrochloric acid on leaching behavior of calcareous phosphorites. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJ-CE)* 25 (2006) 2, S. 47–57
- [90] Zhang, P., Miller, J. D. u. El-Shall, H. E.: Beneficiation of phosphates. New thought, new technology, new development. Englewood, Colo: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration 2012
- [91] UN Industrial Development Organization u. Int'l Fertilizer Development Center (Hrsg.): Fertilizer Manual. Springer Netherlands 1998
- [92] Wing, J. H.: The Hemi Era In Phosphoric Acid. In: American Institute of Chemicals Engineers (Hrsg.): American Institute of Chemicals Engineers Clearwater Convention proceedings. 2006
- [93] Wing, J. H.: Selecting a phosphoric acid process. Di, Hemi, & Hemi-Di Processes for New Plants & Conversions. In: American Institute of Chemicals Engineers (Hrsg.): American Institute of Chemical Engineer Clearwater Convention proceedings. 2008
- [94] IFDC– International Soil Fertility and Agricultural Development Center: Worldwide Phosphoric Acid Capacity Listing by Plant, 2009
- [95] Gilmour, R.: Phosphoric acid. Purification, uses, technology, and economics. CRC Press 2014
- [96] Schrödter, K., Bettermann, G., Staffel, T., Wahl, F., Klein, T. u. Hofmann, T.: Phosphoric Acid and Phosphates. In: John Wiley and Sons, I. (Hrsg.): Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH 2000, S. 679–721
- [97] Jamialahmadi, M. u. Müller-Steinhagen, H.: Crystallization of Calcium Sulfate Dihydrate from Phosphoric Acid. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing* (2000), S. 587–604
- [98] Prayon. Prayon (Hrsg.): Prayon process for phosphoric acid production, 2012
- [99] Winnacker, K. u. Küchler, L.: Chemische Technik. Prozesse und Produkte. Ernährung, Gesundheit, Konsumgüter, Bd. 8. Weinheim: Wiley-VCH 2004
- [100] Florida Institute of Phosphate Research. Florida Institute of Phosphate Research (Hrsg.): Proceedings of the second International Symposium on Phosphogypsum, Bartow Florida 1988

- [101] Florida Institute of Phosphate Research: Proceedings of the International Symposium on Phosphogypsum Utilization and/or Disposal of Phosphogypsum Potential Barriers to Utilization, Lake Buena Vista, Florida 1980
- [102] European Fertilizer Manufacturers' Association. European Fertilizer Manufacturers' Association (Hrsg.): Production of Phosphoric Acid. Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry Nr. 4, 2010
- [103] Abdel-Aal, E. A., Rashad, M. M. u. El-Shall, H. E.: Crystallization of calcium sulfate dihydrate at different supersaturation ratios and different free sulfate concentrations. *Crystal Research and Technology* 39 (2004) 4, S. 313–321
- [104] Zhang, J. u. Nancollas, G. H.: Influence of calcium/sulfate molar ratio on the growth rate of calcium sulfate dihydrate at constant supersaturation. *Journal of Crystal Growth* 118 (1992) 3-4, S. 287–294
- [105] Schipper, W. u. Korving, L.: Full scale plant test using sewage sludge ash as a raw material for phosphorus production. International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams. May 10-13, 2009, The Westin Bayshore Hotel and Resort, Vancouver, British Columbia, Canada. London: IWA Publishing 2009, S. 1337
- [106] Ehlers, K.-P.: Reinigung von Naßphosphorsäuren: Ein neues Anwendungsgebiet für extraktive Trennverfahren. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 83 (1979) 11, S. 1113–1116
- [107] Habashi, F.: Solvent extraction in the phosphate fertilizer industry, EPD Congress 1998, 1998
- [108] Feki, M. u. Ayedi, H. F.: Purification of Wet Process Phosphoric Acid by Solvent Extraction with Methyl Isobutyl Ketone: Systematic Study of Impurity Distribution. *Separation Science and Technology* 33 (1998) 16, S. 2609–2622
- [109] Franke, M.: Klärschlamm Seminar 2011. Klärschlammmentstehung und Klärschlammbehandlung. Vorlesungsunterlagen TU München. 2011
- [110] Lehrmann, F., Schmittel, P. u. Six, J.: Einsatz von Ersatzbrennstoffen in Klärschlammverbrennungsanlagen. DWA Klärschlammstage. Fulda 2013
- [111] Pöyry Deutschland. Ministerium für Wirtschaft, Bau und Tourismus Mecklenburg-Vorpommern (Hrsg.): Vertiefende Untersuchung zu den technischen Möglichkeiten der thermischen Klärschlamm-Verwertung in Mecklenburg-Vorpommern“, 2016
- [112] Lehrmann, F.: Thermische Klärschlammbehandlung. DWA Tagung Klärschlammbehandlung. 2013
- [113] Bauerfeld, K., Heinzmann, B., Hartmann, K.-H., Mittsdörfer, R., Müller-Schaper, J., Schaum, C., Schmelz, K.-G. u. Schurig, H.: Verfahren und Trends in der Thermischen Klärschlammbehandlung. Arbeitsbericht der DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.4 „Neue Technologien zur Schlammbehandlung“. *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall* 63 (2016) 7, S. 598–606
- [114] Schirmer, T.: Mineralogische Untersuchungen an Klärschlammmasche und an Ziegeln mit Zusatz von Klärschlammmasche. Phasenbestand, Sinterprozesse und Schwermetallfixierung. *Berichte aus der Umwelttechnik*. Aachen: Shaker 1998
- [115] Gajić, D.: Untersuchungen zur Optimierung der nasschemischen Aufbereitung von Klärschlammmasche bei der Phosphorrückgewinnung, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen Dissertation. Aachen 2011
- [116] Li, R., Zhang, Z., Li, Y., Teng, W., Wang, W. u. Yang, T.: Transformation of apatite phosphorus and non-apatite inorganic phosphorus during incineration of sewage sludge. *Chemosphere* 141 (2015), S. 57–61
- [117] Dhir, R. K., Ghataora, G. S. u. Lynn, C. J.: Sustainable construction materials. Sewage sludge ash. Woodhead Publishing series in civil and structural engineering. 2017

- [118] Cyr, M., Coutand, M. u. Clastres, P.: Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials. *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 8, S. 1278–1289
- [119] Vogel, C., Adam, C. u. McNaughton, D.: Determination of Phosphate Phases in Sewage Sludge Ash-Based Fertilizers by Raman Microspectroscopy. *Applied Spectroscopy* 67 (2013) 9, S. 1101–1105
- [120] Kull, R., Maier, J. u. Scheffknecht, G.: Systematische Untersuchungen zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen unter besonderer Berücksichtigung von Feuerungsparametern. Zwischenbericht anlässlich des Statusseminars des BWPLUS, Karlsruhe 21.02.-22.02. 2006, Förderkennzeichen BWT 24004
- [121] Cheeseman, C., Sollars, C. u. McEntee, S.: Properties, microstructure and leaching of sintered sewage sludge ash. *Resources, Conservation and Recycling* 40 (2003) 1, S. 13–25
- [122] Ohbuchi, A., Sakamoto, J., Kitano, M. u. Nakamura, T.: X-ray fluorescence analysis of sludge ash from sewage disposal plant. *X-Ray Spectrometry* 37 (2008) 5, S. 544–550
- [123] Nanzer, S.: Evaluation of a phosphate fertilizer from sewage sludge ashes: a journey from the molecule to the field, ETH Zürich Dissertation. Zürich 2012
- [124] Greb, V. G., Guhl, A., Weigand, H., Schulz, B. u. Bertau, M.: Understanding phosphorus phases in sewage sludge ashes: A wet-process investigation coupled with automated mineralogy analysis. *Minerals Engineering* 99 (2016), S. 30–39
- [125] Ottosen, L. M., Kirkelund, G. M. u. Jensen, P. E.: Extracting phosphorous from incinerated sewage sludge ash rich in iron or aluminum. *Chemosphere* 91 (2013) 7, S. 963–969
- [126] Ottosen, L. M., Jensen, P. E. u. Kirkelund, G. M.: Phosphorous recovery from sewage sludge ash suspended in water in a two-compartment electro-dialytic cell. *Waste management (New York, N.Y.)* 51 (2016), S. 142–148
- [127] Zeggel, L., Riedel, H. u. Marb, C. Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU) (Hrsg.): Rückholbarkeit von Phosphor aus kommunalen Klärschlämmen, Abschlussbericht, 2015
- [128] Lehrmann, F.: Stand und Entwicklung der thermischen Klärschlamm Entsorgung in Deutschland. Vortrag im Rahmen der DWA Klärschlamm Tage 2011. 2011
- [129] Eurostat: Water statistics. Eurostat statistics explained, 2017. [http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Water\\_statistics](http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Water_statistics), abgerufen am: 01.11.2017
- [130] Six, J. u. Lehrmann, F.: Thermische Klärschlammverwertung in Deutschland. Eine Bestandsaufnahme und ein Blick in die Zukunft für den Aufbau weiterer Kapazitäten. *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall* 63 (2016) 10
- [131] Franck, J.: Neuplanung und Realisierung von Klärschlamm-Monoverbrennungsanlagen. *WasserWirtschafts-Kurs P/4 Klärschlamm: Neue Strategien und Techniken*. Kassel 2016
- [132] Donatello, S. u. Cheeseman, C. R.: Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review. *Waste Management* (2013)
- [133] Cooke, G. W. u. Nixon, H. L.: The value of sewage-sludge ashes as phosphorus fertilizers. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 6 (1955) 2, S. 79–82
- [134] DWA-Arbeitsgruppe KEK-3.2 „Verwertung von Aschen aus der Klärschlammverbrennung“: Direktverwertung von Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Phosphatdünger – das Praxisbeispiel Ulm. Erster Arbeitsbericht der DWA-Arbeitsgruppe KEK-3.2
- [135] Tucher, S. von, Fleischhut, M., Zeindl, R. u. Schmidhalter, U.: Wirkung aufbereiteter Klärschlammmasche als P-Dünger zu Raps und Mais. Vorträge zum Generalthema: Nachhaltigkeitsindikatoren für die Landwirtschaft: Bestimmung und Eignung. Kongressband 2012 Passau. *VDLUFA-Schriftenreihe Band 68/2012*. Darmstadt: VDLUFA-Verlag 2012, S. 349–356

- [136] Kommission Bodenschutz beim Umweltbundesamt. Kommission Bodenschutz beim Umweltbundesamt (Hrsg.): *Schonung von Phosphor-Ressourcen aus Sicht einer nachhaltigen Bodennutzung und des Bodenschutzes*, 2015
- [137] Donatello, S.: *Characteristics of incinerated sewage sludge ashes: potential for phosphate extraction and re-use as a pozzolanic material in construction products*, Imperial College London Dissertation. London 2009
- [138] Anderson, M.: *Encouraging prospects for recycling incinerated sewage sludge ash (ISSA) into clay-based building products*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 77 (2002) 3, S. 352–360
- [139] Chen, M., Blanc, D., Gautier, M., Mehu, J. u. Gourdon, R.: *Environmental and technical assessments of the potential utilization of sewage sludge ashes (SSAs) as secondary raw materials in construction*. *Waste Management* (2013)
- [140] Lynn, C. J., Dhir, R. K., Ghataora, G. S. u. West, R. P.: *Sewage sludge ash characteristics and potential for use in concrete*. *Construction and Building Materials* 98 (2015), S. 767–779
- [141] Smol, M., Kulczycka, J., Henclik, A., Gorazda, K. u. Wzorek, Z.: *The possible use of sewage sludge ash (SSA) in the construction industry as a way towards a circular economy*. *Journal of Cleaner Production* 95 (2015), S. 45–54
- [142] Donatello, S., Freeman-Pask, A., Tyrer, M. u. Cheeseman, C. R.: *Effect of milling and acid washing on the pozzolanic activity of incinerator sewage sludge ash*. *Cement & Concrete Composites* 32 (2010) 1, S. 54–61
- [143] Kratz, S., Schick, J., Shwiekh, R. u. Schnug, E.: *Abschätzung des Potentials erneuerbarer P-haltiger Rohstoffe in Deutschland rohphosphathaltiger Düngemittel*. *Journal für Kulturpflanzen*, 66 (2014) 8, S. 261–275
- [144] Statistisches Bundesamt: *Produzierendes Gewerbe Düngemittelversorgung. Wirtschaftsjahr 2016/2017, Fachserie 4 Reihe 8.2. Fachserie 4 Reihe 8.2*, Wiesbaden 2017
- [145] Römer, W. u. Samie, I. F.: *Phosphordüngewirkung eisenhaltiger Klärschlämme*. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 165 (2002) 1, S. 83–91
- [146] Walz, A., Wendel, T. u. Zedda, M. Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg (Hrsg.): *Schadstoff-Screening in Klärschlamm, Abschlussbericht*, 2014
- [147] Salado, R.: *Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land. Part II: Report on Options and Impacts, Final Report*, 2010
- [148] Montag, D., Everding, W., Malms, S., Pinnekamp, J., Reinhardt, J., Fehrenbach, H., Arnold, U., Trimborn, M., Goldbach, H., Klett, W. u. Lammers, T.: *Bewertung konkreter Maßnahmen einer weitergehenden Phosphorrückgewinnung aus relevanten Stoffströmen sowie zum effizienten Phosphoreinsatz*. UBA-FB 002120, Abschlussbericht, 2015
- [149] Montag, D.: *Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung - Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunale Kläranlagen*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen Dissertation. Aachen 2008
- [150] Pinnekamp, J., Baumann, P., Cornel, P., Everding, W., Göttlicher-Schmidle, U., Heinzmann, B., Jardin, N., Londong, J., Meyer, C., Mocker, M., Montag, D., Müller-Schaper, J., Petzet, S. u. Schaum, C.: *Stand und Perspektiven der Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm Teil 1. Zweiter Arbeitsbericht der DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.1 „Wertstoffrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm“*. KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 60 (2013) 10, S. 837–844
- [151] Jardin, N.: *Untersuchungen zum Einfluss der erhöhten biologischen Phosphorelimination auf die Phosphordynamik bei der Schlammbehandlung Band 87. Schriftenreihe WAR*, Darmstadt 1995

- [152] Böhler, M. u. Siegrist, H. EAWAG (Hrsg.): Möglichkeiten zur Optimierung der chemischen Phosphorfällung an hessischen Kläranlagen, Gutachten im Auftrag der Europa Fachhochschule Fresenius und des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie (HLUG), 2008
- [153] Schaum, C., Cornel, P. u. Jardin, N.: Phosphorus Recovery from Sewage Sludge Ash – A Wet Chemical Approach. Proceeding of the IWA Conference on Biosolids, Moving Forward Wastewater Biosolids Sustainability: Technical, Managerial, and Public Synergy. 2007
- [154] Pinnekamp, J., Everding, W., Gethke, K., Montag, D. u. Weinfurtner, K.: Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland (PhoBe). Schlussbericht, 2011
- [155] Egle, L., Rechberger, H. u. Zessner, M.: Technische, ökologische und ökonomische Bewertung von Phosphorrecyclingverfahren. In: Pinnekamp, J. (Hrsg.): 46. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft "Ressourcenschutz als interdisziplinäre Aufgabe". 13. bis 15. März 2013 im Eurogress Aachen. Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, Bd. 232. Aachen: Ges. zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH 2013
- [156] P-REX: Website des P-REX-Projektes, 2014. <http://www.p-rex.eu/>, abgerufen am: 15.01.2015
- [157] Waida, C.: Bewertung verschiedener Sekundärrohstoffe aus dem Phosphor Recycling, Justus-Liebig-Universität Dissertation. Gießen 2011
- [158] Cabeza, R., Steingrobe, B., Roemer, W. u. Claassen, N.: Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 91 (2011) 2, S. 173–184
- [159] Kratz, S., Haneklaus, S. u. Schnug, E.: Chemical solubility and agricultural performance of P-containing recycling fertilizers. *vTI Agriculture and Forestry Research* 60 (2010) 4, S. 227–240
- [160] Kratz, S. u. Schnug, E.: Agronomische Bewertung von Phosphat-Düngern. Ressourcen schonender Einsatz von Phosphor in der Landwirtschaft. Braunschweig 2008
- [161] Nanzer, S., Oberson, A., Berger, L., Berset, E., Hermann, L. u. Frossard, E.: The plant availability of phosphorus from thermo-chemically treated sewage sludge ashes as studied by <sup>33</sup>P labeling techniques. *Plant and Soil* 377 (2014) 1-2, S. 439–456
- [162] Oberson, A.: Phosphorus fluxes in soil-plant systems emphasizing use efficiency by plants of nutrients contained in recycling fertilizers. P-REX Summer School on Phosphorus Recycling. Basel 2014
- [163] Römer, W.: Vergleichende Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit von Phosphat aus verschiedenen P-Recycling-Produkten im Keimpflanzenversuch. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 169 (2006) 6, S. 826–832
- [164] Römer, W.: Neue Dünger aus Abfällen. *DLG-Mitteilungen* (2012) 7
- [165] Römer, W.: Phosphordüngewirkung neuer Produkte des Phosphorrecyclings – Eine vergleichende Betrachtung der Resultate mehrerer deutscher Forschungsgruppen. Vorträge zum Generalthema: Nachhaltigkeitsindikatoren für die Landwirtschaft: Bestimmung und Eignung. Kongressband 2012 Passau. *VDLUFA-Schriftenreihe Band 68/2012*. Darmstadt: VDLUFA-Verlag 2012, S. 357–365
- [166] Römer, W.: Phosphor-Düngewirkung von P-Recyclingprodukten. *Korrespondenz Abwasser, Abfall* 60 (2013) 3, S. 202–215
- [167] Schick, J.: Untersuchungen zu P-Düngewirkung und Schwermetallgehalten thermochemisch behandelter Klärschlammaschen, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig Dissertation. Braunschweig 2010
- [168] Weinfurtner, K.: Pflanzenverfügbarkeit von Stickstoff, Phosphor und Kalium (NPK) bei Sekundärrohstoffdüngern. FKZ: 201 33 328, Abschlußbericht im Auftrag des Umweltbundesamtes, 2005

- [169] Severin, M., Christian, A., Martin, K., Weghe, H. Van den u. Greel, J.-M.: Phosphatlöslichkeiten und Phosphatdüngewirkung von Stoffen aus der Klärschlammaufbereitung – Betrachtung unterschiedlicher Aufbereitungsverfahren. *Landbauforschung Applied agricultural and forestry research* 63 (2013) 3, S. 235–244
- [170] Römer, W.: Phosphordüngewirkung neuer Phosphatrecyclingprodukte. *Berichte über Landwirtschaft - Zeitschrift für Agrarpolitik und Landwirtschaft* (2013)
- [171] Pinnekamp, J., Baumann, P., Cornel, P., Everding, W., Göttlicher-Schmidle, U., Heinzmann, B., Jardin, N., Londong, J., Meyer, C., Mocker, M., Montag, D., Müller-Schaper, J., Petzet, S. u. Schaum, C.: Stand und Perspektiven der Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm Teil 2. Zweiter Arbeitsbericht der DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.1 „Wertstoffrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm“. *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall* 60 (2013) 11, S. 976–981
- [172] Breuer, J. u. Müller, T.: Anforderungen an die Nutzung von rückgewonnenem Phosphor aus Sicht der Landwirtschaft. *Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm. Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. Schriftenreihe WAR, Bd. 167.* Darmstadt: Inst. WAR 2005
- [173] European Sustainable Phosphorus Platform: Struvite sales success in UK, 2015. <http://www.phosphorusplatform.eu/scope-in-print/news/681-struvite-sales-success-in-uk>, abgerufen am: 20.01.2016
- [174] Langeveld, K.: Weniger neue Rohstoffe müssen gewonnen werden,. Interview, Springer Online, 2016. <https://www.springerprofessional.de/recycling/nachhaltigkeit/-weniger-neue-rohstoffe-muessen-gewonnen-werden-/11926228>, abgerufen am: 01.03.2017
- [175] Kraus, F. u. Kabbe, C.: Phosphorrückgewinnung in der Praxis – so funktioniert es in den Niederlanden. *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall* 64 (2017) 2
- [176] Mohn, R.-E., Schönberger, H., Meyer, C., Preyl, V., Maier, W. u. Poppe, B.: Pilotanlage (AZV Raum Offenburg) zur großtechnischen Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlamm. *Endbericht, 2017*
- [177] Phos4You, 2017. <http://www.eglv.de/wasserportal/ueber-uns/kooperationen-und-projekte/aktuelle-projekte/>, abgerufen am: 02.10.2017
- [178] Kabbe, C. u. Kraus, F.: P-Rückgewinnung und Recycling in Europa - Schlussfolgerungen aus dem Projekt P-REX. *Kongress "Phosphor-Rückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik". 2015*
- [179] Durth, A., Schaum, C., Meda, A., Wagner, M., Hartmann, K.-H., Jardin, N., Kopp, J. u. Otte-Witte, R.: *Ergebnisse der DWA-Klärschlammhebung 2003. KA Korrespondenz Abwasser, Abfall* 52 (2005) 10
- [180] Hanßen, H., Lebek, M., Rak, A. u. Schurig, H.: Phosphorrecycling aus Klärschlammmasche in Hamburg. *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall* 63 (2016) 10, S. 886–893
- [181] BMUB fördert großtechnisches P-Recycling im Hamburger Klärwerk Köhlbrandhöft. *Rückgewinnung von 1.600 t/a Phosphor aus Klärschlammmasche geplant.* In: *Europäischer Wirtschaftsdienst GmbH (Hrsg.): EUWID Report Klärschlamm 2018. Sonderpublikation des EUWID WASSER und ABWASSER. 2017, S. 36*
- [182] Hanßen, H.: "Der Pilotbetrieb hat gezeigt, dass das Herauslösen von Phosphaten gut funktioniert". *EUWID-Interview zum Ausbau der TetraPhos-Anlage in Hamburg.* In: *Europäischer Wirtschaftsdienst GmbH (Hrsg.): EUWID Report Klärschlamm 2018. Sonderpublikation des EUWID WASSER und ABWASSER. 2017, S. 37*
- [183] Fröhlich, P., Lohmeier, R., Martin, G. u. Eschment, J.: Die Gewinnung von Phosphorsäure aus Reststoffen. *Das PARFORCE-Verfahren. GIT Labor-Fachzeitschrift* (2016), S. 26–28
- [184] Fröhlich, P., Lohmeier, R., Martin, G. u. Eschment, J.: *PARFORCE-Verfahrensvarianten.* <http://www.parforce-technologie.de/unsere-technologie/>, abgerufen am: 01.11.2017

- [185] Schlumberger, S.: Das Phos4Life Verfahren als Lösungsansatz für die Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche. Infoveranstaltung Phos4You-Verfahren 6.09.2017. Zürich 2017
- [186] Baudirektion des Kantons Zürich u. Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft. Baudirektion des Kantons Zürich u. Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft (Hrsg.): Phosphor-Mining: Die Zielvorgaben lassen sich erfüllen. Projektblatt Nr. 5, 2017
- [187] Regierungsrat des Kantons Zürich: Stiftung Zentrum für nachhaltige Abfall- und Ressourcennutzung, Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche, Projektphase 2 (zusätzliche Subvention). Auszug aus dem Protokoll Sitzung vom 27. Januar 2016, 2016
- [188] Sonveaux, M.: EcoPhos proven technology closes the phosphate loop by recycling P from sewage sludge incineration fly ashes. 2014 IFA Global Technical Symposium, Bd. 2014. Amsterdam 2014
- [189] Rapf, M. u. Raupenstrauch, H.: RecoPhos and other thermo-chemical processes for the recovery of phosphorus from sewage sludge. 11. DepoTech Konferenz, Abfallwirtschaft, Abfalltechnik, Deponietechnik und Altlasten. Leoben 2012
- [190] Rapf, M. u. Raupenstrauch, H.: RecoPhos and other Thermo-Chemical Processes for the Recovery of Phosphorus from Sewage Sludge. DepoTech 2012. Abfallwirtschaft, Abfalltechnik, Deponietechnik und Altlasten ; Tagungsband zur 11. DepoTech Konferenz, Montanuniversität Leoben / Österreich, 6. - 9. November 2012. Leoben: Eigenverl. IAE - Inst. für Nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik 2012, S. 263–268
- [191] Steppich, D.: The thermo-reductive RecoPhos Process. From sewage sludge ashes to elementary phosphorus for industrial applications. RecoPhos Demonstration Event 24.02.2015, Leoben 2015
- [192] Deutsche Phosphor Plattform e.V. Deutsche Phosphor Plattform e.V. (Hrsg.): Aus der Reihe DPP vor Ort: Bericht zum Besuch bei ICL Fertilizers Deutschland in Ludwigshafen. Internes Besuchsprotokoll, 2017
- [193] US Department of Agriculture u. Tennessee Valley Authority. US Department of Agriculture u. Tennessee Valley Authority (Hrsg.): Superphosphate: its history, chemistry, and manufacture, 1964
- [194] Bohndick, F.: RecoPhos. Verfahren zur Verwertung phosphorhaltiger Abfälle. UFOPLAN Workshop – Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung. Berlin 2014
- [195] Weigand, H., Bertau, M., Hübner, W., Bohndick, F. u. Bruckert, A.: RecoPhos: Full-scale fertilizer production from sewage sludge ash. Waste Management 33 (2013) 3, S. 540–544
- [196] Petzet, S. u. Cornel, P.: Neue Wege des Phosphorrecyclings aus Klärschlammaschen. Korrespondenz Abwasser, Abfall 57 (2010) 4, S. 357–365
- [197] Langeveld, K. u. Wolde, K. ten: PHOSPHATE RECYCLING IN MINERAL FERTILISER PRODUCTION. IFS International Fertiliser Society Proceedings 727, Paper presented to the International Fertiliser Society at a Conference in Windsor, UK, on 23rd May 2013., 2013
- [198] Mochiyama, T.: Angaben zu Art und Umfang der Mitverwertung von Klärschlammasche bei der Phosphorsäureherstellung. Persönliche Mitteilung per E-Mail. 2013
- [199] SNB (N.V. Slibverwerking Noord-Brabant): P-recovery from ashes produced by mono-incineration of sludge. <http://www.phosphorusplatform.org/p-solutions/snb.html>, abgerufen am: 08.03.2013
- [200] Langeveld, K. u. Wolde, K. ten: Phosphate recycling in mineral fertilizer production. In: Institut für Siedlungswasserwirtschaft der TU Braunschweig (Hrsg.): Re-Water Braunschweig Tagungsunterlagen. 2013
- [201] Wolde, K. ten: Routes to market for recovered nutrients in the mineral fertilizer industry. 2015
- [202] Ruiters, R. de: FROM ASH (SNB & HVC) to Fertilizer (ECOPHOS). 2nd European Sustainable Phosphorus Conference. Berlin 2015
- [203] EcoPhos: EcoPhos Press Kit. 2016

- [204] Biswas, B. K., Inoue, K., Harada, H., Ohto, K. u. Kawakita, H.: Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel. *Journal of Environmental Sciences* 21 (2009) 12, S. 1753–1760
- [205] Levlin, E. u. Hultman, B.: Phosphorus recovery from sewage sludge – ideas for further studies to improve leaching. *Integration and Optimisation of Urban Sanitation System. Proceedings of Polish-Swedish Seminars. Stockholm, Schweden 2004*
- [206] Gorazda, K., Kowalski, Z. u. Wzorek, Z.: From sewage sludge ash to calcium phosphate fertilizers. *Polish Journal of Chemical Technology* 14 (2012) 3
- [207] Oliver, B. G. u. Carey, J. H.: Acid solubilization of sewage sludge and ash constituents for possible recovery. *Water Research* 10 (1976) 12, S. 1077–1081
- [208] Ottosen, L. M., Kirkelund, G. M. u. Jensen, P. E.: Extracting phosphorous from incinerated sewage sludge ash rich in iron or aluminum. *Chemosphere* 91 (2013) 7, S. 963–969
- [209] Pettersson, A., Åmand, L.-E. u. Steenari, B.-M.: Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood—Part I: Recovery of phosphorus. *Biomass and Bioenergy* 32 (2008) 3, S. 236–244
- [210] Pettersson, A., Åmand, L.-E. u. Steenari, B.-M.: Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood—Part II: The mobility of metals during phosphorus extraction. *Biomass and Bioenergy* 32 (2008) 3, S. 236–244
- [211] Plaza, E. u. Levlin, E. (Hrsg.): *Integration and Optimisation of Urban Sanitation System. Proceedings of Polish-Swedish Seminars. Stockholm, Schweden 2004*
- [212] Sano, A., Kanomata, M., Inoue, H., Sugiura, N., Xu, K.-Q. u. Inamori, Y.: Extraction of raw sewage sludge containing iron phosphate for phosphorus recovery. *Chemosphere* 89 (2012) 10, S. 1243–1247
- [213] Schaum, C., Cornel, P. u. Jardin, N.: Phosphorus Recovery from Sewage Sludge Ash – A Wet Chemical Approach. *Proceeding of the IWA Conference on Biosolids, Moving Forward Wastewater Biosolids Sustainability: Technical, Managerial, and Public Synergy. 2007*
- [214] Stark, K., Plaza, E. u. Hultman, B.: Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base. *Chemosphere* 62 (2006) 5, S. 827–832
- [215] Tan, Z. u. Lagerkvist, A.: Phosphorus recovery from the biomass ash: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 8, S. 3588–3602
- [216] Xu, H., He, P., Gu, W., Wang, G. u. Shao, L.: Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash. *Journal of Environmental Sciences* 24 (2012) 8, S. 1533–1538
- [217] Hong, K.-J., Tarutani, N., Shinya, Y. u. Kajiuchi, T.: Study on the Recovery of Phosphorus from Waste-Activated Sludge Incinerator Ash. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 40 (2005) 3, S. 617–631
- [218] Gorazda, K., Tarko, B., Wzorek, Z., Nowak, A. K., Kulczycka, J. u. Henklik, A.: Characteristic of wet method of phosphorus recovery from polish sewage sludge ash with nitric acid. *Open Chemistry* 14 (2016) 1
- [219] Schaum, C.: *Verfahren für eine zukünftige Klärschlammbehandlung – Klärschlammkonditionierung und Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche. IWAR Schriftenreihe Nr 185, TU Darmstadt Dissertation. Darmstadt 2007*
- [220] Pinnekamp, J., Montag, D., Heil, J., Gajić, D., Rath, W., Dittrich, C., Pfennig, A., Kröckel, J., Dott, W., Zimmermann, J., Doetsch, P., van Norden, H., Grömping, M. u. Seyfried, A.: *Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen, insbesondere Phosphor aus der Asche von Klärschlamm. Abschlussbericht für das Bundesministerium für Bildung und Forschung, FKZ 02WA0793, 2010*
- [221] Cohen, Y.: Phosphorus dissolution from ash of incinerated sewage sludge and animal carcasses using sulphuric acid. *Environmental Technology* 30 (2009) 11, S. 1215–1226

- [222] Biswas, B. K., Inoue, K., Harada, H., Ohto, K. u. Kawakita, H.: Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel. *Journal of Environmental Sciences* 21 (2009) 12, S. 1753–1760
- [223] Pinnekamp, J.: Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben: „Phosphorrecycling - Rückgewinnung von industriell bzw. landwirtschaftlich verwertbaren Phosphorverbindungen aus Abwasser und Klärschlamm“. Für das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Abschlussbericht Teil C AZ IV - 9 - 042 423, Aachen 2007
- [224] Donatello, S., Tong, D. u. Cheeseman, C. R.: Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA). *Waste Management* 30 (2010) 8–9, S. 1634–1642
- [225] Sano, A., Kanomata, M., Inoue, H., Sugiura, N., Xu, K.-Q. u. Inamori, Y.: Extraction of raw sewage sludge containing iron phosphate for phosphorus recovery. *Chemosphere* 89 (2012) 10, S. 1243–1247
- [226] Takahashi, M., Kato, S., Shima, H., Sarai, E., Ichioka, T., Hatyakawa, S. u. Miyajiri, H.: Technology for recovering phosphorus from incinerated wastewater treatment sludge. *Chemosphere* 44 (2001) 1, S. 23–29
- [227] Gorazda, K., Tarko, B., Wzorek, Z., Nowak, A. K., Kulczycka, J. u. Henklik, A.: Characteristic of wet method of phosphorus recovery from Polish sewage sludge ash with nitric acid. *Open Chemistry* 14 (2016) 1
- [228] Stumm, W. u. Morgan, J. J.: *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters. Environmental science and technology.* New York: Wiley 1996
- [229] Stark, K., Plaza, E. u. Hultman, B.: Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base. *Chemosphere* 62 (2006) 5, S. 827–832
- [230] Nakagaw, H. u. Gotou, K.: Full-scale Wet Chemical P-recovery from Sludge Incineration Ash. (zitiert nach Petzet S, Peplinski B, Cornel P. On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both. *Water Research* 2012;46:3769–80.). 2010
- [231] Petzet, S., Peplinski, B. u. Cornel, P.: On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both. *Water Research* 46 (2012) 12, S. 3769–3780
- [232] Lim, B. H. u. Kim, D.-J.: Selective acidic elution of Ca from sewage sludge ash for phosphorus recovery under pH control. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2016)
- [233] Levlin, E.: Phosphorus recovery from sewage sludge – two-step leaching process with acid and base (o. J.)
- [234] Kalmykova, Y. u. Karlfeldt Fedje, K.: Phosphorus recovery from municipal solid waste incineration fly ash. *Waste Management* (2013)
- [235] Kleemann, R.: *Sustainable Phosphorus Recovery from Waste, Dissertation* 2016
- [236] Xu, H., He, P., Gu, W., Wang, G. u. Shao, L.: Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash. *Journal of Environmental Sciences* 24 (2012) 8, S. 1533–1538
- [237] Mester, Z., Angelone, M., Brunori, C., Cremisini, C., Muntau, H. u. Morabito, R.: Digestion methods for analysis of fly ash samples by atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 395 (1999) 1-2, S. 157–163
- [238] DIN EN 13656. *Charakterisierung von Abfällen Aufschluss mittels Mikrowellengerät mit einem Gemisch aus Fluorwasserstoffsäure (HF), Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) und Salzsäure (HCl) für die anschließende Bestimmung der Elemente im Abfall*
- [239] Murphy, J. u. Riley, J. P.: A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytical Chimica Acta* 27 (1962), S. 31–36
- [240] Stieß, M.: *Mechanische Verfahrenstechnik.* 1995

- [241] Verein Deutscher Ingenieure: VDI Norm 2762 Filtrierbarkeit von Suspensionen Bestimmung des Filterkuchenwiderstands
- [242] Levlin, E.: Resources recovery from incineration ashes. Division of Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology (1999)
- [243] Frondel, C.: Whitlockite: a new calcium phosphate,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . *American Mineralogist* 26 (1941), S. 145–152
- [244] Pettersson, A., Åmand, L.-E. u. Steenari, B.-M.: Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood—Part I: Recovery of phosphorus. *Biomass and Bioenergy* 32 (2008) 3, S. 236–244
- [245] Ashraf, M., Zafar, Z. I., Ansari, T. M. u. Ahmad, F.: Selective Leaching Kinetics of Calcareous Phosphate Rock in Phosphoric Acid. *Journal of Applied Science* 5 (2005) 10
- [246] Brahim, F. B., Mgaidi, A. u. Elmaaoui, M.: Kinetics of leaching of Tunisian phosphate ore particles in dilute phosphoric acid solutions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 77 (1999) 1, S. 136–142
- [247] Chaabouni, A., Chtara, C., Nzihouc, A. u. El Feki, H.: Kinetic Study of the Dissolution of Tunisian Natural Phosphate or Francolite in Industrial Phosphoric Acid. *Journal of Advances in Chemistry* 6 (2013) 1, S. 908–916
- [248] Elnashaie, S. S., Al-Fariss, T. F., Abdel Razik, Salah M. u. Ibrahim, H. A.: Investigation of acidulation and coating of Saudi phosphate rocks. 1. Batch acidulation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 12, S. 2389–2401
- [249] Gioia, F., Mura, G. u. Viola, A.: Analysis, Simulation, and Optimization of the Hemihydrate Process for the Production of Phosphoric Acid from Calcareous Phosphorites. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 16 (1977) 3, S. 390–399
- [250] Van der Sluis, S., Meszaros, Y., Marchee, Wim G. J., Wesselingh, H. A. u. van Rosmalen, Gerda M.: The digestion of phosphate ore in phosphoric acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 12, S. 2501–2505
- [251] Maier, J. u. Scheffknecht, G.: Systematische Untersuchungen zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen unter besonderer Berücksichtigung von Feuerungsparametern. Forschungsbericht FZKA-BWPLUS, 2007
- [252] Wakeman, R.: The influence of particle properties on filtration. *Separation and Purification Technology* 58 (2007) 2, S. 234–241
- [253] Elisa, M., Sava, B. A., Volceanov, A., Monteiro, R., Alves, E., Franco, N., Costa Oliveira, F. A., Fernandes, H. u. Ferro, M. C.: Structural and thermal characterization of  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  sol-gel powders upon annealing at high temperatures. *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (2010) 9-10, S. 495–501
- [254] Lee, I.-H., Wang, Y.-J. u. Chern, J.-M.: Extraction kinetics of heavy metal-containing sludge. *Journal of Hazardous Materials* 123 (2005) 1-3, S. 112–119
- [255] Cheng, W.-P., Fu, C.-H., Chen, P.-H. u. Yu, R.-F.: Dynamics of aluminum leaching from water purification sludge. *Journal of Hazardous Materials* 217–218 (2012), S. 149–155
- [256] Baba, A. A., Adekola, F. A., Toyé, E. E. u. Bale, R. B.: Dissolution Kinetics and Leaching of Rutile Ore in Hydrochloric Acid. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 8 (2009) 10, S. 787–801
- [257] Sohn, H. Y.: *Rate Processes of Extractive Metallurgy*. Springer Verlag 1979
- [258] Hernandez, A. B., Ferrasse, J.-H., Chaurand, P., Saveyn, H., Borschneck, D. u. Roche, N.: Mineralogy and leachability of gasified sewage sludge solid residues. *Journal of Hazardous Materials* 191 (2011) 1-3, S. 219–227
- [259] Threlfall, T.: Structural and Thermodynamic Explanations of Ostwald's Rule. *Org. Process Res. Dev.* 7 (2003) 6, S. 1017–1027

- [260] Linke, W. F.: Solubilities of Inorganic and metal-organic compounds. A compilation of Solubility Data from the Periodical Literature, Bd. 1. 1958
- [261] Amin, A. B.: Calcium sulfate crystallization in phosphoric acid, Iowa State University Dissertation 1966
- [262] Li, Z. u. Demopoulos, G. P.: Effect of NaCl, MgCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, and AlCl<sub>3</sub> on Solubility of CaSO<sub>4</sub> Phases in Aqueous HCl or HCl + CaCl<sub>2</sub> Solutions at 298 to 353 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 51 (2006) 2, S. 569–576
- [263] Rauls, M., Bartosch, K., Kind, M., St. Kuch, Lacmann, R. u. Mersmann, A.: The influence of impurities on crystallization kinetics – a case study on ammonium sulfate. *Journal of Crystal Growth* 213 (2000) 1–2, S. 116–128
- [264] Amjad, Z.: Kinetics of crystal growth of calcium sulfate dihydrate. The influence of polymer composition, molecular weight, and solution pH. *Can. J. Chem.* 66 (1988) 6, S. 1529–1536
- [265] Buchfink, R.: Effects of impurities on an industrial crystallization process of ammonium sulfate, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Dissertation 2011
- [266] Asakuma, Y., Jee, L., Nishimura, M., Ang, H. M., Tade, M., Maeda, K. u. Fukui, K.: Quantum estimation of impurity effect for KDP crystal growth. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 851 (2008) 1-3, S. 225–231
- [267] Lioliou, M. G., Paraskeva, C. A., Koutsoukos, P. G. u. Payatakes, A. C.: Calcium sulfate precipitation in the presence of water-soluble polymers. *Journal of Colloid and Interface Science* 303 (2006) 1, S. 164–170
- [268] Liu, S.-T. u. Nancollas, G. H.: The crystal growth of calcium sulfate dihydrate in the presence of additives. *Journal of Colloid and Interface Science* 44 (1973) 3, S. 422–429
- [269] Liu, S. u. Nancollas, G.: A kinetic and morphological study of the seeded growth of calcium sulfate dihydrate in the presence of additives. *Journal of Colloid and Interface Science* 52 (1975) 3, S. 593–601
- [270] Asakuma, Y., Takeda, S., Maeda, K. u. Fukui, K.: Kinetic and theoretical studies of metal ion adsorption in KDP solution. *Applied Surface Science* 255 (2009) 7, S. 4140–4144
- [271] Gorazda, K., Tarko, B., Wzorek, Z., Nowak, A. K., Kulczycka, J. u. Henclik, A.: Characteristic of wet method of phosphorus recovery from Polish sewage sludge ash with nitric acid. *Open Chemistry* 14 (2016) 1
- [272] Hong, K.-J., Tarutani, N., Shinya, Y. u. Kajiuchi, T.: Study on the Recovery of Phosphorus from Waste-Activated Sludge Incinerator Ash. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 40 (2005) 3, S. 617–631
- [273] Lewis, A. E.: Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy* 104 (2010) 2, S. 222–234
- [274] PRONOVA Analysentechnik: Ca<sup>2+</sup> - Elektrode. Datenblatt. 2017
- [275] Dorozhkin, S. V.: Fundamentals of the Wet-Process Phosphoric Acid Production. 1. Kinetics and Mechanism of the Phosphate Rock Dissolution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 11, S. 4328–4335
- [276] Persona, A.: Phosphate rock: the real market. The present and future of merchant sales. CRU Phosphates 2015 International Conference

### 7.1.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Übersicht der verschiedenen Zeitabhängigkeiten des Umsatzgrades beim Shrinking Core Model in Abhängigkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritts der Makrokinetik.....	19
Tabelle 2	Calciumsulfat-Kristallphasen; [43].....	21
Tabelle 3	Stoffeigenschaften von 54,6 % iger Phosphorsäure.....	29
Tabelle 4	Überblick über Vor- und Nachteile der Phosphorsäureherstellung mittels Dihydrat- und Hemihydrat-Verfahren .....	38
Tabelle 5	Überblick über Phosphor- und Fremdstoffgehalt verschiedener Phosphorsäurequalitäten; [95].....	40
Tabelle 6	Reinigungsverfahren von Rohphosphorsäure; verändert nach [95] .....	41
Tabelle 7	Typische Materialkennwerte von Klärschlammasche aus der Literatur; [117].....	45
Tabelle 8	Kennwerte der Zusammensetzung von Klärschlammaschen aus Deutschland aus Anlagen, die ausschließlich kommunale Klärschlamm verbrennen n=151; [26].....	45
Tabelle 9	Mengengerüst der Klärschlammverbrennung in Deutschland 2016; [30, 130] .....	46
Tabelle 10	Phosphorpotenziale sowie landwirtschaftliche Verwertung von ausgewählten phosphorhaltigen Reststoffen in Deutschland pro Jahr; [143] ergänzt um Angaben aus [26, 144]. Zugrunde gelegter Mineraldüngerbedarf 125.660 Mg P/a, [144].....	48
Tabelle 11	Charakteristika von Stoffströmen einer kommunalen Kläranlage, die als Ansatzpunkt für Phosphorrückgewinnungsverfahren in Frage kommen; [150] verändert .....	50
Tabelle 12	Rezyklatkategorien für Phosphorrückgewinnungsprodukte und Beispiele für zugehörige Verfahren .....	53
Tabelle 13	Gegenüberstellung ausgewählter Kennwerte von Klärschlammaschen, bei denen sich eine hohe Phosphorextraktion im basischen pH-Wert-Bereich zeigt, mit den Durchschnittswerten kommunaler Klärschlammaschen aus Deutschland [26, 122, 229, 230].....	66
Tabelle 14	Untersuchungsergebnisse zur zeitabhängigen Phosphorextraktion mit Säure in der Literatur .....	67
Tabelle 15	Verwendete Chemikalien .....	68
Tabelle 16	Überblick über die untersuchten fremdstoffhaltigen Phosphorsäuren .....	70
Tabelle 17	Zeit-Temperatur-Profil des in dieser Arbeit verwendeten Mikrowellenaufschlussprogramms; angelehnt an [237].....	71
Tabelle 18	Vergleich des in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbaus und eines industriellen Kristallers in einem Dihydrat-Prozess.....	78
Tabelle 19	Extraktionsbedingungen zur Herstellung der säureunlöslichen Klärschlammaschenextraktionsrückstände .....	80
Tabelle 20	Ergebnisse der qualitativen Mineralphasenanalyse der untersuchten Klärschlammaschen .....	82
Tabelle 21	Kennwerte der Partikelgrößenverteilungen für die in dieser Arbeit untersuchten Wirbelschichtaschen, Bestimmung bei W1 bis W4 mit Laserdiffraktometrie, bei R1 und R2 mittels Siebanalyse.....	82
Tabelle 22	Elementgehalte der in dieser Arbeit untersuchten Klärschlammaschen, n=3; n.b.= nicht bestimmbar bzw. unter Bestimmungsgrenze. - = Wert nicht gemessen .....	83
Tabelle 23	Elementgehalte der Klärschlammaschenextrakte und der industriellen Rohsäuren n.b.= nicht bestimmbar bzw. unter Bestimmungsgrenze. - = Wert nicht gemessen ...	86
Tabelle 24	Untersuchungsprogramm der Versuche zu Extraktionsparametervariationen .....	101

Tabelle 25	Ergebnisse der Passungsprüfung der Calciumextraktion aus den verschiedenen R1-Fraktionen und R2 auf Shrinking Core Model in 50 %iger und 5 %iger Säure.....	112
Tabelle 26	Vergleich der Bestimmtheitsmaße der Passungsprüfung Shrinking Core-Model jeweils für geschwindigkeitsbestimmenden Schritt Diffusion durch poröse Produktschicht (PD), chemische Reaktion (CR) und Filmdiffusion (FD) für W1 und verschiedene Säuren bzw. Säurekonzentrationen, 75 °C, 0,02 g/mL.....	113
Tabelle 27	Bestimmtheitsmaße der Passungsprüfung Shrinking Core-Modell für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt Diffusion durch poröse Produktschicht, verschiedene Aschen und Säurekonzentrationen, 75 °C, 0,02 g/mL .....	113
Tabelle 28	Übersicht fremdstoffhaltiger Phosphorsäuren, in denen im Rahmen der Kristallisationsversuche andere Mineralphasen als Calciumsulfat-Dihydrat entstehen; DH: Dihydrat, HH: Hemihydrat.....	120
Tabelle 29	Differenz aus den Kenngrößen der Verteilung $x_{90}$ und $x_{10}$ als Indikator für die Verteilungsbreite .....	136
Tabelle 30	Vergleich der Ergebnisse der logischen Interpretation von Auswirkungen einer Extraktionsparametervariation mit denen der quantitativen Auswertung des Reaktionsverlaufs (Passungsprüfung Shrinking Core Model).....	142
Tabelle 31	Zusammenfassende Gegenüberstellung experimenteller Beobachtungen und Interpretation für die saure Extraktion von Klärschlammasche bei Extraktionsbedingungen 75 °C, 5 % Säurekonzentration, Fest-Flüssig-Verhältnis 0,02 g/mL.....	145
Tabelle 32	Übersicht der Versuche, in denen andere Mineralphasen als Calciumsulfat-Dihydrat entstehen sowie die Chloridgehalte der Einmetall-Lösungen; DH: Dihydrat, HH: Hemihydrat. ....	150
Tabelle 33	Annahmen der Abschätzung zum realisierbaren Rohphosphatsubstitutionsgrad durch Umsetzung des Konzepts der Rückstromextraktion. Erz-Säure-Transferkoeffizienten >1 ergeben sich durch die prozessinterne Kreislaufführung von Rückstromsäure und der damit verbundenen Fremdstoffanreicherung .....	159
Tabelle 34	Kumulierte Fremdstoffgehalte (Al, Fe, Mg) von Rohphosphorsäurezusammensetzungen aus der Literatur [95] und dieser Arbeit sowie der untersuchten Klärschlammascheextrakte. Gehalte einheitlich auf 30 %ige Säurekonzentration umgerechnet. Rechnerisch ermittelte Fremdstoffgehalte für die Mitverwertung von 5 % und 10 % Klärschlammasche. Fett: Maximalwert industrielle Rohsäure und 10 %-Mitverwertungssäuren, die diesen Wert unterschreiten.....	159
Tabelle 35	Systematisierung von Phosphorrückgewinnungsverfahren aus Stoffströmen der kommunalen Abwasserreinigung, [150] ergänzt. Fortführung nächste Seite.....	192
Tabelle 36	Rückgewinnungsverfahren im Bereich der Abwasserbehandlung gegliedert nach den Stoffgruppen Abwasser & Prozesswässer, Klärschlamm und Klärschlamm-asche; Quelle [15, 15], ergänzt .....	195
Tabelle 37	Datentabelle Calciumfreisetzung .....	197
Tabelle 38	Datentabelle Variation Säurekonzentration W1 .....	198
Tabelle 39	Datentabelle Asche Säurekonzentration 30 % Temperatur 75 °C.....	200
Tabelle 40	Datentabelle W1 5 % Variation Temperatur .....	201

### 7.1.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Weltweite Nutzung von Phosphor, Aufteilung nach Sektoren; eigene Darstellung nach [1, 2] .....	11
Abbildung 2	Vereinfachte Darstellung der Phosphor-Wertschöpfungskette mit ausgewählten Anwendungsgebieten; eigene Darstellung nach [2].....	12
Abbildung 3	Schematische Darstellung der zeitlichen Veränderung eines Partikels der gemäß des Shrinking Core Model reagiert; [37] verändert.....	17
Abbildung 4	Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufs des fluiden Edukts über den Durchmesser von Fluidfilm und Partikel im Shrinking Core Model bei verschiedenen Limitierungen der Makrokinetik; eigene Darstellung nach [37] .....	18
Abbildung 5	Schematische Darstellung des Shrinking Particle Model; eigene Darstellung .....	18
Abbildung 6	Abhängigkeit des Umsatzgrades von der Zeit beim Shrinking Core Model für eine Limitierung durch Filmdiffusion (F), Porendiffusion (P) und chemische Reaktion (R); [39] .....	19
Abbildung 7	Einheitszelle des Punktgitters eines Kristalls; [42] .....	20
Abbildung 8	Kristallstruktur von $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (a) $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (b) und $\text{CaSO}_4$ (c); [44].....	21
Abbildung 9	REM-Aufnahmen von in Salzsäure erzeugten Calciumsulfat-Dihydrat, -Hemihydrat und -Anhydrit (von links nach rechts); [45] .....	21
Abbildung 10	Unterschiedlicher Kristallhabitus von Calciumsulfat-Dihydrat, das in reiner Lösung (links) und in Anwesenheit von 50 ppm Polyacrylat (rechts) kristallisiert wurde; [47].....	23
Abbildung 11	Schematische Darstellung der Änderung der Kristallmorphologie aufgrund unterschiedlicher Verhältnisse der kristallflächenspezifischen Wachstumsraten; [48].....	23
Abbildung 12	Schematische Darstellung von kinetischem und thermodynamischem Fremdstoffeffekt auf die Kristallisation und der sich ergebenden Wechselwirkungen; eigene Darstellung .....	24
Abbildung 13	pH-Wert-Abhängigkeit der Fremdstoffwirkung von $\text{Fe}^{3+}$ auf die Kaliumsulfatkristallisation; [49] .....	24
Abbildung 14	links: Schematische Darstellung eine Hexa-Aqua-Eisenkomplexes [51] rechts: pH-Wert-Abhängigkeit der Ionenspezies für $\text{Fe}^{3+}$ in wässrigen Lösungen; [52] .....	25
Abbildung 15	pH-Wert-Abhängigkeit der Dissoziationsstufen von Phosphorsäure; eigene Darstellung.....	29
Abbildung 16	Dynamische Viskosität von Phosphorsäure in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration; eigene Darstellung nach [72] .....	30
Abbildung 17	Grundfließbild der nasschemischen Phosphorsäure nach der Schwefelsäureroute; eigene Darstellung .....	31
Abbildung 18	links: Ein-Behälter- bzw. Single tank-Reaktor (Rhone-Poulenc), rechts: Multikompartiment-Reaktor (Prayon); [96][27].....	32
Abbildung 19	Bandfilter in der Phosphorsäureherstellung; [98].....	33
Abbildung 20	Funktionsprinzip und Abbildung eines Karussellfilters zur Gipsfiltration in der Phosphorsäureherstellung; [99] [98].....	33
Abbildung 21	Links: Calciumsulfat-Phasendiagramm in Abhängigkeit von Phosphorsäurekonzentration und Temperatur, grauer Bereich typische Betriebsbedingungen von Dihydrat-Anlagen; [95] rechts: Einfluss des Slurry-Sulfatgehalts auf die Lage der Grenze zwischen Dihydrat- und Hemihydrat-Gebiet; [102].....	34

Abbildung 22	Schematische Darstellung des Sättigungsdiagramms von Calciumsulfat bei der Phosphorsäureherstellung; eigene Darstellung .....	35
Abbildung 23	Schematische Darstellung der Herstellung von elementarem Phosphor; eigene Darstellung nach [105].....	39
Abbildung 24	Schematischer Ablauf der Reinigung von Rohphosphorsäure mittels Solventextraktion; eigene Darstellung nach [96] .....	42
Abbildung 25	Schematische Darstellung der Klärschlammmonoverbrennung im Wirbelschichtofen; eigene Darstellung .....	43
Abbildung 26	REM-Aufnahme eines Klärschlammaschenpartikels in unterschiedlichen Vergrößerungen; eigene Darstellung .....	44
Abbildung 27	Verteilung der pH-Werte unterschiedlicher Untersuchungen zur basischen Wirkung von Klärschlammaschen in wässrigen Suspensionen; eigene Darstellung nach [117] .....	46
Abbildung 28	Massenanteile der Verwertungs- und Entsorgungspfade von Klärschlammäsche in Deutschland, in Klammern Anzahl der Anlagen; eigene Darstellung nach [26] .....	47
Abbildung 29	Schematische Darstellung der Prozesskette der Abwasser- und Klärschlammbehandlung auf einer kommunalen Kläranlage mit anaerober Schlammstabilisierung. Einsatzstellen bzw. Stoffströme, die für eine Phosphorrückgewinnung in Frage kommen. 1) Kläranlagenablauf, 2) Prozesswasser Faulschlammwässerung, 3) Klärschlamm, 4) Klärschlammäsche; [149] verändert.....	50
Abbildung 30	Grundprinzipien nasschemischer und thermochemischer Phosphorrückgewinnungsverfahren; eigene Darstellung .....	52
Abbildung 31	Verfahrensschema des TetraPhos-Verfahrens; eigene Darstellung nach [180].....	54
Abbildung 32	Verfahrensschema des PARFORCE-Verfahrens; eigene Darstellung nach [183].....	55
Abbildung 33	Verfahrensschema des Phos4Life-Verfahrens; eigene Darstellung .....	56
Abbildung 34	Verfahrensschema des EcoPhos-Phosphorsäure-Verfahrens (Phosphorsäureroute); eigene Darstellung nach [188] .....	57
Abbildung 35	Schematische Darstellung des Induktionsreaktors des RecoPhos-ICL-Verfahrens; eigene Darstellung nach [189] .....	58
Abbildung 36	Oben: „P38“ Rezyklat; [194] unten: Verfahrensschema des RecoPhos P38-Verfahrens; eigene Darstellung nach [195] .....	60
Abbildung 37	Verfahrensschema des EcoPhos-DCP-Verfahrens (Salzsäureroute) ; eigene Darstellung nach [188].....	63
Abbildung 38	In dieser Arbeit untersuchte Klärschlammaschen. Bei R1 ist die abgeseibte Grobfraction (>2 mm) abgebildet, W2 und W4 stammen aus der gleichen Anlage; eigene Darstellung .....	69
Abbildung 39	Veränderung der mittleren Partikelgröße einer industriellen Phosphorgipsprobe in Abhängigkeit der Ultraschallbehandlungsdauer. Rot dargestellt die Partikelgröße bei der in der Arbeit angewendeten 15 s zur Vereinzelnung; eigene Darstellung.....	73
Abbildung 40	Überblick zum Aufbau des Experimentaltails der Arbeit und ausgewählten untersuchten Aspekten; eigene Darstellung .....	74
Abbildung 41	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus in dem die Semi-Batch-Kristallisation durchgeführt wurde; eigene Darstellung.....	76
Abbildung 42	Foto des Versuchsaufbaus in dem die Semi-Batch-Kristallisation durchgeführt wurde; eigene Darstellung .....	77

Abbildung 43	Gegenüberstellung der Partikelgrößenverteilung der Phosphorgips-Industrieprobe (verwendet als Saatmaterial) und eines in dieser Arbeit erzeugten Kristallisats; eigene Darstellung.....	79
Abbildung 44	Zeitliche Veränderung des Übersättigungsgrades während des Kristallisationsversuchs in fremdstofffreier Lösung, n=3; eigene Darstellung .....	79
Abbildung 45	Schematische Darstellung der Kristallwachstumsratenermittlung auf Basis von Partikelgrößenverteilungen bzw. der Änderung der mittleren Partikelgröße mit der Zeit. Beispiel: Calciumsulfatkristallisation in fremdstofffreier 30 %iger Phosphorsäure, T=75 °C; eigene Darstellung .....	81
Abbildung 46	Partikelgrößenverteilungen von Wirbelschichtaschen (links) und Rostaschen (rechts). Hier ist zu beachten, dass die Korngrößenverteilung der Wirbelschichtaschen mittels Laserdiffraktometrie ermittelt wurde, die der Rostaschen mittels Siebanalyse. Eine Dispergierung der Rostaschen in der Dispergierereinheit des Laserdiffraktometers war nicht möglich; eigene Darstellung ...	83
Abbildung 47	Verteilung ausgewählter Elementgehalte in kommunalen Klärschlammaschen dargestellt als Vielfaches des mittleren Rohphosphatgehalts, Einordnung einiger in dieser Arbeit untersuchten Aschen. Schwarze Punkte: 5 %- bzw. 95 %-Perzentile; eigene Darstellung.....	84
Abbildung 48	Elementgehalte verschiedener Korngrößenfraktionen von Rostaschen bezogen auf den Mittelwert des Aschegehaltes; eigene Darstellung.....	85
Abbildung 49	Veränderung der Masse und mittleren Partikelgröße während der Extraktion, Reaktionsbedingungen siehe Einzeldiagramme, a, b, d: n=2, c: n=3 ; eigene Darstellung.....	87
Abbildung 50	Partikelgrößenänderung W1 und W2 während der Extraktion in 5 %iger bzw. 50 %iger Phosphorsäure, 75 °C, 0,02 g/mL, n=2; eigene Darstellung .....	88
Abbildung 51	Relative Reduktion der mittleren Partikelgröße durch Ultraschallbehandlung von unbehandelten Aschen im Vergleich zu Aschen nach 10 Sekunden Extraktion in Phosphorsäure bzw. Wasser bei 75 °C, n=2; eigene Darstellung .....	89
Abbildung 52	REM-Aufnahmen von Asche W1 und W1-Rückständen aus unterschiedlich langen Extraktionsversuchen (a-d); eigene Darstellung e: Aufnahme der Porenstruktur einer unbehandelten Klärschlammasche [137].....	90
Abbildung 53	Einfluss von Säurekonzentration, Temperatur, Extraktionszeit und Aschenherkunft auf die Phosphorextraktion, Fest-Flüssig-Verhältnis: a-c: 0,02 g/mL, d: 0,04 g/mL, n=3; eigene Darstellung.....	91
Abbildung 54	Röntgenbeugungsmuster von W2 und W2-Extraktionsrückständen nach unterschiedlich langen Säurebehandlungen; 5 %, 75 °C, 0,02 g/mL, W: charakteristische Peakpositionen Whitlockit; eigene Darstellung .....	93
Abbildung 55	Elementverteilung in Asche W1 und Extraktionsrückstand nach 1 min, 75 °C, 5 % , 0,02 g/mL; eigene Darstellung.....	94
Abbildung 56	Extraktionskinetik von Calcium und Phosphor R1-Grobfraktion in 7 % HCl, 75 °C; 0,02 g/mL, n=1; eigene Darstellung.....	96
Abbildung 57	Kinetik der Metallextraktion verschiedener Klärschlammaschen unter simulierten Prozessbedingungen der industriellen Phosphorsäureherstellung (30 %, 75 °C, 0,02 g/mL), n=3; eigene Darstellung .....	97
Abbildung 58	Extraktionsgrad unter Industriebedingungen (30 %, 75 °C, 45 min, 0,02 g/mL); R1 und W4: n=1, andere: n=3; eigene Darstellung.....	99
Abbildung 59	Einfluss der Partikelgröße auf die Kinetik der Calciumextraktion aus R1 (Feinfraktion < 0,5 mm, Grobfraktion > 2 mm) , 30 %, 0,02 g/mL, n=1 ; eigene Darstellung.....	101

Abbildung 60	Einfluss verschiedener Säurekonzentrationen auf die Kinetik der Calciumextraktion aus den R1-Fractionen sowie W1 und R2 bei 75 °C, W1: n=3, sonst: n=1; eigene Darstellung .....	102
Abbildung 61	Extraktionskinetik aus W1 in Abhängigkeit der Säurekonzentration 75 °C, 0,02 g/mL, n=3; eigene Darstellung.....	103
Abbildung 62	Einfluss der Temperatur auf die Calciumextraktion, 0,02 g/mL, W1:n=3, sonst: n=1; eigene Darstellung.....	104
Abbildung 63	Extraktionskinetik aus W1 bei Säurekonzentration 5 % in Abhängigkeit der Temperatur, n=3; eigene Darstellung.....	105
Abbildung 64	Einfluss der Rührerdrehzahl auf die Calciumextraktion. R1-Grobfraktion, 5 %, 75 °C, 0,02 g/L, Chrom-Freisetzungen von über 100 % sind vermutlich auf Inhomogenitäten in der Asche zurückzuführen, n=1; eigene Darstellung .....	106
Abbildung 65	Vergleich der Metallextraktion mit Salzsäure und Phosphorsäure, W1, 75 °C, 0,02 g/mL, n=3; eigene Darstellung.....	107
Abbildung 66	Einfluss der Sulfatkonzentration auf die Kinetik der Phosphorfreesetzung; 7 % HCl, 75 °C, 0,1 g/mL, Sulfatgehalt eingestellt mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , n=1; eigene Darstellung.....	108
Abbildung 67	Calciumsulfatwachstum auf Rohphosphat- und Klärschlammaschepartikeln durch Benetzen einzelner Partikel mit verdünnter Schwefelsäure; eigene Darstellung.....	109
Abbildung 68	Grafische Darstellung der Prüfung experimenteller Daten der Calciumextraktion aus R1-Fractionen in 50 %iger Säure bei verschiedenen Temperaturen auf Passung mit dem Shrinking Core Model. Limitierung durch Porendiffusion; eigene Darstellung.....	112
Abbildung 69	Einfluss des Auswertungsumfangs auf Passung der experimentellen Daten mit dem Shrinking Core Model; oben: W1, 5 % , 0,02 g/mL, n=3, Beim Nickel-25 °C-Versuch traten Analytikprobleme aufgrund geringer Konzentration auf; Reaktionsbedingungen untere Reihe Diagramme: 75 °C 0,02 g/mL; eigene Darstellung.....	114
Abbildung 70	Einfluss einzelner Metalle auf Calciumsulfatlöslichkeit in Phosphorsäure, 30 %, 75 °C, 2,5 % SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , n=3; eigene Darstellung.....	115
Abbildung 71	Einfluss des Anteils von Klärschlammaschenextrakten in Mischungen mit reiner Phosphorsäure auf die Calciumsulfatlöslichkeit. 30 %, 75 °C, 2,5 % SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> links: Löslichkeit über Extraktanteil in der Mischung, rechts: Löslichkeit über kumuliertem Metallgehalt, n=3; eigene Darstellung.....	116
Abbildung 72	Vergleich der Calciumsulfatlöslichkeiten von fremdstoffhaltigen Phosphorsäuren (75 °C, 2,5 % SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ). Gegenübergestellt sind industrielle Rohsäuren, unverdünnte Klärschlammaschenextrakte sowie zugehörige Modelllösungen, n=3; eigene Darstellung.....	117
Abbildung 73	Links: Kinematische Viskosität von Phosphorsäuren mit unterschiedlichen Metallgehalten, Klärschlammascheextrakten und Modelllösungen sowie industriellen Rohsäuren. Die Referenzlinie zeigt den Wert der fremdstofffreien Säure an; rechts: Einfluss steigender Magnesiumkonzentration auf die kinematische Viskosität; alle Säuren bis auf Rohsäure magmatisch ca. 30 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 2,5 % SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 60 °C, n=3; eigene Darstellung .....	119
Abbildung 74	Röntgenbeugungsmuster von Kristallisaten, die in Phosphorsäuren mit verschiedenen Aluminiumkonzentrationen erzeugt wurden; DH=Calciumsulfat-Dihydrat, HH=Calciumsulfat-Hemihydrat; eigene Darstellung .....	120

Abbildung 75	Phasendiagramm von Calciumsulfat in Abhängigkeit von Phosphorsäurekonzentration und Temperatur, Bedingungen bei Kristallisationsversuchen in Rohsäure magmatisch und Reinchemikalien; [95] verändert. ....	121
Abbildung 76	Unveränderter plättchenförmiger Kristallhabitus bei verschiedenen Eisengehalten der Mutterlauge; eigene Darstellung .....	121
Abbildung 77	REM-Aufnahmen von Calciumsulfatkristallen, die in Phosphorsäuren mit unterschiedlichen Fremdstoffgehalten erzeugt wurden; eigene Darstellung .....	122
Abbildung 78	Summenverteilungskurven (a und c Ausschnitte) von Calciumsulfat, das in fremdstoffhaltiger und fremdstofffreier Phosphorsäure sowie industrieller Rohsäure erzeugt wurde, n=2; eigene Darstellung .....	124
Abbildung 79	Ausschnitte der Summenkurvendigramme der Kristallisate aus den verschiedenen Einzelmetallversuchen, n=2; eigene Darstellung .....	126
Abbildung 80	Wirkung verschiedener Metallkonzentrationen auf die Calciumsulfat-Wachstumsrate und den Übersättigungsgrad zu Versuchsende, n=3 ; eigene Darstellung.....	127
Abbildung 81	Wirkung der Klärschlammaschenextrakte auf Calciumsulfatwachstum und Übersättigung, n=3; eigene Darstellung .....	129
Abbildung 82	Übersättigung zu Versuchsende sowie zugehörige normierte Wachstumsrate für Einzelmetallversuche jeweils in Maximalkonzentration, W1- bzw. W2-Klärschlammaschenextrakte sowie industrielle Rohsäuren (RS mag.=Rohsäure magmatisch, RS sed.=Rohsäure sedimentär), n=3; eigene Darstellung .....	130
Abbildung 83	Auswirkung der Metallkonzentration auf normierten Filterkuchenwiderstand der in aluminium- und eisenhaltigen Phosphorsäuren erzeugten Calciumsulfatkristalle, 100 % = Reinchemikalien, n=6 ; eigene Darstellung.....	132
Abbildung 84	Unterschiedliche Filterkuchenvolumina von Calciumsulfatkristallen, die in Phosphorsäure mit Eisenkonzentrationen von 25 g/L bzw. 50 g/L erzeugt wurden. Die Probenmasse ist in beiden Fällen etwa gleich, die dunklere Färbung der 50 g/L-Probe rührt aus der Farbe des FeCl <sub>3</sub> her, das zum Einstellen der Eisenkonzentration verwendet wurde; eigene Darstellung .....	132
Abbildung 85	Auswirkungen des Volumenanteils des W2-Klärschlammaschenextrakts auf den normierten Filterkuchenwiderstand des entstandenen Kristallisats, n=6; eigene Darstellung.....	133
Abbildung 86	Vergleich der normierten Filterkuchenwiderstände von Calciumsulfat, das in „Rohsäure sedimentär“ und „Rohsäure magmatisch“ erzeugt wurde. 100 % = Reinchemikalien, n=6; eigene Darstellung .....	134
Abbildung 87	Links: Auswirkung der Beimengung von säureunlöslichem Extraktionsrückstand zu Phosphorgips auf den normierten Filterkuchenwiderstand, n=3; obere X-Achse gibt den entsprechenden ungefähren Massenanteil der Klärschlammasche am Rohstoffgemisch an, rechts: Partikelgrößenverteilung (n=2) Extraktionsrückstände und Phosphorgips, Herstellungsbedingungen der Extraktionsrückstände: 45 min, 75 °C, 30 %, 0,01 g/mL; eigene Darstellung.....	135
Abbildung 88	Vergleichende Aufnahmen der Calciumsulfat-Filterkuchen erzeugt in Reinchemikalien (links) und einem Extrakt der Klärschlammasche W1 (rechts) ; eigene Darstellung.....	136
Abbildung 89	REM-Aufnahmen und semiquantitative Zusammensetzung der Niederschläge aus den Klärschlammasche-Phosphorsäure-Extrakten ermittelt über REM-EDX; eigene Darstellung.....	137
Abbildung 90	Elementverteilungskarte W2-Feststoff; eigene Darstellung .....	138

Abbildung 91	REM-Aufnahme und semiquantitative Analyse der Zusammensetzung des knollenartigen Partikels auf dem flächigen Niederschlag; eigene Darstellung.....	138
Abbildung 92	Großes Diagramm Röntgenbeugungsmuster der Niederschläge aus dem Extrakt von W1 und W2, kleines Diagramm: Röntgenbeugungsmuster eines synthetisch hergestellten Silikophosphats [253] ; eigene Darstellung .....	139
Abbildung 93	Links: Schematische Darstellung einer Überlagerung von unterschiedlichen Extraktionsvorgängen desselben Metalls und deren Temperaturabhängigkeit; rechts: schematische Darstellung der zeitlichen Konzentrationsänderung im Extraktionsmittel als Resultat zweier sich überlagernder Extraktionsvorgänge; eigene Darstellung.....	143
Abbildung 94	Vereinfachte schematische Darstellung der Veränderung eines Aschepartikels während der Phasen der sauren Extraktion von Klärschlammasche bei 75 °C, 5 % Säurekonzentration, Fest-Flüssig-Verhältnis 0,02 g/m, nicht maßstabsgetreu (Partikel verkleinert sich stetig); eigene Darstellung.....	145
Abbildung 95	Extraktionskinetik von Phosphor und Metallen aus W1 in 5 %iger Phosphorsäure und 3 %iger Salzsäure, 75 °C, 0,02 g/mL; eigene Darstellung .....	147
Abbildung 96	Reduktion der Elementfreisetzung bei Verkürzung der Extraktionsdauer von 45 min auf 1 min, W1, 75 °C, 0,02 g/mL, n=3, eigene Darstellung.....	147
Abbildung 97	Literaturwerte zur konzentrationsabhängigen Löslichkeit von Calciumsulfat-Dihydrat und -Hemihydrat in reiner Phosphorsäure bei 80°C, vertikale Linien: Phosphorsäurekonzentration in dieser Arbeit und in [57]; eigene Darstellung nach [260].....	149
Abbildung 98	Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Konzepts der Rückstromextraktion zur Umsetzung der Mitverwertung von Klärschlammasche bei der industriellen Phosphorsäureherstellung; eigene Darstellung .....	157
Abbildung 99	Abschätzung der erreichbaren Reduktion der Metallfreisetzung im Rahmen der Mitverwertung von Klärschlammasche bei der Phosphorsäureherstellung durch Implementierung des verfahrenstechnischen Konzepts der Rückstromextraktion; 5 %, 75 °C, 0,04 g/mL, 30 %, 75 °C, 0,02 g/mL; eigene Darstellung.....	158
Abbildung 100	Röntgendiffraktogramme der in dieser Arbeit untersuchten Klärschlammaschen ...	196

#### 7.1.4 Formelzeichen- und Abkürzungsverzeichnis

##### Formelzeichen

a	Seitenlänge Einheitszelle
b	Seitenlänge Einheitszelle
c	Konzentration, Seitenlänge Einheitszelle
c*	Sättigungskonzentration
h	Stunde
k <sub>B</sub>	Boltzmann Konstante
L	Löslichkeit
m	Masse
min	Minute
n	Anzahl Partikelintervalle
q <sub>3</sub>	Wert Dichteverteilung
Q <sub>3</sub>	Wert Summenverteilung
R	Reduktionsgrad der Elementfreisetzung
R <sup>2</sup>	Bestimmtheitsmaß, Gütemaß der linearen Regression

$R_A$	Wachstumsrate Kristallfläche A
$R_B$	Wachstumsrate Kristallfläche B
$R_0$	Hydrodynamischer Radius
$r_c$	Radius des schrumpfenden Feststoffkerns
s	Sekunde
S	Übersättigungsgrad
t	Zeit
T	Temperatur
t	Zeitpunkt der Messung
$t_0$	Startzeitpunkt der Messung
US	Dauer der Ultraschallbehandlung
V	Volumen
w	Massenanteil
W	Kristallwachstumsrate
$W_0$	Kristallwachstumsrate in der reinen Lösung
x	Partikelgröße
X	Umsatz
$x_{10}$	10 %-Perzentil
$x_{50}$	50 %-Perzentil
$x_{90}$	90 %-Perzentil
$x_m$	Mittlerer gewichteter Partikeldurchmesser
$x_{mt}$	Mittlerer gewichteter Partikeldurchmesser zum Zeitpunkt t
$\bar{x}_r$	Mittlerer gewichteter Partikeldurchmesser
$\bar{x}_i$	Intervallmitte
$x_{u,i}$	Obere Intervallgrenze
$x_{l,i}$	Untere Intervallgrenze
$X_n$	Normalisierter Umsatz
$\alpha$	Winkel Einheitszelle
$\beta$	Winkel Einheitszelle
$\beta_0$	Normierter Filterkuchenwiderstand
$\gamma$	Winkel Einheitszelle
$\eta$	Dynamische Viskosität
u	Kinematische Viskosität

#### **Abkürzungen**

REM	Rasterelektronenmikroskop
-----	---------------------------

## 7.2 Systematisierung von Phosphorrückgewinnungsverfahren

Tabelle 35 Systematisierung von Phosphorrückgewinnungsverfahren aus Stoffströmen der kommunalen Abwasserreinigung, [150] ergänzt, Fortführung nächste Seite

Stoffstrom	Prozesswasser	Faulschlamm		Klärschlamm(asche)	Klärschlamm-asche	
		Adsorption / Fällung	Nasschemischer Aufschluss		Nasschemischer Aufschluss	Thermochemischer Aufschluss
<b>Verfahrensprinzip</b>	<b>Kristallisations- und Fällungsverfahren</b>	<b>Adsorption / Fällung</b>	<b>Nasschemischer Aufschluss</b>	<b>Metallurgie</b>	<b>Nasschemischer Aufschluss</b>	<b>Thermochemischer Aufschluss</b>
<b>Einsatzstelle Kläranlage</b>	Prozesswasserbehandlung nach Klärschlammmentwässerung	Nach / während Faulung	i.d.R. nach Faulung	Nach Trocknung bzw. Klärschlammmonoverbrennung	Nach Klärschlammmonoverbrennung	
<b>Wesentliche Verfahrensschritte</b>	Ggf. pH-Wert-Einstellung, Zugabe von Magnesiumsalzen bzw. Kristallisationskeimen (z. B. Sand, Calciumsilikathydrat (CSH)) in den Kristallisations-, Fällungsreaktor	a) pH-Wert-Einstellung nach Faulung durch Belüftung und / oder Chemikaliengabe, Ausfällung von Magnesiumammoniumphosphat im Faulschlamm, Rezyklatabtrennung b) Zugabe von CSH in die Faulung, Abtrennung von beladenem CSH	Säureaufschluss des Faulschlammes, Fest-Flüssig-Trennung, Filtratbehandlung: Metallkomplexierung, pH-Wert-Einstellung, Zugabe von Mg-Salzen, Fällung des Rezyklats, Rezyklatabtrennung	Trocknung, Brikettierung des Klärschlammes mit Bindemittel, Zugabe von Koks, Einblasen von Sauerstoff, Schmelzvergasung bei 1.000 °C - 2.000 °C, Abtrennung von Phosphor über die Schlacke	Säure- oder Laugeaufschluss, Fest-Flüssig-Trennung, Filtratbehandlung: Metall- und Begleitstoffabtrennung (Fällung, Solventextraktion, Ionentausch, Nanofiltration); ggf. Zugabe von Ca-/Mg-Salzen, ggf. Fällung des Rezyklats mit Rezyklatabtrennung	a) Zugabe von Ca- bzw. Mg-Chloriden, T > 1.000°C im Drehrohrofen, Reaktion der Phosphate (Ca- bzw. Mg-Phosphate), Überführung der Metalle als Metallchloride in die Gasphase, Abtrennung über Rauchgasreinigung b) Zugabe von Koks in einen Reaktor, Reduzierung der Phosphate bei T > 1.300°C, Abtrennung von Phosphor über Gasphase als weißen Phosphor.

Stoffstrom	Prozesswasser	Faulschlamm		Klärschlamm(asche)	Klärschlamm-asche	
Verfahrensprinzip	Kristallisations- und Fällungsverfahren	Adsorption / Fällung	Nasschemischer Aufschluss	Metallurgie	Nasschemischer Aufschluss	Thermochemischer Aufschluss
<b>Besonderheiten/ Interaktionen mit der Kläranlage</b>	Phosphatelimination im Teilstrom, Verminderung von Inkrustationen in Leitungen und Pumpen	Vermindern von Inkrustationen, Verbesserung der Entwässerbarkeit	Rückführung eines metall- und komplexbildnerhaltigen Stoffstroms zur Behandlung, Fällmittelrecycling	Brüdenkondensat; Erzeugung von Synthesegas (Schwachgas) zur Energiegewinnung, Quenchabwasser	Behandlung von Restwässern (Neutralisation), Gewinnung von Fällmittel	a) Materialbeständigkeit für Rauchgasreinigung (hohe Cl-Konzentration) b) Synthesegas zur Energiegewinnung
<b>Produkt</b>	MAP, Magnesiumphosphat, Calciumphosphat	MAP, Magnesiumphosphat, Calciumphosphat	MAP, Magnesiumphosphat, Calciumphosphat	„Thomasphosphat“	Calciumphosphat; Magnesiumphosphat, Phosphorsäure	a) Magnesiumphosphat, Calciumphosphat b) weißer Phosphor
<b>Aufbereitung</b>	Trocknung, ggf. Pelletierung	a) Trocknung, Pelletierung b) Trocknung	Trocknung; optional Reinigung und Pelletierung	Auskühlen, mechanische Aufbereitung	Trocknung, Pelletierung, Einengung der Phosphorsäure, Feinreinigung der Phosphorsäure	a) Pelletierung b) Weiterverarbeitung des Produkts
<b>Reststoffströme</b>	keine	keine	Klärschlamm mit veränderter Beschaffenheit (u. U. schwefelhaltig, sauer, verminderter Metall- und Nährstoffgehalt)	Eisenabstich, Brüdenkondensate, Reststoffe Abgasreinigung, Quenchabwasser	Ausgefällte Schwermetalle, gelaugte Asche, Abwasser, Calciumsulfat	a) Produkte der Rauchgasreinigung b) Eisenlegierung, Schlacke

Stoffstrom	Prozesswasser	Faulschlamm		Klärschlamm(asche)	Klärschlamm-asche	
Verfahrensprinzip	Kristallisations- und Fällungsverfahren	Adsorption / Fällung	Nasschemischer Aufschluss	Metallurgie	Nasschemischer Aufschluss	Thermochemischer Aufschluss
<b>Technologiebeispiele</b>	P-Roc (Neuburg) DHV-Crystalactor (Geestmerambacht, NL) Ostara Pearl Process (z.B. Edmonton, CDN)	a) AirPrex, Berliner-Verfahren  (Mönchengladbach-Neuwerk, Berlin-Waßmannsdorf) b) FixPhos (Hildesheim)	Gifhorner Verfahren (Gifhorn)  Stuttgarter Verfahren (Offenburg)  LOPROX mit NF, KREPRO,  CAMBI (mit MAP)	Mephrec  ATZ-Eisenbadreaktor	a) LEACH-Phos (Bern, CH),  REMONDIS Tetra-Phos b) PASCH c) SESAL-Phos	a) AshDec  b) RecoPhos ICL, Thermphos (Vlissingen)
<b>Technischer Stand der Verfahren</b>	Großtechnik	a) Großtechnik b) Großtechnik	Großtechnik	Pilotmaßstab	a) Großtechnik b) Technikum c) Labor	a) Technikum/Labor b) Technikum/Großtechnik
<b>Weitere ähnliche Verfahren</b>	Unitika, Nishihara, Kurita, Ebara,  NuReBas, NuReSys, Fließbettreaktor  Treviso, CSIR Wirbelschichtreaktor,  REPHOS®, Peco	PRISA	LOPROX mit NF, KREPRO,  CAMBI (mit MAP)		EcoPhos-Phosphorsäure, Phos4Life, SEPHOS	Euphore

### 7.3 Phosphorrückgewinnungsverfahren nach Stoffströmen

Tabelle 36 Rückgewinnungsverfahren im Bereich der Abwasserbehandlung gegliedert nach den Stoffgruppen Abwasser & Prozesswässer, Klärschlamm und Klärschlamm-asche; Quelle [15], ergänzt

Abwasser & Prozesswasser	Klärschlamm	Klärschlamm-asche
<b>Kristallisation / Fällung</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Phostrip</li> <li>▪ DHV-Crystalactor</li> <li>▪ Ostara PEARL</li> <li>▪ Struvia</li> <li>▪ Unikata Phosnix</li> <li>▪ Nishihara</li> <li>▪ Kurita Festbettreaktor</li> <li>▪ Ebara</li> <li>▪ MAP Kristallisation Treviso</li> <li>▪ CSIR-Wirbelschichtreaktor</li> <li>▪ REPHOS</li> <li>▪ P-Roc</li> <li>▪ PRISA</li> <li>▪ Sydney Waterboard</li> <li>▪ ePhos</li> <li>▪ NuReSys</li> <li>▪ PHORWATER</li> <li>▪ LYSOGEST</li> <li>▪ ANPHOS</li> </ul>	<b>Kristallisation</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Airprex</li> <li>▪ PECO</li> <li>▪ FIX Phos</li> </ul>	<b>Nasschemischer Aufschluss</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ PASCH</li> <li>▪ SEPHOS</li> <li>▪ SESALPHOS</li> <li>▪ BioCon</li> <li>▪ Eberhard-Verfahren</li> <li>▪ LeachPhos</li> <li>▪ RecoPhos Jävenitz</li> <li>▪ REMONDIS TetraPhos</li> <li>▪ Phos4Life</li> <li>▪ PARFORCE</li> <li>▪ EcoPhos-Phosphorsäure</li> <li>▪ ICL Tenova-Bateman</li> </ul>
	<b>Säureaufschluss</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Stuttgarter Verfahren</li> <li>▪ Seaborne / Gifhorner</li> <li>▪ Kemira KEMICOND</li> <li>▪ EXTRAPHOS</li> </ul>	
<b>Ionentausch</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ REM NUT</li> <li>▪ PHOSIEDI</li> </ul>	<b>Hydrothormaler Aufschluss</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ PHOXNAN LOPROX</li> <li>▪ Kemira KREPRO</li> <li>▪ Aqua Reci</li> <li>▪ Cambi-Prozess</li> <li>▪ AVA-CO2</li> </ul>	<b>Thermischer Aufschluss</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ SUSAN/Outotec/AshDec/EUPHORE</li> <li>▪ MEPHREC</li> <li>▪ ATZ-Eisenbadreaktor</li> <li>▪ KUBOTA</li> <li>▪ FEhs-Konverterschlacke</li> </ul>
		<b>Thermischer Aufschluss</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ MEPHREC</li> <li>▪ ATZ-Eisenbadreaktor</li> <li>▪ RecoPhos ICL</li> <li>▪ PYREG</li> </ul>
<b>Sonder- Kombiverfahren</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Recycphos</li> <li>▪ Magnetseparator</li> </ul>		<b>Bioleaching</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ P-Bac</li> </ul>
		<b>Industrielle Mitverwertung</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Nippon Phosphoric Acid</li> <li>▪ ICL Superphosphat</li> <li>▪ EcoPhos-DCP</li> <li>▪ Thermphos</li> </ul>

## 7.4 Röntgendiffraktogramme von in der Arbeit untersuchten Aschen

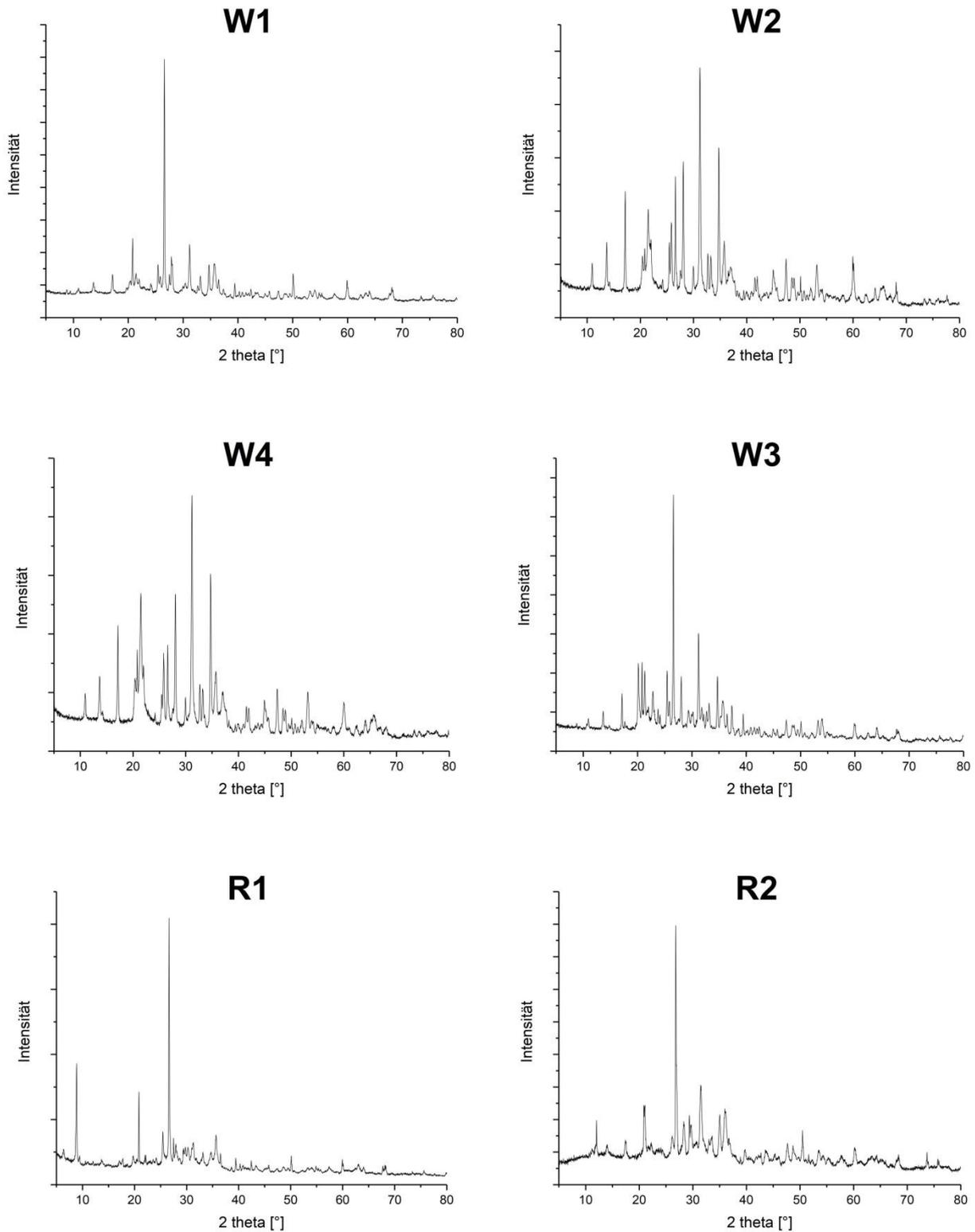


Abbildung 100 Röntgendiffraktogramme der in dieser Arbeit untersuchten Klärschlammaschen

## 7.5 Datentabellen zur Elementfreisetzung bei den Extraktionsversuchen und zu den Ergebnissen der Passungsprüfung auf Modelle für nichtkatalytische Fest-Flüssig-Reaktionen

Tabelle 37 Datentabelle Calciumfreisetzung

R1-grob-50 %	Extraktionsgrad Calcium/%				Bestimmtheitsmaß R2		
Zeit/min	90 °C	75 °C	60 °C		90 °C	75 °C	60 °C
				Auswertung Messwerte	4	5	6
0,167	35,1	19,4	10,4	<b>Shrinking Core Model</b>			
0,5	50,0	32,9	10,5	Filmdiffusion	0,90	0,85	0,89
1	56,8	42,9	20,7	Porendiffusion	0,98	0,98	0,99
2,5	72,2	62,0	34,9	Chemische Reaktion	0,90	0,85	0,89
7	83,8	79,6	57,2	<b>Shrinking Particle Model</b>			
15	89,4	87,2	71,2	Filmdiffusion	0,80	0,71	0,80
45	90,3	86,9	78,0	Chemische Reaktion	0,90	0,85	0,89
R1-fein-50 %	Extraktionsgrad Calcium/%				Bestimmtheitsmaß R2		
Zeit/min	90 °C	75 °C	60 °C		90 °C	75 °C	60 °C
				Auswertung Messwerte	4	5	6
0,167	39,0	21,5	0,0	<b>Shrinking Core Model</b>			
0,5	55,5	36,6	11,6	Filmdiffusion	0,90	0,85	0,85
1	63,1	47,6	23,0	Porendiffusion	0,99	0,99	0,99
2,5	80,2	68,9	38,8	Chemische Reaktion	0,90	0,85	0,85
7	93,0	88,4	63,5	<b>Shrinking Particle Model</b>			
15	99,3	96,9	79,1	Filmdiffusion	0,78	0,67	0,71
45	100,3	96,5	86,6	Chemische Reaktion	0,90	0,85	0,85
R1-grob-5 %	Extraktionsgrad Calcium/%				Bestimmtheitsmaß R2		
Zeit/min		75 °C				75 °C	
				Auswertung Messwerte		5	
0,167		21,5		<b>Shrinking Core Model</b>			
0,5		36,6		Filmdiffusion		0,86	
1		47,6		Porendiffusion		0,99	
2,5		68,9		Chemische Reaktion		0,86	
7		88,4		<b>Shrinking Particle Model</b>			
15		96,9		Filmdiffusion		0,69	
45		96,5		Chemische Reaktion		0,86	
R2-5 %	Extraktionsgrad Calcium/%				Bestimmtheitsmaß R2		
Zeit/min		75 °C				75 °C	
				Auswertung Messwerte		4	
0,167		25,9		<b>Shrinking Core Model</b>			
0,5		34,0		Filmdiffusion		0,93	
1		49,6		Porendiffusion		0,96	
2,5		72,3		Chemische Reaktion		0,95	
7		92,0		<b>Shrinking Particle Model</b>			
15		88,7		Filmdiffusion		0,90	
45		90,6		Chemische Reaktion		0,95	

Tabelle 38 Datentabelle Variation Säurekonzentration W1

<b>W1-75 °C-2,5</b>	<b>Extraktionsgrad/%</b>					<b>Auswertung Messwert</b>	<b>Bestimmtheitsmaß R2</b>				
<b>Zeit/min</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>1 bis 7</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>
0,167	9,76	30,16	5,35	2,42	8,45	<b>Shrinking Core Model</b>					
0,5	11,03	33,56	6,34	2,48	10,19	Filmdiffusion	0,80	0,62	0,78	0,78	0,78
1	13,04	38,14	7,62	4,01	11,63	Porendiffusion	0,89	0,72	0,89	0,88	0,86
2,5	13,30	40,90	8,59	6,42	12,30	Chemische Reaktion	0,62	0,78	0,72	0,77	0,00
7	14,99	44,31	10,26	7,34	13,73	<b>Shrinking Particle Model</b>					
15	16,92	46,25	11,65	7,74	15,07	Filmdiffusion	0,79	0,58	0,77	0,71	0,75
45	20,01	50,42	14,20	10,75	17,84	Chemische Reaktion	0,80	0,62	0,78	0,72	0,77
<b>W1-75 °C-5 %</b>	<b>Extraktionsgrad/%</b>					<b>Auswertung Messwert</b>	<b>Bestimmtheitsmaß R2</b>				
<b>Zeit/min</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>1 bis 7</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>
0,167	6,67	33,86	6,78	2,44	9,34	<b>Shrinking Core Model</b>					
0,5	8,45	37,37	8,09	3,19	11,98	Filmdiffusion	0,90	0,77	0,92	0,92	0,92
1	9,98	39,62	9,13	2,75	13,00	Porendiffusion	0,99	0,87	0,99	1,00	0,98
2,5	12,67	44,75	12,02	6,69	15,28	Chemische Reaktion	0,77	0,92	0,93	0,90	0,00
7	18,85	50,26	17,95	13,04	20,03	<b>Shrinking Particle Model</b>					
15	24,54	53,16	24,67	20,00	24,43	Filmdiffusion	0,86	0,70	0,89	0,90	0,87
45	35,63	61,67	36,83	33,24	34,43	Chemische Reaktion	0,90	0,77	0,92	0,93	0,90
<b>W1-75 °C-10 %</b>	<b>Extraktionsgrad/%</b>					<b>Auswertung Messwert</b>	<b>Bestimmtheitsmaß R2</b>				
<b>Zeit/min</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>1 bis 6</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>
0,167	8,95	34,43	7,51	3,02	11,43	<b>Shrinking Core Model</b>					
0,5	11,14	37,57	9,33	4,68	13,28	Filmdiffusion	0,94	0,91	0,95	0,95	0,95
1	13,23	39,76	11,58	7,23	15,25	Porendiffusion	1,00	0,96	1,00	0,98	0,99
2,5	20,03	45,98	17,81	11,46	20,36	Chemische Reaktion	0,91	0,95	0,98	0,94	0,00
7	31,00	53,22	29,71	20,73	28,20	<b>Shrinking Particle Model</b>					
15	41,10	61,02	40,33	34,46	36,48	Filmdiffusion	0,91	0,87	0,92	0,97	0,92
45	51,03	66,93	51,05	43,19	44,67	Chemische Reaktion	0,94	0,91	0,95	0,98	0,94
<b>W1-75 °C-30 %</b>	<b>Extraktionsgrad/%</b>					<b>Auswertung Messwert</b>	<b>Bestimmtheitsmaß R2</b>				
<b>Zeit/min</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>1 bis 6</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>
0,167	12,93	41,92	12,72	3,21	13,41	<b>Shrinking Core Model</b>					
0,5	17,37	46,84	18,16	10,00	17,57	Filmdiffusion	0,82	0,75	0,82	0,82	0,82
1	24,01	52,29	25,87	17,62	22,60	Porendiffusion	0,94	0,83	0,95	0,91	0,91
2,5	37,08	62,66	41,82	30,70	33,34	Chemische Reaktion	0,75	0,82	0,75	0,81	0,00
7	50,66	72,70	58,95	41,39	44,71	<b>Shrinking Particle Model</b>					
15	58,47	75,73	67,94	47,01	49,92	Filmdiffusion	0,76	0,68	0,74	0,70	0,76
45	67,60	78,35	76,31	51,59	55,73	Chemische Reaktion	0,82	0,75	0,82	0,75	0,81

W1-75 °C-3 % HCl	Extraktionsgrad/%					Auswertung Messwert	Bestimmtheitsmaß R2				
Zeit/min	Cr	Cu	Fe	Ni	Zn	1 bis 7	Cr	Cu	Fe	Ni	Zn
0,167	10,54	34,15	6,31	6,07	10,39	<b>Shrinking Core Model</b>					
0,5	11,43	37,42	7,44	5,90	11,56	Filmdiffusion	0,95	0,76	0,93	0,93	0,93
1	11,87	40,27	8,15	5,56	12,24	Porendiffusion	0,99	0,84	0,99	0,99	0,98
2,5	13,20	42,62	9,37	6,26	13,07	Chemische Reaktion	0,76	0,93	0,94	0,94	0,00
7	15,65	45,13	11,25	10,80	14,27	<b>Shrinking Particle Model</b>					
15	18,21	48,13	13,39	13,37	16,39	Filmdiffusion	0,94	0,71	0,92	0,93	0,93
45	25,65	53,78	19,20	20,59	21,49	Chemische Reaktion	0,95	0,76	0,93	0,94	0,94

Tabelle 39 Datentabelle Asche Säurekonzentration 30 % Temperatur, 75 °C

<b>W2-75°C-30%</b>	<b>Extraktionsgrad/%</b>					<b>Auswertung Messwert</b>	<b>Bestimmtheitsmaß R2</b>				
<b>Zeit/min</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>1 bis 7</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>
0,167	6,27	48,10	11,59	3,85	1,36	<b>Shrinking Core Model</b>					
0,5	7,18	52,72	11,78	1,05	2,20	Filmdiffusion	0,89	0,76	0,88	0,88	0,88
1	7,97	51,66	13,98	4,81	2,10	Porendiffusion	0,98	0,81	0,97	0,89	1,00
2,5	9,62	52,96	16,45	3,45	2,85	Chemische Reaktion	0,76	0,88	0,72	0,96	0,00
7	13,90	54,99	21,84	1,03	4,29	<b>Shrinking Particle Model</b>					
15	18,54	58,54	27,93	5,32	6,25	Filmdiffusion	0,87	0,72	0,85	0,70	0,95
45	25,47	61,42	37,10	10,00	10,69	Chemische Reaktion	0,89	0,76	0,88	0,72	0,96
<b>W3-75°C-30%</b>	<b>Extraktionsgrad/%</b>					<b>Auswertung Messwert</b>	<b>Bestimmtheitsmaß R2</b>				
<b>Zeit/min</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>1 bis 5</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>
0,167	21,12	66,09	28,88	25,97	52,67	<b>Shrinking Core Model</b>					
0,5	25,17	68,81	33,91	31,48	54,84	Filmdiffusion	0,92	0,82	0,91	0,91	0,91
1	30,95	71,10	40,64	37,35	58,01	Porendiffusion	0,98	0,86	0,98	0,97	0,85
2,5	39,61	74,31	53,00	47,94	62,21	Chemische Reaktion	0,82	0,91	0,90	0,82	0,00
7	51,90	77,43	67,20	60,00	65,50	<b>Shrinking Particle Model</b>					
15	57,68	79,66	75,27	66,80	68,19	Filmdiffusion	0,88	0,77	0,84	0,84	0,79
45	63,89	82,89	80,01	66,44	71,33	Chemische Reaktion	0,92	0,82	0,91	0,90	0,82
<b>W4-75°C-30%</b>	<b>Extraktionsgrad/%</b>					<b>Auswertung Messwert</b>	<b>Bestimmtheitsmaß R2</b>				
<b>Zeit/min</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>1 bis 7</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>
0,167	8,54	51,83	14,00	5,33	1,75	<b>Shrinking Core Model</b>					
0,5	10,71	52,49	15,51	4,77	2,42	Filmdiffusion	0,94	0,67	0,87	0,87	0,87
1	11,15	56,05	15,99	5,09	2,65	Porendiffusion	1,00	0,76	0,97	0,99	0,99
2,5	13,81	63,10	21,39	5,95	3,84	Chemische Reaktion	0,67	0,87	0,90	0,98	0,00
7	18,53	65,26	28,83	13,84	<b>6,13</b>	<b>Shrinking Particle Model</b>					
15	24,27	69,18	35,49	16,86	9,13	Filmdiffusion	0,91	0,60	0,82	0,88	0,97
45	36,66	73,97	47,74	26,44	17,56	Chemische Reaktion	0,94	0,67	0,87	0,90	0,98
<b>R2-75°C-30%</b>	<b>Extraktionsgrad/%</b>					<b>Auswertung Messwert</b>	<b>Bestimmtheitsmaß R2</b>				
<b>Zeit/min</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>1 bis 4</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>
0,167	18,77	36,78	24,10	7,57	12,14	<b>Shrinking Core Model</b>					
0,5	27,96	47,52	36,62	18,18	18,98	Filmdiffusion	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90
1	32,89	52,27	42,44	22,52	22,95	Porendiffusion	0,97	0,96	0,98	0,97	0,98
2,5	42,52	63,21	55,30	30,99	30,90	Chemische Reaktion	0,90	0,90	0,85	0,92	0,00
7	50,31	69,47	65,41	37,99	37,45	<b>Shrinking Particle Model</b>					
15	55,50	72,60	71,48	39,11	44,18	Filmdiffusion	0,86	0,84	0,84	0,81	0,89
45	64,63	76,54	77,71	49,65	55,49	Chemische Reaktion	0,82	0,75	0,82	0,75	0,81

Tabelle 40 Datentabelle W1 5 %,Variation Temperatur

<b>W1-5%-Cr</b>	<b>Extraktionsgrad/%</b>			<b>Auswertung Messwert</b>	<b>Bestimmtheitsmaß R2</b>		
<b>Zeit/min</b>	<b>75 °C</b>	<b>50 °C</b>	<b>25 °C</b>	<b>1 bis 7</b>	<b>75 °C</b>	<b>50 °C</b>	<b>25 °C</b>
0,167	6,67	7,79	4,81	<b>Shrinking Core Model</b>			
0,5	8,45	8,62	6,64	Filmdiffusion	0,90	0,85	0,59
1	9,98	9,37	7,69	Porendiffusion	0,99	0,93	0,70
2,5	12,67	11,13	9,08	Chemische Reaktion	0,85	0,59	0,62
7	18,85	12,76	10,46	<b>Shrinking Particle Model</b>			
15	24,54	14,52	11,18	Filmdiffusion	0,86	0,84	0,58
45	35,63	18,28	12,40	Chemische Reaktion	0,90	0,85	0,59
<b>W1-5%-Cu</b>	<b>Extraktionsgrad/%</b>			<b>Auswertung Messwert</b>	<b>Bestimmtheitsmaß R2</b>		
<b>Zeit/min</b>	<b>75 °C</b>	<b>50 °C</b>	<b>25 °C</b>	<b>1 bis 7</b>	<b>75 °C</b>	<b>50 °C</b>	<b>25 °C</b>
0,167	33,86	25,56	16,61	<b>Shrinking Core Model</b>			
0,5	37,37	27,96	21,38	Filmdiffusion	0,77	0,62	0,55
1	39,62	30,68	25,05	Porendiffusion	0,87	0,70	0,65
2,5	44,75 °C	34,96	29,28	Chemische Reaktion	0,62	0,55	0,62
7	50,26	39,30	33,65	<b>Shrinking Particle Model</b>			
15	53,16	40,56	35,68	Filmdiffusion	0,70	0,59	0,52
45	61,67	44,05	38,34	Chemische Reaktion	0,77	0,62	0,55
<b>W1-5%-Fe</b>	<b>Extraktionsgrad/%</b>			<b>Auswertung Messwert</b>	<b>Bestimmtheitsmaß R2</b>		
<b>Zeit/min</b>	<b>75 °C</b>	<b>50 °C</b>	<b>25 °C</b>	<b>1 bis 7</b>	<b>75 °C</b>	<b>50 °C</b>	<b>25 °C</b>
0,167	6,78	4,29	2,20	<b>Shrinking Core Model</b>			
0,5	8,09	5,03	3,17	Filmdiffusion	0,92	0,86	0,68
1	9,13	5,92	4,00	Porendiffusion	0,99	0,95	0,81
2,5	12,02	7,19	5,16	Chemische Reaktion	0,86	0,68	0,62
7	17,95	8,86	6,45	<b>Shrinking Particle Model</b>			
15	24,67	10,49	7,21	Filmdiffusion	0,89	0,85	0,67
45	36,83	14,01	8,56	Chemische Reaktion	0,92	0,86	0,68
<b>W1-5%-Ni</b>	<b>Extraktionsgrad/%</b>			<b>Auswertung Messwert</b>	<b>Bestimmtheitsmaß R2</b>		
<b>Zeit/min</b>	<b>75 °C</b>	<b>50 °C</b>	<b>25 °C</b>	<b>1 bis 7</b>	<b>75 °C</b>	<b>50 °C</b>	<b>25 °C</b>
0,167	2,44	1,74	1,07	<b>Shrinking Core Model</b>			
0,5	3,19	2,58	2,14	Filmdiffusion	0,93	0,84	0,71
1	2,75	3,83	1,97	Porendiffusion	1,00	0,97	0,86
2,5	6,69	4,95	3,70	Chemische Reaktion	0,84	0,71	0,62
7	13,04	6,82	5,01	<b>Shrinking Particle Model</b>			
15	20,00	8,88	4,68	Filmdiffusion	0,90	0,83	0,70
45	33,24	12,38	6,83	Chemische Reaktion	0,93	0,84	0,71

W1-5%-Zn	Extraktionsgrad/%			Auswertung Messwert	Bestimmtheitsmaß R2		
	75 °C	50 °C	25 °C	1 bis 7	75 °C	50 °C	25 °C
0,167	9,34	8,96	5,43	<b>Shrinking Core Model</b>			
0,5	11,98	9,98	7,37	Filmdiffusion	0,90	0,79	0,56
1	13,00	10,75	8,69	Porendiffusion	0,98	0,87	0,66
2,5	15,28	12,22	10,19	Chemische Reaktion	0,79	0,56	0,62
7	20,03	14,10	11,87	<b>Shrinking Particle Model</b>			
15	24,43	15,28	12,54	Filmdiffusion	0,87	0,78	0,55
45	34,43	18,04	13,69	Chemische Reaktion	0,90	0,79	0,56