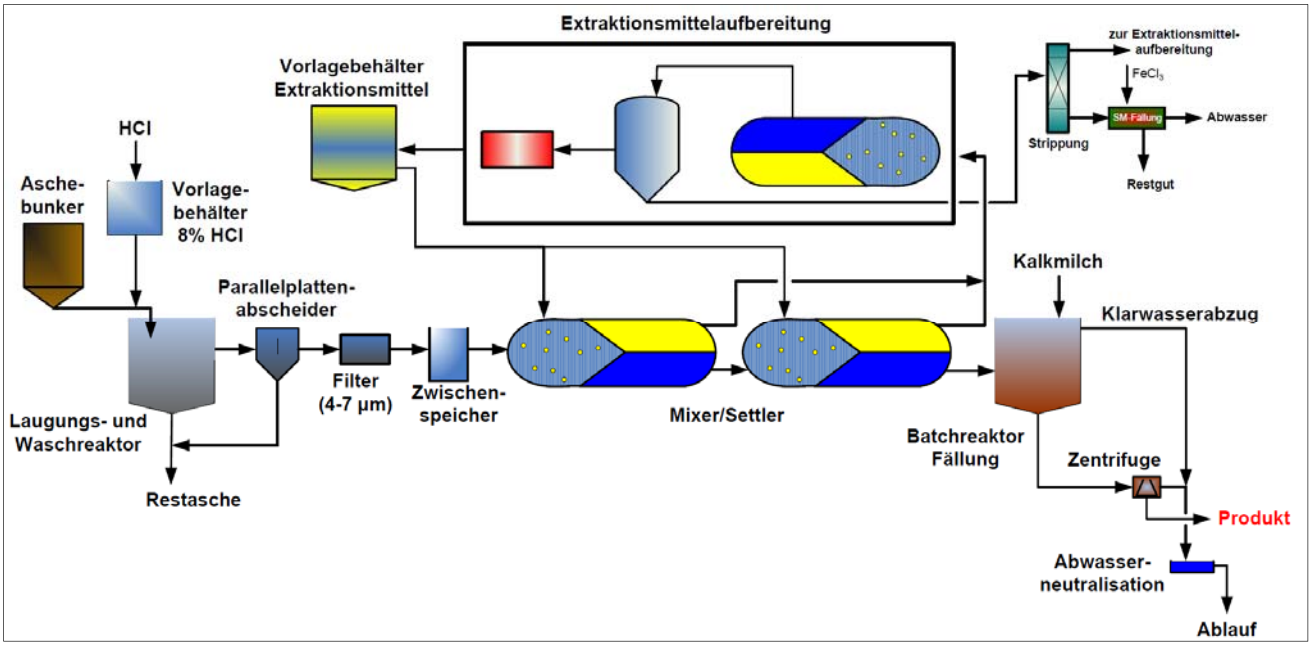
TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna University of Technology

lebensministerium.at

Detaillierte Verfahrensbeschreibung, Datengrundlage und Ergebnisse

PASCH



Inhaltsverzeichnis

PASCH Verfahren 5
1.1 Grundlagen allgemein 5
1.1.1 Prozessskizze PASCH Verfahren 5
1.1.2 Prozessskizze als STAN Modell 6
1.1.3 Verfahrensbeschreibung 6
1.1.4 Betriebsparameter PASCH Verfahren 8
1.2 Datengrundlage für Bewertung 9
1.2.1 Sachbilanz 9
1.2.2 Stoffflussanalyse 9
1.2.3 Charakteristik Endprodukt 10
1.2.4 Umsetzung 13
1.2.5 Flächenbedarf 13
1.2.6 Ökonomische Grundlagen 13
1.3 Ergebnis PASCH Verfahren 14
1.3.1 Technologie Bewertung 14
1.3.2 Ökologische Bewertung (Systemgrenze Verfahren) 14
1.3.2.1 Stoffflussanalyse 14
1.3.3 Ganzheitliche ökologische Bewertung PASCH 21
1.3.4 Ökonomische Bewertung 24
1.3.5 Literatur 29
1.4 Anhang 30
1.4.1 Stoffflussanalyse PASCH Prozess 30
1.4.2 Stoffflussanalyse Gesamtprozess PASCH 32

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prozessskizze PASCH Verfahren 5
Abbildung 2: STAN Modell PASCH-Prozess mit Subprozess Reexktraktion 6
Abbildung 3: STAN Modell PASCH gesamte Prozesskette 6
Abbildung 4: Phasentrennung der wässrigen und der organischen Phase im Abscheider 7
Abbildung 5: Phosphatfällung mit Kalk in Abhängigkeit des pH-Wertes (Montag, 2009) 8
Abbildung 6: Ressourcenbedarf PASCH (Pinnekamp et al., 2011) 9
Abbildung 7: Rücklösung P, Schwermetalle und ausgewählte Metalle bei pH 2 10
Abbildung 8: PASCH Endprodukt (PASCH) 11
Abbildung 9: Halbtechnisch umgesetzte Anlage (PASCH) 13
Abbildung 10: Ergebnis SFA Phosphor PASCH Verfahren (2 signifikante Stellen) 15
Abbildung 11: Entfrachtungsleistung (Asche:Endprodukt) 16
Abbildung 12: Stochiometrisches Ca:P Verhältnis zur P-Fällung im Falle von Calciumcarbonat 17
Abbildung 13: Ergebnis Güterflussanalyse PASCH (2 signifikante Stellen) 18
Abbildung 14: Ergebnis Güterflussanalyse PASCH Subprozess Abfallwirtschaft (2 signifikante Stellen) 18

Abbildung 15: CO_2 bzw. SO_2-Äquivalente [kg bzw. g/kg $P_{rückg.}$] PASCH 19
Abbildung 16: Zusammenfassung Parameter ökologische Bewertung (Systemgrenze Rückgewinnungsverfahren)..... 20
Abbildung 17: Veränderung der gasförmigen Emissionen und des KEA in Relation Referenzsituation 22
Abbildung 18: P-und Schwermetallpfade in % bezogen auf Zulauf der Referenzkläranlage (PASCH) 22
Abbildung 19: Nährstoffbezogene Schwermetallaufbringung PASCH Endprodukt Vergleich Handelsdünger (SSP)..... 23
Abbildung 20: Upscaling Faktoren Investitionskosten PASCH 24
Abbildung 21:Produktspezifische Kosten abhängig vom P-Gehalt der Asche..... 26
Abbildung 22: Variantenrechnung PASCH..... 27
Abbildung 23: Kostenaufgliederung PASCH (30.000 t Asche/a) 27
Abbildung 24: Kosten gesamte Prozesskette PASCH Verfahren 30.000 t 28
Abbildung 25: Sensitivitätsanalyse PASCH 29

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Optimale Betriebsparameter PASCH Verfahren 8
Tabelle 2: Ressourcenaufwand PASCH-Verfahren 9
Tabelle 3: P-Entfernungsleistung der organischen Phase 10
Tabelle 4: Nährstoff-, (Schwer)-metallgehalte und org. Spurenstoffe PASCH Endprodukt..... 11
Tabelle 5: Löslichkeit in % bezogen auf Pges; Eignung als Sekundärdünger 11
Tabelle 6: Gegenüberstellung Grenzwerte Massenabfalldeponie und Charakteristik Reextraktionsrückstände 12
Tabelle 7: Gegenüberstellung Grenzwerte AEV und Charakteristik Reextraktionsrückstände 12
Tabelle 8: Komplexität, Umsetzung und Rückgewinnungspotential PASCH..... 14
Tabelle 9: P-Transferkoeffizienten PASCH Prozess 15
Tabelle 10: P-Transferkoeffizienten Subprozess Reextraktion 15
Tabelle 11: Transferkoeffizienten Schwermetalle PASCH Prozess..... 15
Tabelle 12: Transferkoeffizienten Schwermetalle Subprozess Reextraktion..... 16
Tabelle 13: Säurebedarf zur Aschelaugung 16
Tabelle 14: Ressourcenaufwand PASCH Verfahren 17
Tabelle 15: Outputflüsse PASCH Verfahren 17
Tabelle 16: Produkt- und einwohnerspezifischer Ressourcenbedarf PASCH 17
Tabelle 17: Indirekte SM-Emissionen PASCH 19
Tabelle 18: Kumulierter Energieaufwand PASCH..... 20
Tabelle 19: Einflussfaktoren ganzheitliche Bewertung PASCH 21
Tabelle 20: Transportwege PASCH 21
Tabelle 21: CO_2 bzw. SO_2-Äquivalente Prozesskette PASCH..... 21
Tabelle 22: Kumulierter Energieaufwand gesamte Prozesskette PASCH..... 21
Tabelle 23: Bewertung PASCH Endprodukt..... 23
Tabelle 24: Investitionskosten PASCH in Relation zum jährlichen Aschedurchsatz (Investitionskostenfaktor Ash Dec® Verfahren) 24
Tabelle 25: Jahreskosten PASCH (30.000 t Asche/a) 25
Tabelle 26: Einsparungen und Erlöse PASCH (30.000 t Asche/a) 25
Tabelle 27: Spezifische Kosten PASCH (30.000 t Asche/a)..... 25
Tabelle 28: Jahreskosten gesamte Prozesskette PASCH 28

PASCH Verfahren

1.1 Grundlagen allgemein

Das PASCH-Verfahren (**P**hosphorrückgewinnung aus **ASCH**e) ist ein im Zuge der Förderinitiative „Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor“ der Bundesrepublik Deutschland, an der RWTH Aachen entwickeltes nasschemisches Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen. Eine halbtechnische Umsetzung wurde erfolgreich getestet (Diettrich et al., 2009; Montag, 2009; Montag et al., 2011; Pinnekamp et al., 2011). Die Prozesse werden in

- säure Laugung der Asche zur Rücklösung des Phosphors,
- Fest-Flüssig-Trennung (Asche, Laugungslösung),
- Schadstoffentfrachtung durch Extraktion mittels einer organischen Phase (Solventenextraktion),
- Reextraktion und Schadstoffentfrachtung der organischen Phase und Rückführung in den Prozesskreislauf,
- Zugabe von Ca-Verbindungen zur Calciumphosphat-Fällung ($(Ca_3PO_4)_2$) und
- Abtrennung Endprodukt über eine Zentrifuge sowie anschließende Neutralisierung der entstehenden Prozesswässer

unterteilt. Im halbtechnischen Maßstab konnten Rückgewinnungsquoten bezogen auf die eingesetzte Asche von knapp 80 % erzielt werden. Bezogen auf den Kläranlagenzulauf können bis zu 70 % des Phosphors rückgewonnen werden.

1.1.1 Prozessskizze PASCH Verfahren

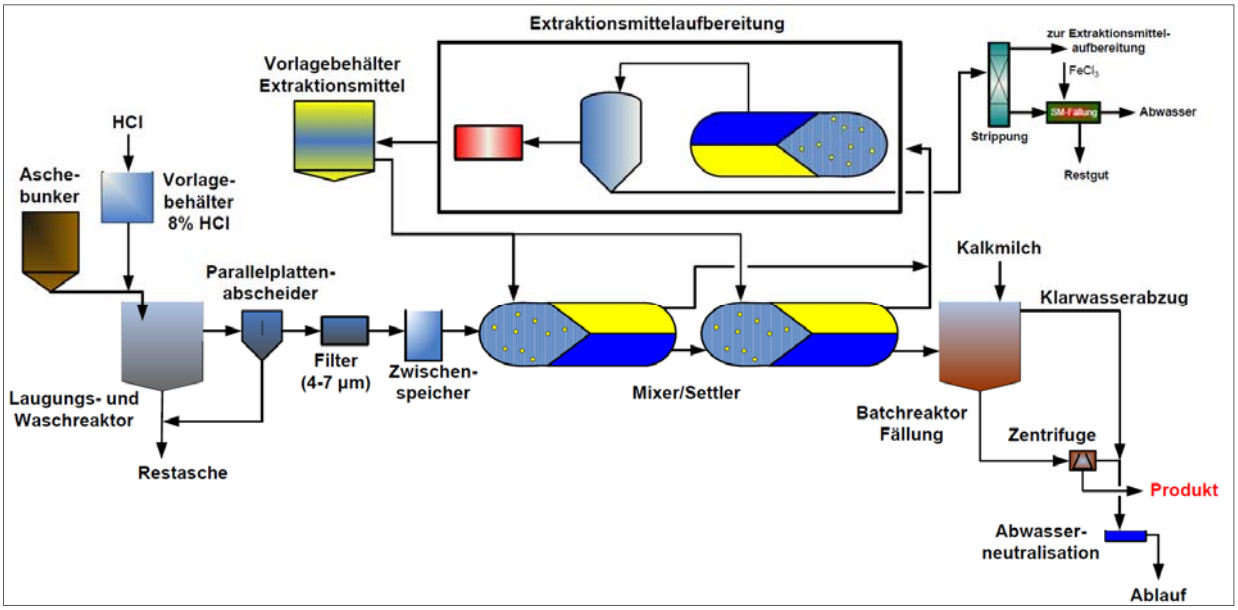
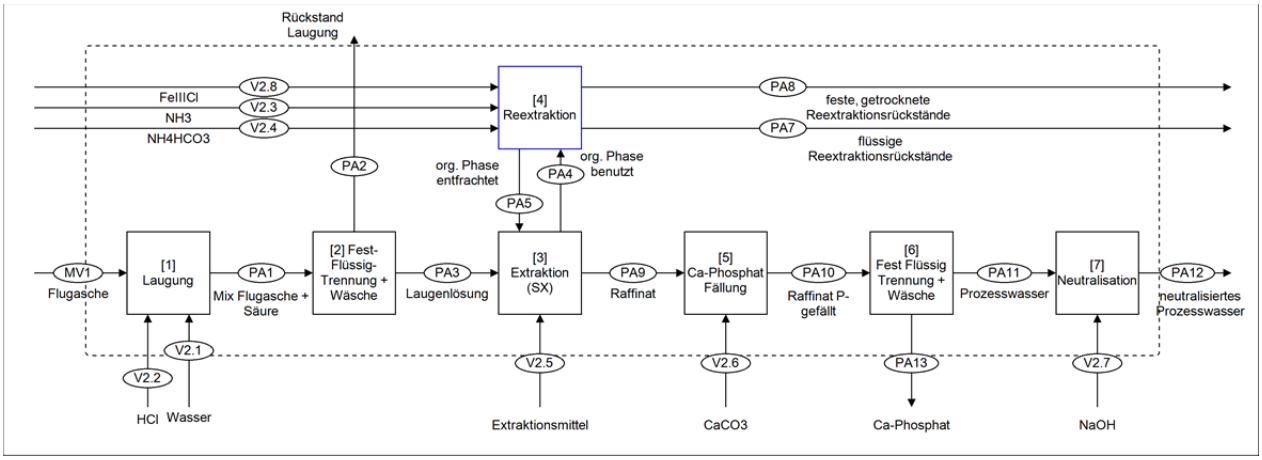


Abbildung 1: Prozessskizze PASCH Verfahren

1.1.2 Prozessskizze als STAN Modell



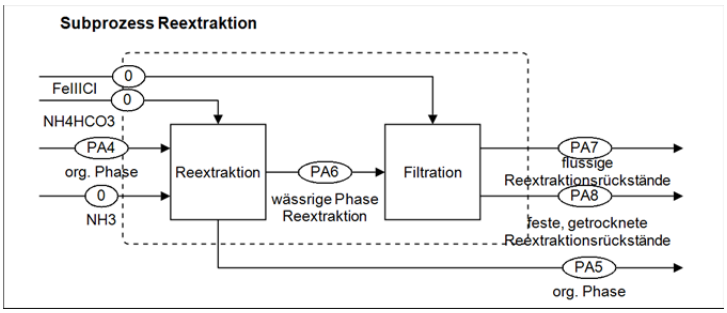


Abbildung 2: STAN Modell PASCH-Prozess mit Subprozess Reexktraktion

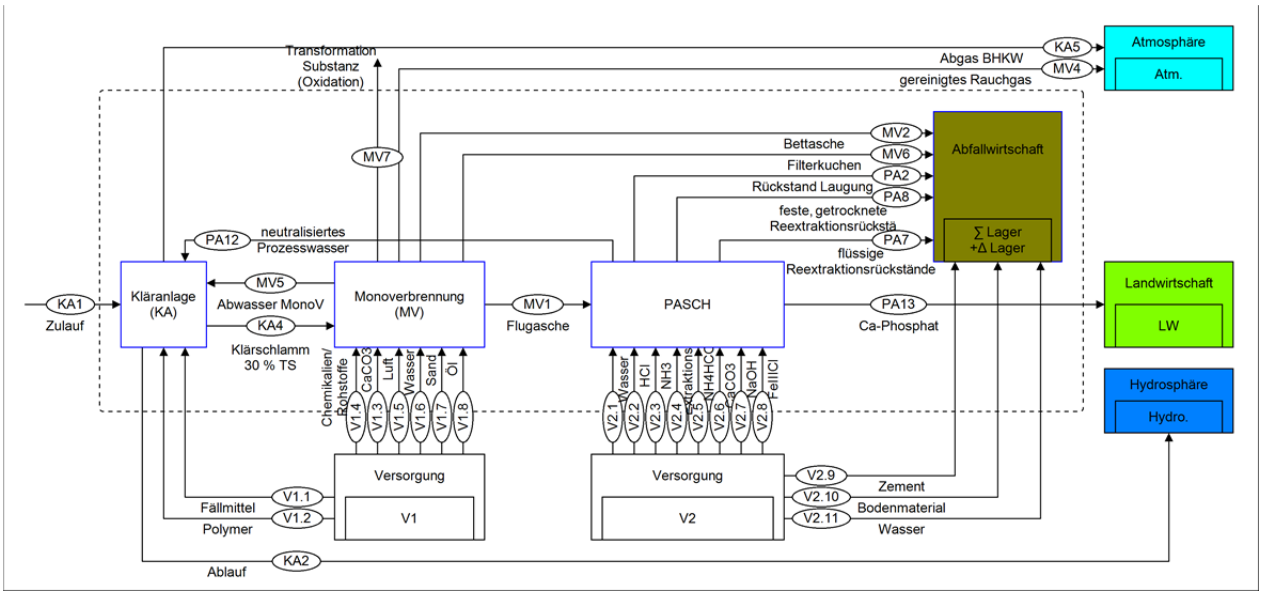


Abbildung 3: STAN Modell PASCH gesamte Prozesskette

1.1.3 Verfahrensbeschreibung

<u>Saure Laugung (1)</u>

Die Klärschlammasche wird durch eine saure Laugung (pH 2) mit 30 %iger Salzsäure über 30 min behandelt. Die Temperatur während der Laugung hat keinen signifikanten Einfluss auf das Rücklöseverhalten von P. Durch die Laugung können bis > 90 % des in der Asche gebundenen Phosphors rückgelöst werden. In diesem sauren Milieu werden auch Schwermetalle in Lösung gebracht. Der Salzsäurebedarf (HCl, 30 Gew.-%), bezogen auf eine Tonne Klärschlammasche, beläuft sich auf 0,8 m³. Zusätzlich werden zur Verdünnung der Asche rund 9 m³ Wasser benötigt.

Über eine Fest-Flüssig-Trennung mittels Filter mit einer Porengröße von 4 - 7 µm wird die Laugungslösung vom Laugungsrückstand (ca. 600 kg/t_{Asche}) getrennt. Durch diesen Abtrennungsprozess verleibt ein nicht zu

vernachlässigender Anteil des Phosphors im festen Rückstand. Realistisch ist ein Transfer von 80 %. des Phosphors in die Laugungslösung. Bei einer großtechnischen Umsetzung können alternative Filtermethoden bzw. eine integrierte Wäsche des Rückstands den Verlust an Phosphor begrenzen.

Solventextraktion (3)

Mittels der Solventextraktion soll die vorgereinigte Laugungslösung von Schwermetallen entfrachtet werden. Dies geschieht mithilfe einer organischen Phase, bestehend aus 78 % Ketrul (Lösungsmittel), 11 % Tributylphosphat (TBP, Extraktionsmittel), 10 % Alamine 366 (Lösungsmittel) und 1 % Exxal 10. Bezogen auf eine Tonne Asche sind 2 kg Extraktionsmittel nötig. Eingangs muss die organische Phase mittels 8%iger Salzsäure protoniert werden. In verschiedenen Verfahren wie der Karr-Kolonne, dem Mixer-Settler oder dem Rührbehälter (Batch) kann die Laugungslösung gut mit der organischen Phase vermischt werden und die unerwünschten Substanzen setzen sich ab (Abbildung 4). Die Aufenthaltszeit beträgt 15 Minuten. Für Schwermetalle wie Cd, Cu, Pb und Zn kann eine Abreicherung zwischen 80 - 99 % erzielt werden. Eisen wird zu über 99 % entfernt. Phosphor (Abreicherung ca. 4 %) verbleibt sowie Cr und Ni überwiegend in dem entstehenden gereinigten Raffinat.

Abbildung 4: Phasentrennung der wässrigen und der organischen Phase im Abscheider

Reextraktion (4)

Ziel dieses Prozesseschrittes ist die Entfrachtung der organischen Phase von Schwermetallen und eine Rückführung in den Extraktionsprozess. Für diesen Prozess ist der Batchbetrieb vorzuziehen, da während der Extraktion ein sehr feiner Feststoff ausfällt, der hauptsächlich aus Eisenhydroxid besteht. Die Reextraktionslösung besteht aus 60 % Wasser, 25 % Ammoniak (NH_3, 25 %ige Lösung) und 15 % Ammoniumhydrogencarbonat (NH_4HCO_3). In einem ersten Schritt wird die belastete organische Phase mit Wasser im Verhältnis 20:1 gewaschen. Nach der Abtrennung der wässrigen Phase wird der organischen Phase im Verhältnis 5:1 die Reaktionslösung zugegeben. Nach dem Rühren werden die Phasen wieder getrennt, wodurch die organische Phase vollständig zurückgewonnen werden kann. Die verbleibenden wässrigen Phasen werden über eine Fest-Flüssig-Trennung behandelt. Die zu behandelnden Nebenprodukte sind Abwasser (0,25 m^3/t_{Asche}) und der feste Rückstand (20 kg/t_{Asche}).

Fällung (5)

Zur Fällung des Phosphors wird eine Ca-Verbindung ($CaCO_3$, CaO, $CaCl_2$, Ca(OH)) eingesetzt. In Abhängigkeit des Fällmittels muss der pH im Raffinat zusätzlich mit Lauge auf ca. 4 - 5 angehoben werden. Versuche zeigen, dass bereits bei pH 3,3 - 3,6 über 99 % des Phosphors ausgefällt wird (Abbildung 5). Nahezu der gesamte gelöste Phosphor wird als Calciumhydrogenphosphat ($CaHPO_4$) mit einem P-Gehalt von ca. 12 % gefällt. Für eine Tonne Asche werden rund 450 kg $CaCO_3$ nötigt. (verändert 25.1.12)

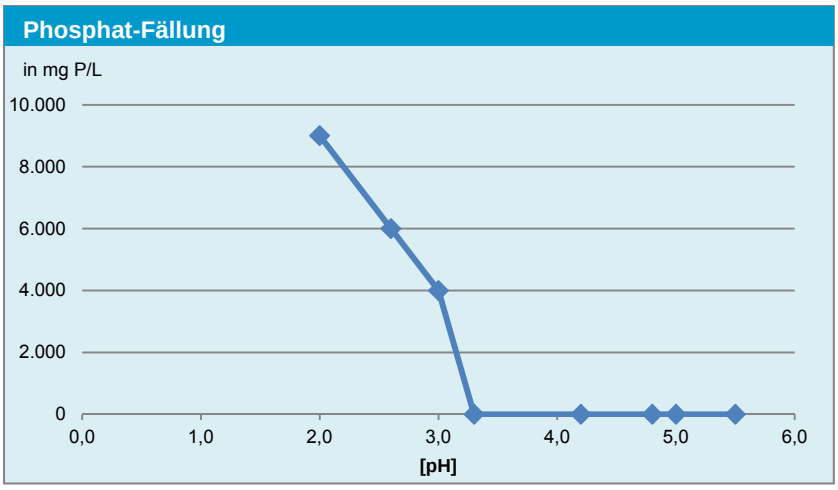


Abbildung 5: Phosphatfällung mit Kalk in Abhängigkeit des pH-Wertes (Montag, 2009)

Fest-Flüssig-Trennung (6)

Die Fest-Flüssig-Trennung des Endproduktes erfolgt durch Filtration (Porengröße 4 - 7 µm) sowie durch eine Zentrifuge.

Neutralisation (7)

Das bei der Fest-Flüssig-Trennung anfallende Prozesswasser muss vor Einleitung in ein Kanalsystem mittels einer Base neutralisiert werden. Der Bedarf richtet sich nach dem in der Fällung eingestellten pH-Wert.

1.1.4 Betriebsparameter PASCH Verfahren

Für das PASCH Verfahren werden folgende Betriebsparameter abgeleitet (Tabelle 1).

Parameter	von
pH Laugung (HCl)	2
Rücklösung	>90 %
Aufenthaltszeit	60 - 90 min
SM-Entfernung	Flüssig-Flüssig Extraktion
Aufenthaltszeit	15 min
pH-Fällung	3 - 5
Fällmittel	Ca
Fällung	99 %

Tabelle 1: Optimale Betriebsparameter PASCH Verfahren

Mögliche Betriebsprobleme

- Keine Bekannt

1.2 Datengrundlage für Bewertung

1.2.1 Sachbilanz

Die Datengrundlage für die Erstellung der Sachbilanz ist sehr gut. Zum einen kann der Ressourcenbedarf aus der Zusammenstellung in Abbildung 6 abgeleitet werden und zum anderen anhand der Kostenkalkulation für eine Anlage mit 30.000 t Asche ermittelt werden (Pinnekamp et al., 2011). Allerdings unterscheiden sich diese Daten in einzelnen Fällen hinsichtlich des Chemikalienbedarfs (z.B. Salzsäure) aber auch hinsichtlich der eingesetzten Chemikalien (z.B. Ammoniumlösung statt Ammoniaklösung).

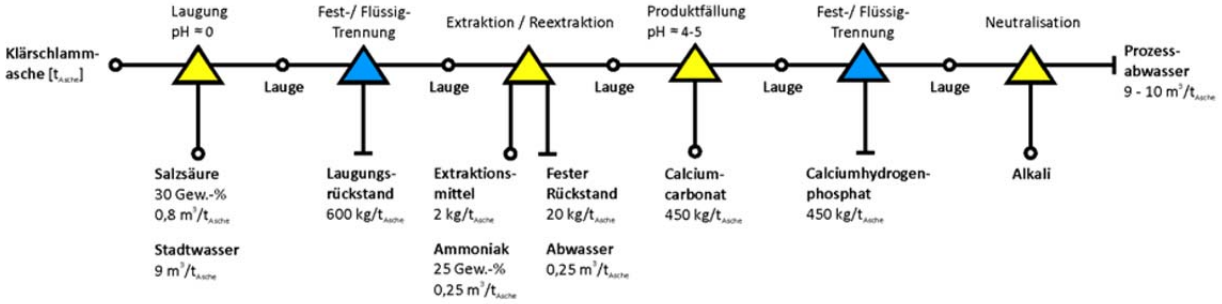


Abbildung 6: Ressourcenbedarf PASCH (Pinnekamp et al., 2011)

Aufwand für 30.000 t Anlage	Aufwand 30.000 t Anlage [t/a]	Reinsubstanz [kg/kg Asche]	Daten Abbildung 6 [kg/kg Asche]
HCl [33%]	35.262	0,46	0,29
Exktraktionsmittel	72	0,002	0,002
Calciumoxid (CaO)	9.851	0,33	
Calciumcarbonat ($CaCO_{3)}$	-	-	0,45
Ammoniumlösung [25%]	338	0,0003	
Ammoniak [25%]			0,00025
Ammoniumhydrogencarbonat [100%]	510	0,017	
Frischwasser	270.647	9	9
Eisen(III)chlordilösung [30%]	2.324	0,023	-

Tabelle 2: Ressourcenaufwand PASCH-Verfahren

Der Energiebedarf kann mit 40 kWh/kg Asche angenommen werden. Als Outputflüsse fallen die Laugungsrückstände, feste und flüssige Reexktraktionsrückstände mit teils hohen Schwermetallkonzentrationen, Prozessabwässer und das Endprodukt an. Laugungsrückstände und Extraktionsrückstände werden auf Basis der Daten in Abbildung 7 ermittelt. Die Endproduktmenge wird basierend auf den P-Input in die Fällung und den P-Gehalt des anfallenden Endproduktes errechnet. Die Menge an Prozessabwasser wird über die Güterflussanalyse bilanziert.

1.2.2 Stoffflussanalyse

Transferkoeffizienten (TK) Rücklösung

Ab einem pH von 2 werden signifikante P-Mengen von über 90% aus der Asche rückgelöst. Schwermetalle reagieren auf diesen pH aufgrund deren unterschiedlicher Lösungsverhalten sehr unterschiedlich. Während Cr, Ni, Zn und auch Eisen kaum in Lösung gehen, können für Cd, Cu, Pb und Al teils hohe Rücklösequoten beobachtet werden. Zudem geht auch Calcium zu rund 60 % in Lösung (+).

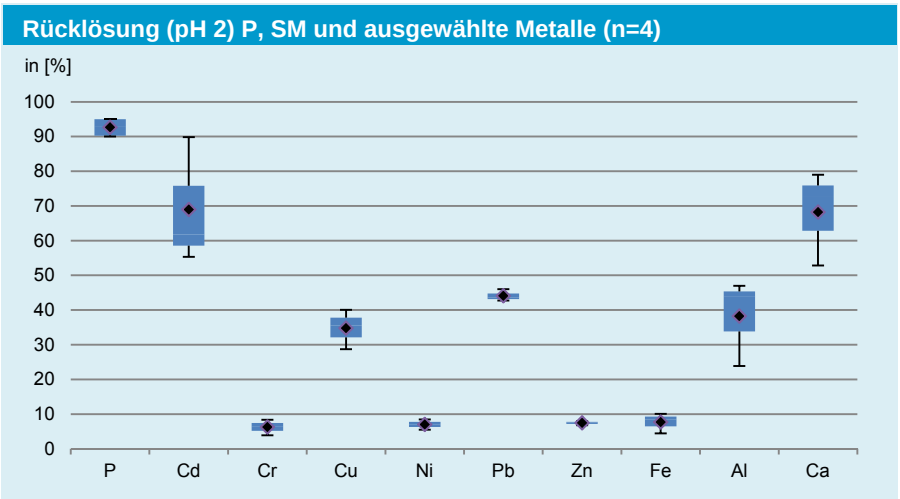


Abbildung 7: Rücklösung P, Schwermetalle und ausgewählte Metalle bei pH 2

TK Extraktion

Mit Hilfe der Flüssig-Flüssig Trennung wird die Laugenlösung in der organischen Phase gereinigt. Der Wirkungsgrad der Entfernung wird in (Tabelle 3) dargestellt. Während Schwermetalle wie Cd, Cu, Pb oder Zn nahezu vollständig aus der Laugenlösung entfernt werden können, verbleiben Cr und Ni vollständig in der Laugenlösung. Eisen kann im Vergleich zu Aluminium ebenfalls fast vollständig entfernt werden. Aluminium gelangt in die Fällung und konkurriert dort mit dem eigentlichen Fällmittel Calcium um die Phosphorbindung (+).

	Entfernungsleistung [%]
P	3
As	
Cd	97
Cr	0
Cu	89
Hg	-
Ni	0
Pb	96,6
Zn	99,6
Fe	99,7
Al	0

Tabelle 3: P-Entfernungsleistung der organischen Phase

1.2.3 Charakteristik Endprodukt

1.2.3.1 Nährstoffe, (Schwer)-metalle und org. Spurenstoffe

Zur Fällung können verschiedene calciumhaltige Fällmittel wie $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ oder $CaCl_2$ zum Einsatz kommen. Die Fällmittel und der bei der Fällung eingestellte pH-Wert haben Einfluss auf den Phosphor- und Schwermetallgehalt im Endprodukt (+). Es entstehen verschiedene Calciumphosphat-Verbindungen mit hoher Reinheit (99 %) und Phosphorgehalten von 11 % ± 10 %.

Unabhängige Laborversuche bestätigen, dass die Schwermetallgehalte sowohl deutlich unter den rechtlich vorgegebenen Grenzwerten als auch deutlich unter den Schwermetallgehalten vergleichbarer Mineraldünger liegen (+). Die teils hohen Schwankungen bei den Schwermetallgehalten sind auf die Anwendung unterschiedlicher Fällmittel wie $CaCl_2$ bzw. $CaCO_3$ (*) zurückzuführen. Hinsichtlich der Metalle kann Fe gut durch die Extraktion entfernt werden. Aluminium hingegen verbleibt in der Lösung und gelangt so in das Endprodukt. Organische Spurenstoffe wie B(a)P oder NPE konnten im Vergleich zu nasschemischen Verfahren aus dem Klärschlamm nicht detektiert werden. LAS und Phthalate sind mit Gehalten von 0,3 bzw.

0,05 mg/kg TS sehr niedrig (++). Aufgrund der vorangegangen thermischen Behandlung ist das Endprodukt frei von jeglichen pathogenen Keimen wie E-coli, coliforme Bakterien und Salmonellen (+).

	Nährstoffe [g/kg TS]	Schwermetalle [mg/kg TS]		Org. Verunreinigungen [mg/kg TS]	
P	100-200	As	-	AOX	-
N	50	Cd	<0,65- 1*	PAK	-
Mg	5-14	Cr	11-32*	PCDD/F	-
Ca	120-220	Cu	<0,65*-58	LAS	0,3
K	66-75	Hg	<0,1	Phtalate	0,05
	Metalle [mg/kg TS]	Ni	<0,65-10*		
Al	49.000-58.000	Pb	10*-17,3		
Fe	1.320-2.330	Zn	4,9*-148		

Tabelle 4: Nährstoff-, (Schwer)-metallgehalte und org. Spurenstoffe PASCH Endprodukt

1.2.3.2 P-Löslichkeit und Pflanzenaufnahme

Erste Versuche mit dem PASCH Produkt zeigen, dass zwar die Wasserlöslichkeit nicht gut ist, bei der Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphors mit einer Calcium-Acetat-Lactat-Lösung aber eine ähnliche Wirkung jenem des Tripelsuperphosphats festgestellt werden kann. Die Wasserlöslichkeit liegt zwischen 0 - 1 %, die Zitronensäurelöslichkeit zwischen 75 - 96 %. Auch anhand der weiteren standardisierten Exktraktionsmitteln kann eine gute Löslichkeit nachgewiesen werden (Tabelle 5). Die relative P-Aufnahme der Pflanze schwank in Abhängigkeit der CaP-Verbindung im Bereich von 60 % für $Ca_5(PO_4)_3$ * OH und 100 % für $Ca(H_2PO_4)_2$ * H_2O (+). Römer (2013) zeigt auf, dass die P-Aufnahme der Pflanze aus dem PASCH Produkt im Vergleich zu einem handelsüblichen Dünger (TSP) sowohl auf einem sauren als auch alkalischen Boden bei rund 50 % liegt (+).

Exktraktionsmittel	Löslichkeit [%]
Wasser	<1
Zitronensäure	80-85
Ameisensäure	80-100
Mineralsäure	90
Ammoncitrat	50-100

Tabelle 5: Löslichkeit in % bezogen auf Pges; Eignung als Sekundärdünger

Endprodukt ist ein pulver- bzw. staubförmiges Ca-P, welches auf der einen Seite gut gelagert und abgepackt werden kann, aber auf der anderen Seite für eine direkte landwirtschaftliche Ausbringung ungeeignet ist. Dafür müsste das Produkt in einem weiteren Prozessschritt pelletiert werden (+).

+

Abbildung 8: PASCH Endprodukt (PASCH)

1.2.3.3 Zu berücksichtigende Abfallstoffe aus dem PASCH Prozess

Laugungsrückstand

Im Laugungsrückstand der Fest-Flüssigtrennung liegen vor allem die Schwermetalle Cu und Zn hoch konzentriert vor. Aufgrund der vorgeschalteten Laugung ist ein stark saurer pH anzunehmen. Der Trockensubstanzgehalt liegt bei rund 65 %. Hinsichtlich der Schwermetalle entsprechen die Laugungsrückstände den Voraussetzungen für eine Ablagerung auf einer Massenabfalldeponie. Problematisch sind die Grenzwerte bezüglich des pH-Wertes von 6 – 13. Aufgrund des sauren Aufschlusses liegt der pH mit 2 deutlich unter dem mindestens geforderten pH von 6, weshalb eine erforderliche Neutralisierung zu prüfen ist.

	Grenzwerte Massenabfalldeponie [mg/kg TS]	Laugungsrückstände [mg/kg TS]	Reextraktionsrückstände [mg/kg TS]
As	500	-	-
Cd	30	2,5	2,5
Cr	8.000	203	203
Cu	5.000	567	567
Hg	2.000		
Ni	2.000	107	107
Pb	5.000	163	163
Zn	5.000	4690	4690
pH Eluat	6-13	~2	unbekannt

Tabelle 6: Gegenüberstellung Grenzwerte Massenabfalldeponie und Charakteristik Reextraktionsrückstände

Reextraktionsrückstände

Die in der Laugenlösung enthaltenen Schwermetalle werden im Prozess Reextraktion in feste und flüssige Rückstände der Reextraktion getrennt. Bei den festen Rückständen der Reextraktion handelt es sich um einen Schwermetallschlamm, der weitergehend behandelt werden muss um abschließend abgelagert zu werden. Am Beispiel der für das PASCH Verfahren eingesetzten Asche können problematisch hohe Zinkkonzentrationen von 7.600 mg/kg TS nachgewiesen (Grenzwert Massenabfalldeponie 5.000 mg/kg TS). Cd, Cu und Pb sind so wie auch Eisen ebenfalls in sehr hohen Konzentrationen nachweisebar. Der flüssige Reextraktionsrückstand, das Reextraktionswasser überschreitet die Grenzwerte der AEV hinsichtlich der Schwermetallgehalte Cd, Cu und Zn teilweise deutlich und darf nicht in ein Gewässer oder die öffentliche Kanalisation eingeleitet werden. Eine weitergehende Behandlung ist notwendig. Anhand der Güter- und Stoffflussanalyse wird überprüft, ob dies auch für die Referenzklärschlammasche der Fall ist. Das gereinigte und neutralisierte Prozesswasser kann aufgrund seiner Charakteristik in die Kanalisation eingeleitet werden.

	Grenzwerte AEV Emissionen [mg/L]	Reextraktions-abwasser [mg/L]	gereinigtes Prozesswasser [mg/L]
As	0,1	-	-
Cd	0,1	2,3	0,0005
Cr	0,5	0,06	0,06
Cu	0,5	220	0,02
Hg	0,01		-
Ni	0,5	0,25	0,0005
Pb	0,5	0,25	0,0005
Zn	2	980	0,05
pH Eluat	6,5–9,5		Leicht sauer, Neutralisierung ausreichend

Tabelle 7: Gegenüberstellung Grenzwerte AEV und Charakteristik Reextraktionsrückstände

Angereicherte Extraktionslösung

Trotz eines Reinigungsschrittes reichern sich über die Zeit in der Extraktionslösung Schwermetalle an. Nach welcher Zeit und damit mit welcher Häufigkeit die Extraktionslösung ausgetauscht werden muss, ist so wie auch der Entsorgungspfad, unbekannt.

1.2.4 Umsetzung

Das PASCH Verfahren wurde im Rahmen der deutschen Förderinitiative „Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphors“ im halbtechnischen Maßstab umgesetzt. Nach Angaben von Montag (2009) ist das Verfahren so weit entwickelt, dass einer großtechnischen Umsetzung nichts im Wege steht. Eine großtechnische Umsetzung in Süd-Ostdeutschland ist im Gespräch.

Abbildung 9: Halbtechnisch umgesetzte Anlage (PASCH)

1.2.5 Flächenbedarf

Nicht bekannt.

1.2.6 Ökonomische Grundlagen

Die Kosten wurden in diesem Projekt für einen jährlichen Aschedurchsatz von 30.000 t und einer Betriebsdauer von 30 Jahren kalkuliert (15 Jahre für Maschinentechnik). Die Investitionskosten für eine Anlage dieser Größenordnung liegen bei 4,8 - 5 Mio. €. 40 % der Kosten entfallen auf Anlagenteile wie z.B. Reaktionstanks. Es liegen detaillierte Daten zur Kostenaufgliederung vor. Allerdings wird an dieser Stelle angemerkt, dass es sich bei den Kostenstellen um Annahmen mit hoher Unsicherheit handelt, da dieses Verfahren bisher nur im halbtechnischen Maßstab umgesetzt wurde. Die Unsicherheit wird mit mindestens +-10 % angenommen. Der Personalaufwand wird auf 16 Mitarbeiter geschätzt. Die weiteren Betriebskosten werden auf Basis der ermittelten Massen- und Energieflüssen berechnet. In der Literatur werden produktspezifische Kosten von 3 – 6 €/kg P bzw. einwohnerspezifische Kosten von 2,5 - 3 €/(EW*a) genannt. Rund ein Drittel der Kosten sind auf die Salzsäure zurückzuführen.

1.3 Ergebnis PASCH Verfahren

1.3.1 Technologie Bewertung

Das PASCH Verfahren ist aufgrund der zahlreichen Prozesse ein relativ komplexes Verfahren zur Rückgewinnung aus der Klärschlammasche und hat damit somit keinen Einfluss auf den Abwasserreinigungsprozess. Dieser technologische Ansatz ist halbtechnisch erprobt, wobei auch eine großtechnische Umsetzung bereits möglich ist. Also nach unseren Berechnungen und auch Daten aus der Literatur gibt es derzeit kein Verfahren aus dem Klärschlamm, dass wirtschaftlich betrieben werden kann.

PASCH Verfahren	
Entwicklungsstand	Halbtechnisch Großtechnisch (im Gespräch)
Komplexität Technologie	Nasschemischer Aufschluss, SM-Abtrennung (Flüssig-Flüssig Trennung), CaP-Fällung
Implementierung	Klärschlammasche
Wartungsaufwand	Mäßig
Veränderung Schlammbehandlung	keine
Effektivität des Verfahrens	70-80%
Potential bezogen auf KA-Zulauf	60-70 %
Qualitativer Ressourcenaufwand	Salzsäure, Reextraktionslösung, Ammonium/Ammoniak, Ammoniumhydrogencarbonat, Frischwasser, FeCl-Lösung, NaOH, Calciumquelle
Abfallstoffe	Angesäuerte Asche, SM-Schlamm
Negative Effekte auf Abwasserreinigung	keine

Tabelle 8: Komplexität, Umsetzung und Rückgewinnungspotential PASCH

1.3.2 Ökologische Bewertung (Systemgrenze Verfahren)

1.3.2.1 Stoffflussanalyse P

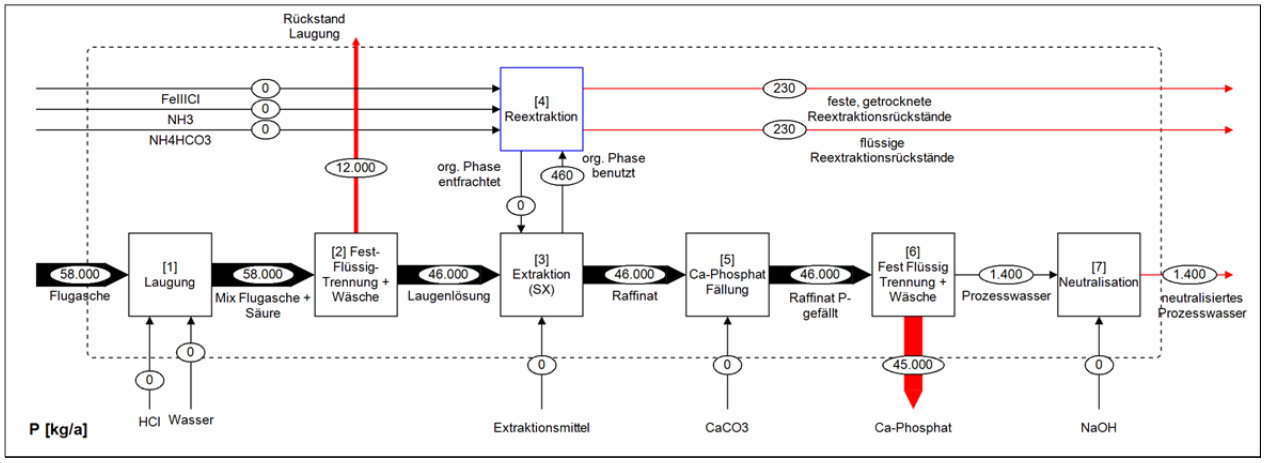
In der Flugasche steht eine potentielle P-Fracht von 58.000 kg P/a zur Verfügung. Im Vergleich zum Klärschlamm ist die P-Fracht in der Asche aufgrund von Verlusten bei der Verbrennung um ca. 3 % verringert. Während der Laugung gehen > 95 % des Phosphors in Lösung. Allerdings liegt der tatsächliche Transfer bei der Fest-Flüssig Trennung bei 80 %. Phosphor wird bei der Extraktion in der organischen Phase nur zu 4 % zurückgehalten, während 96 % in die abschließende Fällung gelangt. Abbildung 5 zeigt, dass 100 % des Phosphors ausgefällt werden. Bei der Fest-Flüssigtrennung und Wäsche des Produktes müssen geringe Verluste in der Größenordnung von max. 5 % berücksichtigt werden. Die Datengrundlage ist sehr gut, womit eine sehr geringe Unsicherheit hinsichtlich der Phosphorflüsse angenommen werden kann. Die Pfade von P in der Reextraktionsstufe sind nicht nachvollziehbar, womit hohe Unsicherheiten angenommen werden. Die P-Flüsse sind jedoch in Relation zum Rückgewinnungsverfahren gering und damit eher unbedeutend. Mit dem PASCH Verfahren können, bezogen auf die Referenzkläranlage 44.500 kg P/a rückgewonnen werden. Das entspricht bezogen auf den Input über die Asche rund 77 % und in Relation zum Kläranlagenzulauf 68 %.

TK	Rückstand PA2	Laugen-lösung PA3	UL	Org. Phase benutzt PA4	Raffinat PA9	UL	Ca-P PA13	Prozesswasser PA11	UL
P	20	80	0,5	4	96	0,5	97	3	0,5

Tabelle 9: P-Transferkoeffizienten PASCH Prozess

TK	Wässrige Phase Reexktration PA13	Org. Phase PA5	UL	Flüssige Phase PA7	Feste gentrocknete Phase PA8	UL
P	100	0	2	50	50	2

Tabelle 10: P-Transferkoeffizienten Subprozess Reextraktion



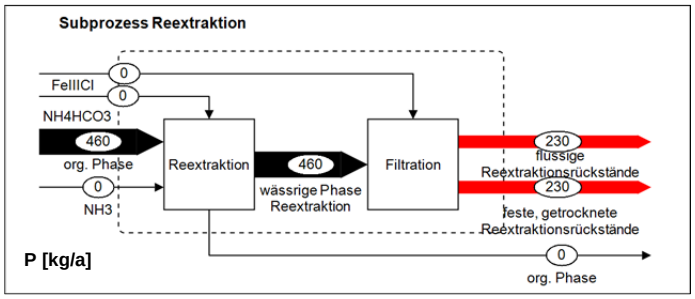


Abbildung 10: Ergebnis SFA Phosphor PASCH Verfahren (2 signifikante Stellen)

1.3.2.2 Stoffflussanalyse SM

Auf Basis der sehr guten Datengrundlage hinsichtlich der Schwermetallpfade können die Transferkoeffizienten der Prozesse mit geringen Unsicherheiten definiert werden. Damit können auch aussagekräftige Aussagen hinsichtlich der Schwermetallentfrachtung getroffen werden. Für Spurenstoffe Phthalaten und LAS liegen Analysedaten im Endprodukt vor. Die grafischen Darstellungen der MFA finden sich im Anhang.

TK	Rückstand PA2	Laugen-lösung PA3	UL	Org. Phase benutzt PA4	Raffinat PA9	UL	Ca-P PA13	Prozesswasser PA11	UL
As	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	38	62		94	6		99	1	
Cr	5	95		6	94		99	1	
Cu	66	34		87	13		99	1	
Hg	-	-		-	-		-	1	
Ni	94	6		1	99		10	1	
Pb	56	44		93	7		99	1	
Zn	93	7		98	2		99	1	

Tabelle 11: Transferkoeffizienten Schwermetalle PASCH Prozess

	Wässrige Phase Reexktration PA13	Org. Phase PA5	UL	Flüssige Phase PA7	Feste gentrocknete Phase PA8	UL
As	-	-	-	-	-	-
Cd	99	1		0	100	
Cr	95	5		94	6	
Cu	2	98		98	2	
Hg	-	-		-	-	
Ni	95	5		94	6	
Pb	8	92		0	100	
Zn	99	1		92	8	

Tabelle 12: Transferkoeffizienten Schwermetalle Subprozess Reextraktion

1.3.2.3 Entfrachtungsleistung

Auf Basis der Stoffflussanalyse für die Schwermetalle und erhobenen Transferkoeffizienten für den Prozess „Brennen Drehrohrofen“ kann gleichzeitig die Entfrachtungsleistung dieser Technologie in Bezug auf die Klärschlammasche ermittelt werden. Bereits in der Verbrennung erfolgt eine vollständige Zerstörung der organischen Spurenstoffe.

	Asche [kg/a]	Endprodukt [kg/a]	Rückgewinnung bzw. Entfrachtung [%]	Tatsächliche Entfrachtung [% rel. zu P]
P	**57.900**	**44.500**	**77**	
As	8,5	0,8	91	88
Cd	2,2	0,1	96	94
Cr	66,3	6,8	90	87
Cu	380,1	19,2	95	93
Hg	0,04	-	79	73
Ni	51,0	1,1	98	97
Pb	83,1	5,7	93	91
Zn	1306,5	44,1	97	96

Abbildung 11: Entfrachtungsleistung (Asche:Endprodukt)

1.3.2.4 Ergebnisse Güterflussanalyse

Hinsichtlich des Säurebedarfs für die Aschelaugung liegen unterschiedliche Mengenangaben vor. Daraus resultieren Unsicherheiten, die bei der Bewertung der Verfahren auf Basis der Güterflussanalyse vorliegen. Die Ergebnisse einer Literaturstudie zeigen folgenden Säurebedarf in Relation zur Asche.

Literatur	kg HCl/kg Asche	kg H_2SO_4/kg Asche	Rücklösung P [%]
Pinnekamp et al. (2010)	0,46	-	95
Schaum (2007)	0,45	-	91
Pinnekamp in Petzet (2011)	0,40	-	91
Wiebke (2011)	0,39		
Franz (2008)		0,5	84-99
Takahashi et al. (2001)		0,3	90
Annahme	**0,45**	**0,4**	**90**

Tabelle 13: Säurebedarf zur Aschelaugung

Fällmittel werden bei der Ca-P Fällung im Ca:P Verhältnis von 2:1 bis 2,5:1 zugegeben (Abbildung 12). Auf Basis des P-Inputs von 45.900 kg/a in den Fällreaktor beträgt der Ca-Bedarf 118.750 – 148.440 kg/a. Als Fällmittel werden CaO (CaO:Ca = 1,4) und $CaCO_3$ ($CaCO_3$:Ca = 2,5) genannt. In der Literatur wird der CaO Bedarf mit 0,33 und der $CaCO_3$-Bedarf mit 0,45 angegeben. Im Falle der Referenzsituation mit einem Ascheanfall von rund 672 t/a ist ein Fällmittelbedarf für CaO von rund 208.000 bzw. für $CaCO_3$ von 296.600 kg/a nötigt um den Calciumbedarf für die Fällung zu decken.

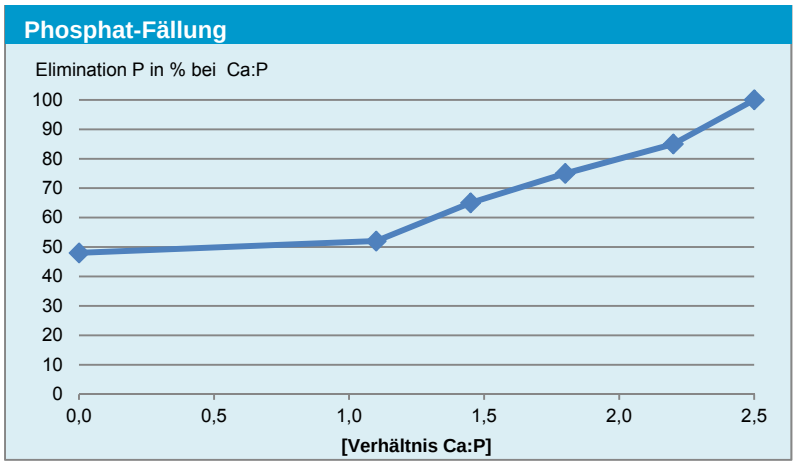


Abbildung 12: Stochiometrisches Ca:P Verhältnis zur P-Fällung im Falle von Calciumcarbonat

Bezüglich der weiteren Inputflüsse variiert die Datengrundlage zur Erstellung der Sachbilanz für das PASCH-Verfahren. Abweichungen gibt es bei der Ammoniak bzw. Ammonium Anwendung und dem eingesetzten Fällmittel. Tabelle 14 zeigt den ermittelten Ressourcenbedarf für die Referenzkläranlage. Jene Ressourcen, die nicht in die ökologische und ökonomische Bewertung einfließen werden kursiv hervorgehoben.

Ressourcen	Reinsubstanz [kg/kg Asche]	Referenzanlage [kg/a]	UL
HCl	0,45	302.200	1
Extraktionsmittel	0,002	1.610	1
Ammoniak	0,06	41.980	2
Ammonium	*0,0003*	*190*	*2*
CaO	*0,33*	*208.00*	*1*
$CaCO_3$	0,45	296.600	1
Ammoniumhydrogencarbonat	0,017	11.420	2
Eisenchlorid	0,023	15.600	2
Wasser	9	6.044.000	0,5
Alkali zur Neutralisierung	-	100.000	3

Tabelle 14: Ressourcenaufwand PASCH Verfahren

Outputflüsse	Literatur [kg/kg Asche]	Referenzanlage [kg/a]
Rückstände Fest-Flüssig Trennung	0,6	403.000
Fester Rückstand Extraktion	0,002	13.430
Abwasser Extraktion	0,00025	167.900
Endprodukt	-	404.600
Prozesswasser	-	7.200.000

Tabelle 15: Outputflüsse PASCH Verfahren

	Produktspez. [kg $P_{rückg.}$]	Einwohnerspez. [EW*a]
HCl	6,8	3,0
Extraktionsmittel	0,036	0,02
Ammoniak	0,004	0,002
$CaCO_3$	0,73	0,33
Ammoniumhydrogencarbonat	0,26	0,11
Eisenchlorid	0,35	0,16
Wasser	136,1	60,6
NaOH	2,25	1
Energie [kWh/kg $P_{rückg.}$]	0,07	0,03

Tabelle 16: Produkt- und einwohnerspezifischer Ressourcenbedarf PASCH

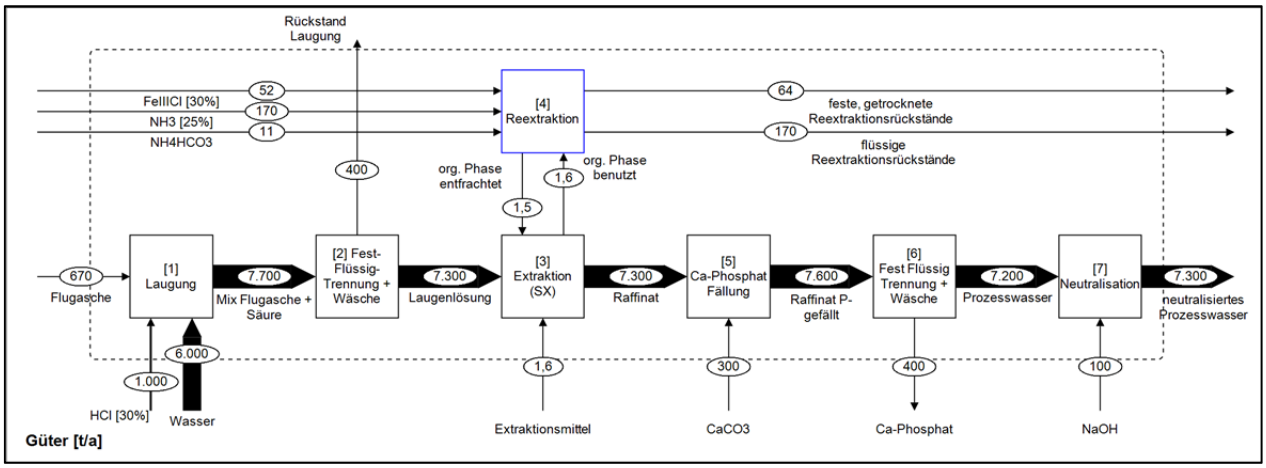


Abbildung 13: Ergebnis Güterflussanalyse PASCH (2 signifikante Stellen)

Behandlung der anfallenden Abfallstoffe

Die anfallenden festen und flüssigen Reextraktionsrückstände werden im Prozess Abfallwirtschaft im HDT-Verfahren Immobilisiert und stabilisiert. Insgesamt fallen rund 181.300 kg Reextraktionsrückstände an, wobei der überwiegende Anteil flüssig ist. Durch Zugabe von Zement im Ausmaß von 25 % der anfallenden Abfallfracht, das entspricht ~45.300 kg, entstehen Zementkörper die zusammen mit den Rückständen der Laugung und der Bettasche aus der Monoverbrennung auf einer Reststoffdeponie abgelagert werden können.

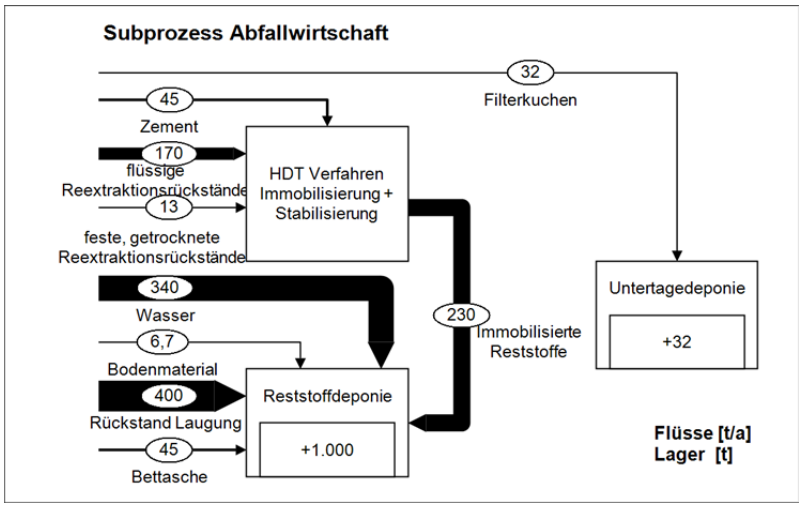


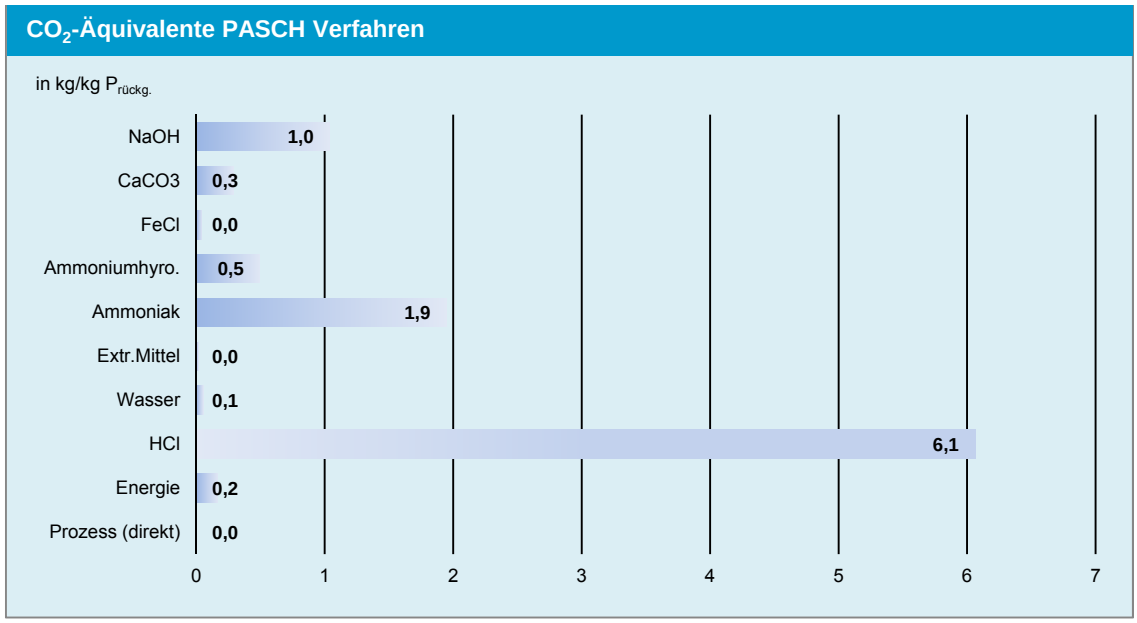
Abbildung 14: Ergebnis Güterflussanalyse PASCH Subprozess Abfallwirtschaft (2 signifikante Stellen)

1.3.2.5 Ergebnisse Energieflussanalyse

Der Energiebedarf kann mit 40 kWh/t Asche und damit mit rund 26.900 kWh/a angenommen werden.

1.3.2.6 Ergebnis indirekte gasförmige Emissionen

Der jährliche Ausstoß an CO_2-Äquivalenten bzw. SO_2-Äquivalenten beträgt 449.700 kg bzw. 2.190 kg. Das Entspricht rund 10,1 kg CO_2-Äquivalenten/kg $P_{rückg.}$ bzw. 49 g SO_2-Äquivalenten/g $P_{rückg.}$. Eine detaillierte Aufgliederung der Emissionen bezogen auf 1 kg $P_{rückg.}$ sind aus Abbildung 15 zu entnehmen. Aus dem Prozess sind keine direkten gasförmigen Emissionen zu berücksichtigten. Dominierende Emissionsquelle ist die eingesetzte Salzsäure. Der Einfluss der indirekten Emissionen der Salzsäure wird vor allem bei den SO_2-Äuqivalenten deutlich.



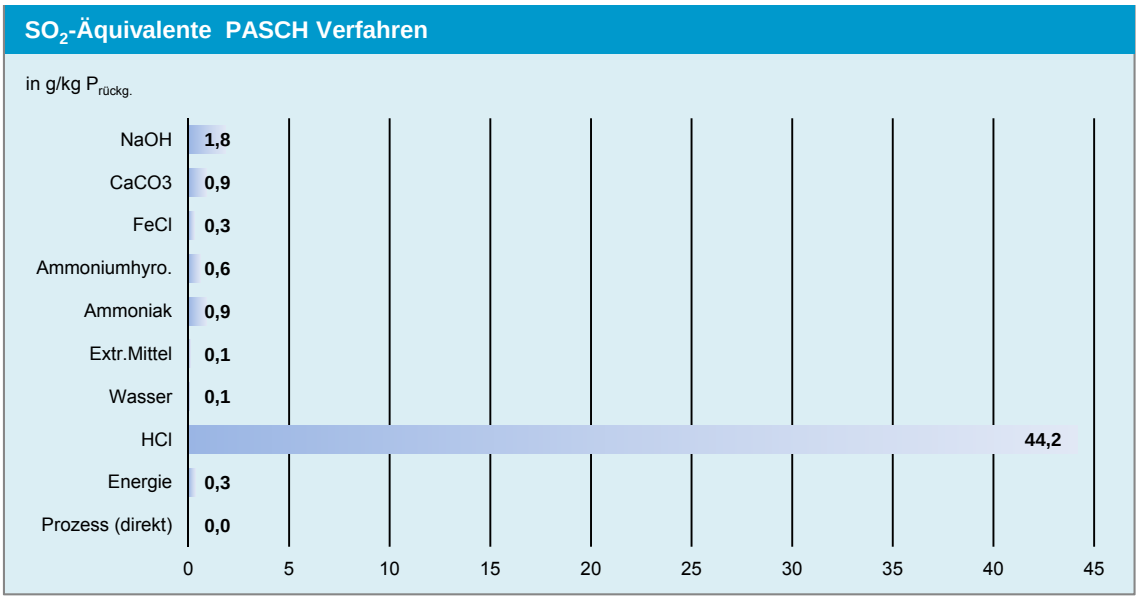


Abbildung 15: CO_2 bzw. SO_2-Äquivalente [kg bzw. g/kg $P_{rückg.}$] PASCH

1.3.2.7 Indirekte Schwermetallemissionen PASCH

Die indirekten Schwermetallemissionen werden analog zu den Gasemissionen auf Basis der Güterflussanalyse und der GEMIS-Datenbank ermittelt.

Indirekt Emissionen	Atmosphäre [g/a]	Hydrosphäre [g/a]
As	18,3	205,7
Cd	8,5	8,9
Cr	27,3	0,2
Cu	-	-
Hg	-	11,3
Ni	278,2	-
Pb	93,8	614,8
Zn	-	-
AOX	-	-
PAK	9,1	-
PCDD/F	-	-

Tabelle 17: Indirekte SM-Emissionen PASCH

1.3.2.8 Kumulierter Energieaufwand (KEA)

Der kumulierte Energieaufwand wird analog zu den Gasemissionen auf Basis der Güter- und Energieflussanalyse und der GEMIS-Datenbank ermittelt.

KEA	[kWh]	[kWh/EW*a]	[kWh/kg $P_{rückg.}$]
Chemikalien	2.688.300	26,9	60,4
Elektrische Energie	64.300	0,6	1,4
Gesamt	**2.752.600**	**27,5**	**61,8**

Tabelle 18: Kumulierter Energieaufwand PASCH

Abbildung 16 zeigt zusammenfassend die Ergebnisse jener Parameter die in die ökologische Bewertung des Rückgewinnungsverfahrens einfließen. .

Abbildung 16: Zusammenfassung Parameter ökologische Bewertung (Systemgrenze Rückgewinnungsverfahren)

1.3.3 Ganzheitliche ökologische Bewertung PASCH

Das PASCH Verfahren hat keinen Einfluss auf die Prozesse der Abwasserreinigung. Aufgrund der anfallenden Abfallstoffe werden nachfolgende Prozesse beeinflusst, die im Rahmen der ganzheitlichen Bewertung berücksichtigt werden. Folgende Faktoren und deren Einfluss auf weitere Prozesse werden berücksichtigt:

Faktor	Einfluss auf
Saurer Laugungsrückstande	Ablagerung auf Reststoffdeponie möglich?
Feste Extraktionsrückstände	Immobilisierung, Ablagerung, Transport, Kosten
Flüssige Extraktionsrückstände	Immobilisierung, Ablagerung, Transport, Kosten
Prozesswässer	Abwasserreinigung, Kosten
Ressourcenaufwand PASCH	Indirekte Emissionen, Kosten
Ca-P-Produktion	Kosten (Erlöse)

Tabelle 19: Einflussfaktoren ganzheitliche Bewertung PASCH

Berücksichtigung Transport

Transportwege	[t/a]	[tkm]	[€/EW*a]
Klärschlamm – MonoV	4.975	696.493	0,98
CaP-Landwirtschaft	405	0	0
Flugasche zu Rückgewinnung	672	26.865	0,04
Bettasche zu Deponie	45	4.477	0,01
Filterkuchen - Untertagedeponie	32	32.049	0,04
Rückstand Laugung	403	40.297	0,06
Feste Extraktionsrückstände Immobilisieren	13	1.343	0,00
Flüssige Extraktionsrückstände sulfidisch	168	16.790	0,02
Gesamt Transport		**834.500**	**1,17**

Tabelle 20: Transportwege PASCH

1.3.3.1 Ergebnis Gasemissionen

Im Vergleich zur Referenzsituation werden die CO_2-Emissionen bei einer Implementierung des PASCH Verfahrens verdoppelt (+105 %). SO_2-Emissionen nehmen um rund 150 % zu (Tabelle 21).

CO_2-Äquivalente	[kg]	[CO_2-Äquiv./EW*a]
PASCH	814.600	8,1
Referenz	368.500	3,7
Δ	+126 %	
SO_2-Äquivalente	**[kg]**	**[SO_2-Äquiv./EW*a]**
PASCH	2.700	0,027
Referenz	1.260	0,013
Δ	+116%	

Tabelle 21: CO_2 bzw. SO_2-Äquivalente Prozesskette PASCH

1.3.3.2 Ergebnis kumulierter Energieaufwand

KEA	[kWh/a]
PASCH	3.849.700
Referenz	1.131.700
Δ	+ 240 %

Tabelle 22: Kumulierter Energieaufwand gesamte Prozesskette PASCH

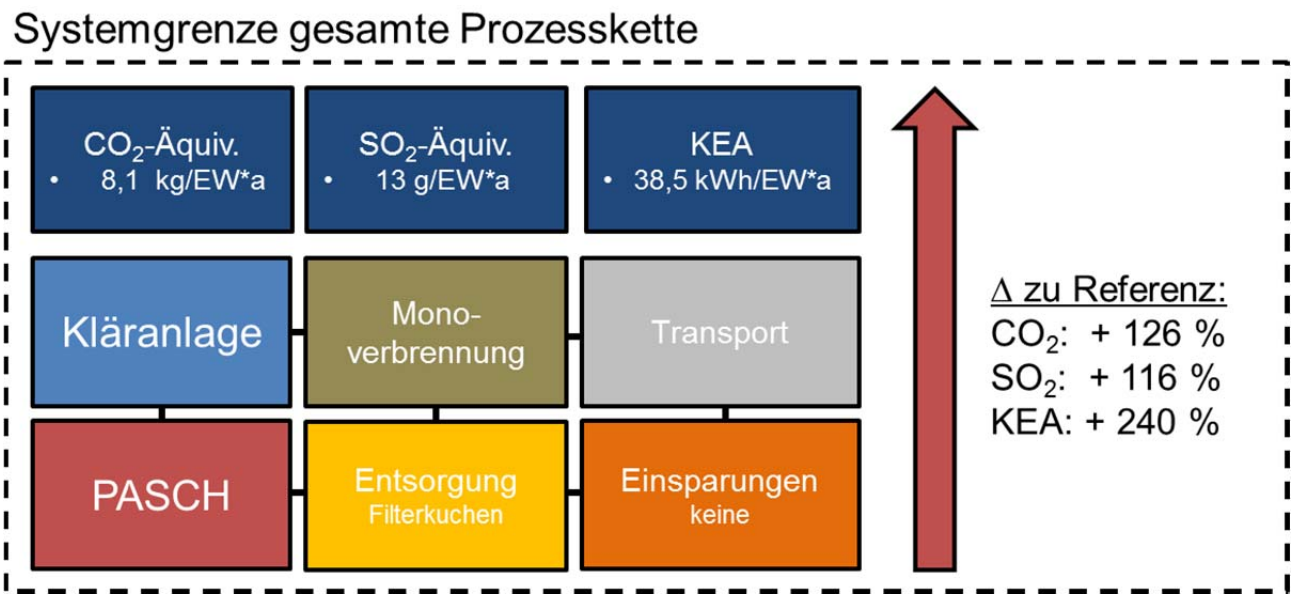


Abbildung 17: Veränderung der gasförmigen Emissionen und des KEA in Relation Referenzsituation

1.3.3.3 Ergebnisse Stoffflussanalyse Schwermetalle und organische Spurenstoffe

Auf Basis der Stoffflussanalysen können die Pfade von P und den ausgewählten Schwermetallen zu den Zielprozessen nachvollzogen werden (Abbildung 18). Im Vergleich zur Referenzsituation sind keine erhöhten Schwermetallfrachten in die Atmosphäre oder Hydrosphäre zu erwarten. Im Falle einer Ausbringung des Endproduktes nimmt die P- und Schwermetallfracht in die Landwirtschaft im Ausmaß der rückgewonnen P-Fracht bzw. der SM-Fracht im Endprodukt zu. Durch die SM-Entfrachtung im PASCH Prozess gelangt in Relation zum Phosphor eine geringe Fracht auf die landwirtschaftlichen Fläche. Die Schwermetalle finden sich in den Reextraktionsrückständen, die kontrolliert auf Deponien abgelagert werden (Zielpfad Deponie). Organische Spurenstoffe sind im Endprodukt nicht nachweisbar, womit auch keine Spurenstoffe über das Endprodukt in die Landwirtschaft gelangen.

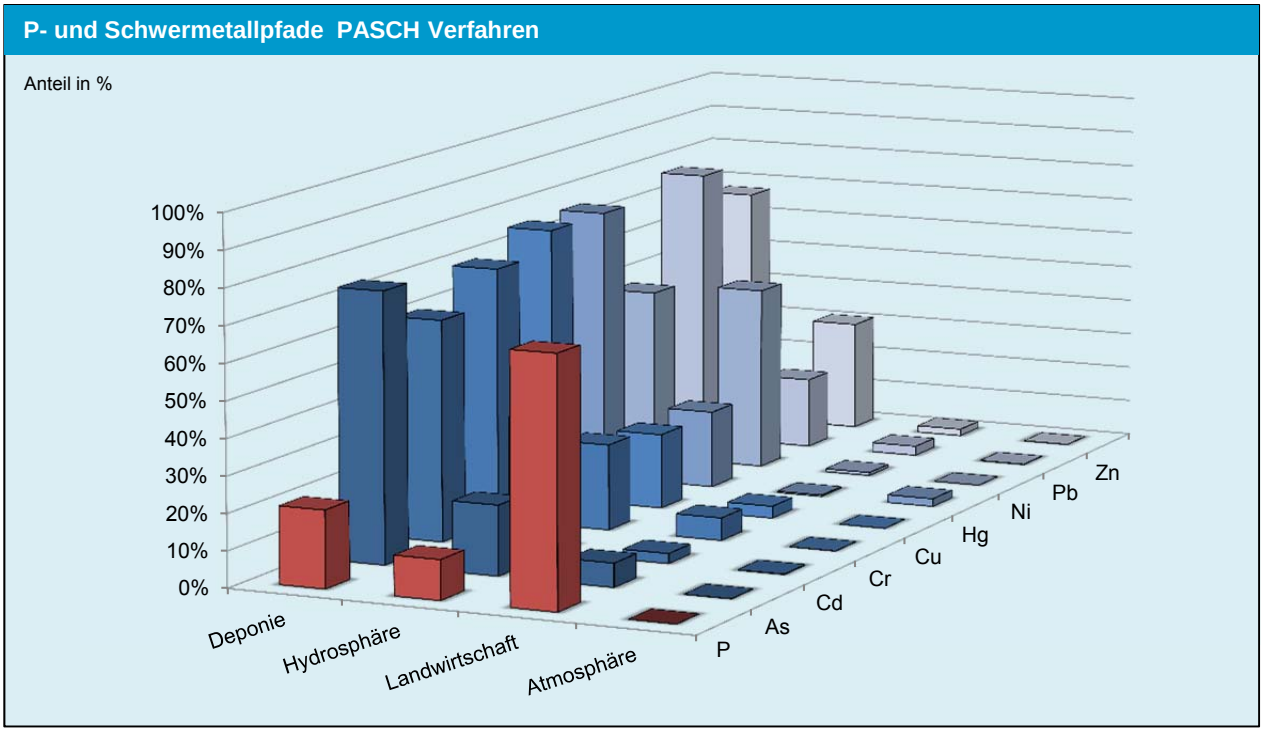


Abbildung 18: P-und Schwermetallpfade in % bezogen auf Zulauf der Referenzkläranlage (PASCH)

1.3.3.4 Ergebnis Endprodukt

Endprodukt ist ein Ca-P, welches in Abhängigkeit des pH-Wertes bei der Fällung und dem eingesetzten Fällmittel unterschiedliche Phosphor- und Schwermetallkonzentrationen aufweisen kann. Generell liegen die Schwermetallgehalten allesamt deutlich unter den Anforderungen der Düngemittelverordnung. Bezogen auf den Hauptnähstoff Phosphor liegen die Schwermetallkonzentrationen bis auf Cu teils deutlich unter jenen eines handelsüblichen Mineraldüngers (SSP). Abbildung 19 zeigt den Mittelwert aus der Analyse mehrerer Produkte. Wie bereits in Tabelle 4 dargestellt, sind auch deutliche niedrigere Schwermetallgehalte möglich. Auffallend sind hohe Al-Gehalte im Endprodukt, die infolge signifikanter Rücklösungen während der Laugung und schlechter Entfernung durch die Extraktionslösung in den Fällprozess gelangen. Al-Gehalte von durchschnittlich 50 g/kg TS sind dadurch möglich. Im Vergleich dazu liegt der P-Gehalt im Mittel bei 110 g/kg TS.

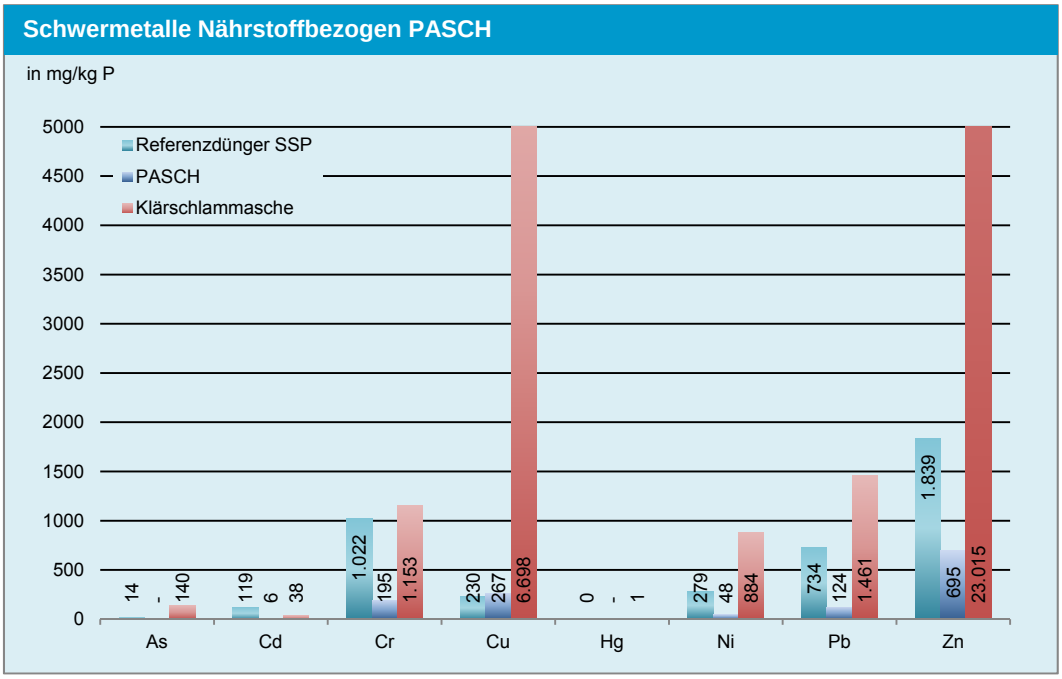


Abbildung 19: Nährstoffbezogene Schwermetallaufbringung PASCH Endprodukt Vergleich Handelsdünger (SSP)

Bewertung Endprodukt	PASCH	SSP
Löslichkeit	Gut	Sehr Gut
Düngewirksamkeit	Schlecht/Mäßig	Sehr Gut
Monetäre Wert [€/t Endprodukt]	338	230
Anorganische Verunreinigungen		
SM:P [mg Cd/kg P]	5,9	118
Schadeinheit [SE/kg P]	0,03	1,26
Referenzbodenmethode [*]	14.630 (Pb*)	1.450 (Cd*)
Faktor Cd zu Referenz	16,0	
Organische Verunreinigungen		
Keine organische Spurenstoffe	5[2]	5
Keine hygienischen Bedenken	5[2]	5
Handhabung		
Einfache Lagerung möglich	5	5
Direkter Einsatz in LW möglich	3	5

Tabelle 23: Bewertung PASCH Endprodukt

Das Cd:P Verhältnis ist mit 5,9 mg Cd/kg P sehr gering und liegt deutlich unter jenem eines handelsüblichen Düngers (SSP). Das Schadeinheitenmodell und die Referenzbodenmethode verdeutlichen die geringen Gehalte an Schwermetallen. Theoretisch kann das PASCH Endprodukt rund 14.630 mal aufgebracht werden bis die tolerierbare Konzentration des ersten begrenzenden Schwermetalls erreicht wird. In diesem Fall ist

Blei das limitierende Element. Bei der Betrachtung der maximal tolerierbaren Menge bezogen auf den Cd, könnte das PASCH Endprodukt im Vergleich zum SSP um den Faktor 8,7 häufiger ausgebracht werden. Organische Schadstoffe sind nachweisbar, allerdings in äußerst geringen Konzentrationen (++). Aufgrund der vorgeschalteten thermischen Behandlung sind hygienische Bedenken ausgeschlossen (++). Endprodukt ist ein staubiges, pulverförmiges Endprodukt, das vor einer Ausbringung mit modernem landwirtschaftlichem Gerät aufbereitet werden muss.

1.3.4 Ökonomische Bewertung

1.3.4.1 Up- and Downscaling Investitionskosten PASCH

Wesentliche Voraussetzung für größenabhängige Kostenkalkulationen ist die Annahme und Festlegung von Up- und Downscalingfaktoren. Auf Basis der vorliegenden Investitionskosten für das PASCH Verfahren wird eine Beziehung zum jährlichen Aschedurchsatz und den entsprechenden Kosten hergestellt. Die Datengrundlage für die Investitionskurve stammt aus der Kostenkalkulation von Everding und Pinnekamp (2011). Die Unsicherheit der Daten liegt bei rund +/-10 %.

Aschedurchsatz [t/a]	Investitionskosten [Mio. €]	Faktor [aus Ash Dec]
5.000	2,7	0,53
10.000	3,2	0,63
20.000	4,2	0,84
30.000	**5,0**	**1,00**
50.000	9,0	1,24

Tabelle 24: Investitionskosten PASCH in Relation zum jährlichen Aschedurchsatz (Investitionskostenfaktor Ash Dec® Verfahren)

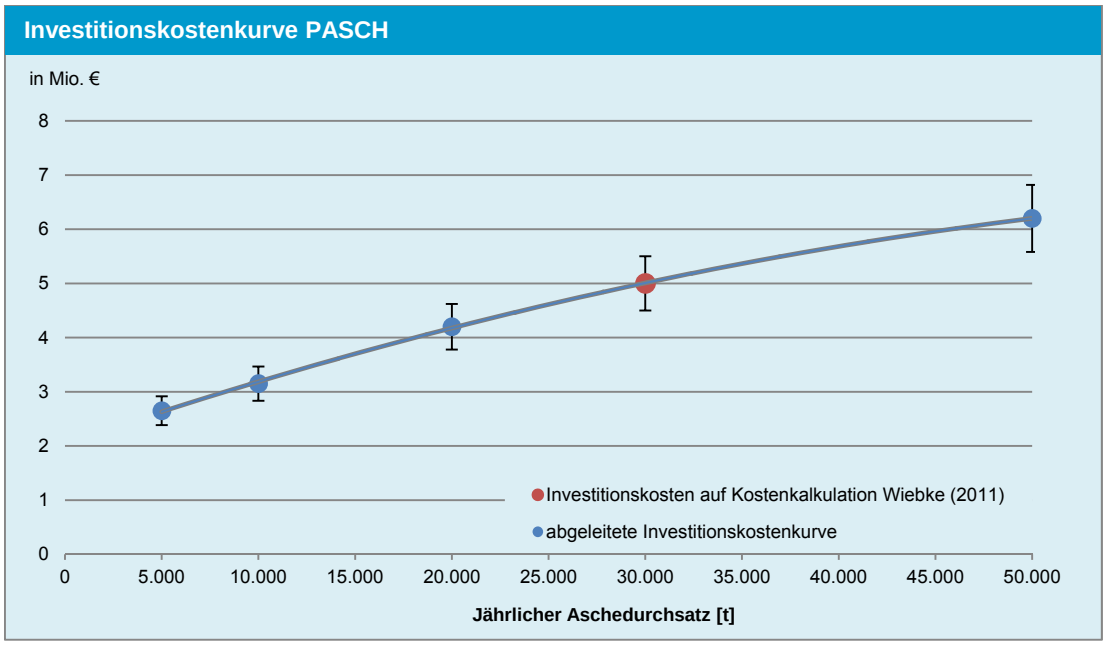


Abbildung 20: Upscaling Faktoren Investitionskosten PASCH

Abbildung 20 verdeutlich, dass die Investitionskosten nicht proportional zum jährlichen Aschedurchsatz steigen. Das bedeutet, dass z.B. die Investitionskosten für eine Anlage mit 10.000 t/a bei rund 3,2 Mio. € liegen, während bei einer Anlage mit z.B. dreifachem Durchsatz (30.000 t/a) die Investitionskosten um nur ca. 55 % steigen.

1.3.4.2 Jahreskosten

Für die ökonomische Bewertung von Verfahren aus der Klärschlammasche wird eine Ausbaugröße des Rückgewinnungsverfahrens von 30.000 t/a angenommen. Das entspricht einer Kläranlagenbelastung Belastung von rund 3.500.000 EW. Die Investitionskosten für das PASCH Verfahren mit dieser Ausbaukapazität liegen bei rund 5,0 Mio. Etwa 40 % der Kosten entfallen auf die Bautechnik mit einer

Nutzungsdauer von 30 Jahre. 60 % entfallen auf die Maschinen- bzw. EMSR-Technik (ND 15 Jahre). Aufgrund eines moderaten Wartungsaufwandes werden 3 % der Investitionskosten angesetzt. Der Personalaufwand wird mit 16 MA/a Jahr festgelegt. Die Betriebskosten werden auf Basis der Kenntnisse über den Ressourcenbedarf für eine Tonne Asche aus den Daten der Sachbilanz berechnet. Die Erlöse basieren auf der Annahme, dass der P-Gehalt in der Referenzasche bei 84 g/kg TS und die Rückgewinnungsquote bei 77 % liegt. Für 30.000 t Asche fallen 17.700 t Calciumphosphat mit einem P-Gehalt von rund 1.950 t P an.

Jahreskosten	Menge (t)	Preis/Einheit	€/a in TsD
Kapitalkosten			**387**
Wartung + Reparaturen			125
Salzsäure (100 %)	13.500	260 €/t	3.510
Lösungsmittelersatz	72	2.000 €/t	144
$CaCO_3$	13.500	60 €/t	810
Ammoniak (100%)	338	150 €/t	50,7
Ammoniumhydrogencarbonat	510	150 €/t	76,5
Eisenchloridlösung	2.320	190 €/t	441,5
Frischwasser	270.000 m³	1,5 €/m³	405
Personal	16 MA	50.000 €/MA	800
Energie	1.500 MWh	0,1 €/kWh	150
Sonstiges	-	-	-
Entsorgung Abwasser	292.500 m³	2 €/m³	585
Entsorgung Laugungsrückstand*	30.000	50 €/t	1.500
Entsorgung Fällschlamm	600	500 €/t	300
Abwasser	292.500	2 €/m³	585
Betriebskosten			**8.747**
Gesamt			**9.135**

Tabelle 25: Jahreskosten PASCH (30.000 t Asche/a)

Einsparungen/Erlöse	Menge (kg)	Preis/Einheit	€/a
Ascheannahme*	30.000	50 €/t	1.500
Endprodukt Ca-P	17.702	339 €/t	5.997
Gesamt			**7.497**

Tabelle 26: Einsparungen und Erlöse PASCH (30.000 t Asche/a)

Spezifische Kosten	€
€/kg $P_{rückgewonnen}$	4,7
€/EW*a	2,6
€/E*a	5,2
Spezifische Kosten (nach Einsparungen und Erlösen)	**€**
€/kg $P_{rückgewonnen}$	0,8
€/EW*a	0,5
€/E*a	1,0

Tabelle 27: Spezifische Kosten PASCH (30.000 t Asche/a)

Die Ergebnisse der halbtechnischen Untersuchungen zeigen, dass infolge der Ansäuerung große Teile der Aschekomponenten in Lösung gehen und nicht im Laugungsrückstand zu finden sind. Das bedeutet, dass der Laugungsrückstand nicht der Menge der Inputasche entspricht. In der Kostenkalkulation wird dies jedoch angenommen. Tatsächlich könnte ein Erlös erwirtschaftet werden, wenn die zu entsorgende Aschemenge geringer als die angenommene*.

1.3.4.3 Variantenrechnung

Die größenabhängigen Investitionskosten und die daraus abgeleiteten Kapitalkosten sind mit großen Unsicherheiten behaftet. Allerdings zeigt die Kostenkalkulation, dass der Anteil der Kapitalkosten an den Jahreskosten gerade einmal bei 5 % liegt. Das heißt zum einen, dass auch etwaige Unsicherheiten bei der

Annahme der Investitionskosten im Rahmen der Gesamtkostenrechnung nur unwesentlich ins Gewicht fallen und der Ausbau der Rückgewinnungsanlage nur geringen Einfluss auf die Jahreskosten hat. Vielmehr hat der P-Gehalt in der Asche Einfluss auf die Kosten. Aufgrund dessen, wird die Kostenentwicklung auf Basis unterschiedlicher P-Gehalte ermittelt (Abbildung 21).

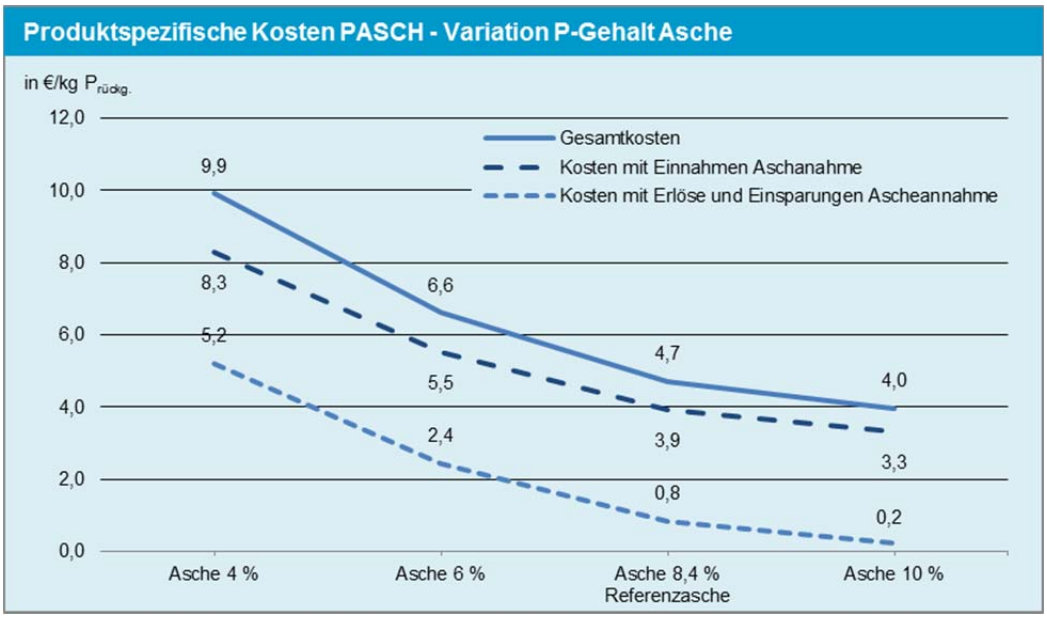


Abbildung 21:Produktspezifische Kosten abhängig vom P-Gehalt der Asche

Die Variantenrechnung in Abbildung 22 zeigt die Kosten in Abhängigkeit des P-Gehaltes in der Asche bei gleichbleibendem Aschedurchsatz von 30.000 t/a und gleichbleibender Rückgewinnungsquote. Die Punktgröße stellt die rückgewinnbare P-Menge dar. 1 stellt die maximale P-Rückgewinnung von 2.530 t P unter der Annahme der Referenzasche mit einem P-Gehalt von 8,4 % und einer 100 %igen Rückgewinnungsquote dar. Die schraffiert ausgefüllten Punkte stellen die Kosten ohne Erlöse dar. Die Kosten für die Chemikalien werden als konstant angenommen, da der P-Gehalt der Asche keinen Einfluss auf den Chemikalieneinsatz hat. Je höher der P-Gehalt in der Asche, desto höher ist auch das Rückgewinnungspotential und in Relation dazu sinken die produktspezifischen Kosten. Die einwohnerspezifischen Kosten bleiben konstant. Unter Berücksichtigung der Erlöse, die direkt proportional zum P-Gehalt in der Asche zunehmen, ist z.B. im Fall einer sehr P-reichen Asche (10 %) ein wirtschaftlicher Betrieb möglich. Diese Abbildung verdeutlicht aber auch, dass im Falle einer Asche mit geringem P-Gehalt, der Betrieb eines solchen Verfahrens trotz möglicher Einsparungen teuer sein kann.

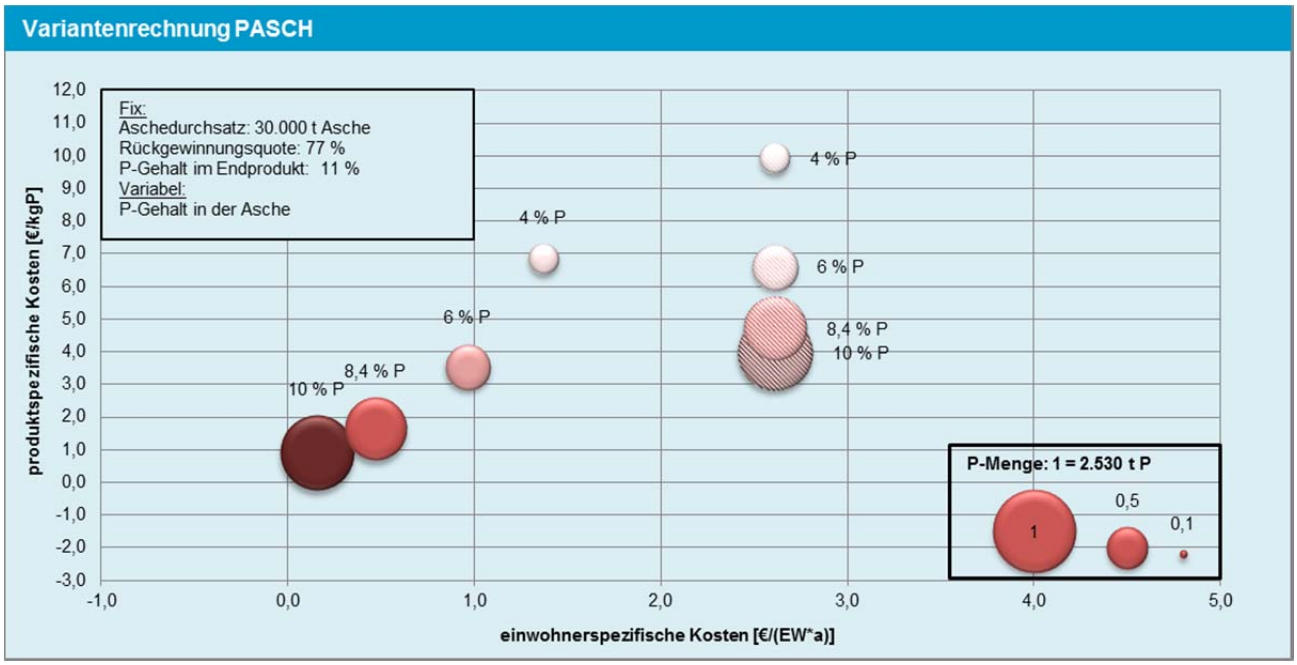


Abbildung 22: Variantenrechnung PASCH

1.3.4.4 Kostenaufgliederung

Die Kostenaufgliederung verdeutlicht, dass das PASCH Verfahren ein sehr ressourcenintensives Verfahren ist. In Relation zu den Jahreskosten, entfallen nur 5 % auf die Kapitalkosten. Rund 1/3 der Betriebskosten entfällt auf den Salzsäurebedarf.

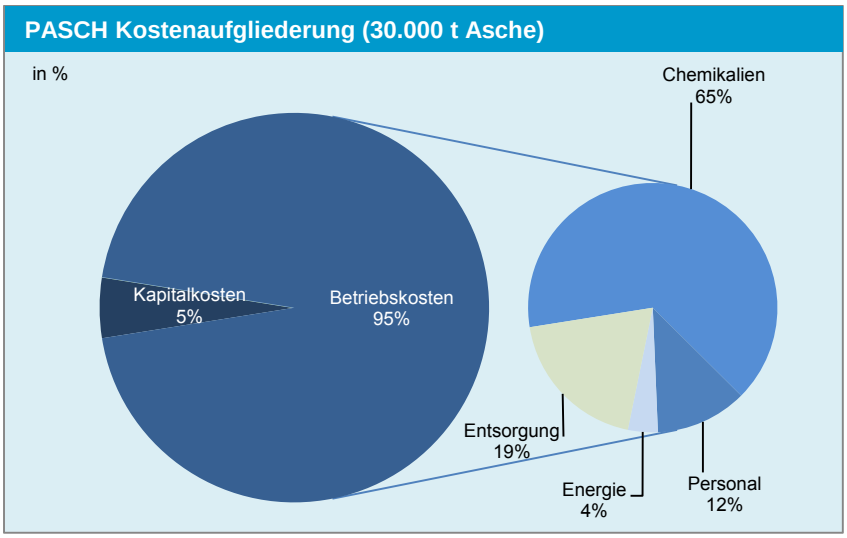


Abbildung 23: Kostenaufgliederung PASCH (30.000 t Asche/a)

1.3.4.5 Amortisation

Für das Referenzszenario (P-Gehalt in Asche: 8,4 %) kann sich die Anlage aufgrund der negativen Differenz aus Jahreskosten ohne Kapitalkosten abzüglich sämtlicher Einsparungen bzw. Erlöse nicht amortisieren. Für das Szenario mit einer Asche mit höherem P-Gehalt ist eine Amortisation bereits nach 7 Jahren möglich. Grund ist eine positive Differenz von rund 530.000 €/a.

1.3.4.6 Kosten gesamte Prozesskette

Mit einem Mehrkostenaufwand von 1,7 €/(EW*a) bzw. +15 % bezogen auf die Referenzsituation (12,6 €/(EW*a) kann rund 67 % des abwasserbürtigen Phosphors auf einer Kläranlage rückgewonnen werden. Werden die Erlöse der Ascheannahme nicht berücksichtigt liegen die zusätzlichen Kosten bei 2,1 /(EW*a) bzw. +19 %. Dies gilt jedoch nur für den günstigen Fall mit einem hohen P-Gehalt in der Asche von 8,4 %

Kostenstellen (Kosten in €/EW*a)	30.000 t
Kläranlage	
Abwasserreinigung	4,50
Schlammbeh. inkl. Entwässerung	1,50
Kosten Kläranlage	6,00
Monoverbrennung	5,22
Transport Bettasche und Filterkuchen	0,05
Entsorgung Bettasche und Filterkuchen	0,05
Rückgewinnungsverfahren	1,97
Entsorgung Restasche PASCH	0,50
Behandlung Reexktraktionsrückstände	0,05
Abwasserentsorgung	0,20
Transport	
Schlamm zu Verbrennung	0,98
Asche zu Rückgewinnung	0,04
Bettasche zu Deponie	0,01
Filterkuchen zu Untertagedeponie	0,04
Reststoffasche/Fällschlamm zu Deponie	0,062
Summe Kosten	15,01
Einsparungen und Erlöse	
Ascheannahme	(0,43)
Verkauf Endprodukt	1,71
Summe Einsparungen und Erlöse	2,14
Gesamtkosten	12,86
Δ zu Referenz	**+15 (+19)**

Tabelle 28: Jahreskosten gesamte Prozesskette PASCH

Kläranlage	MonoV	PASCH	Entsorgung Fällschlamm, Abwasser Asche, Filterkuchen	Transport	Einsparungen Ascheannahme, Verkauf CaP
6,0 €	5,2 €	1,9 €	0,8 €	1,1 €	2,1 €
Gesamt: 12,8 €/EW*a					
Vergleich zur Referenz: Δ absolut: + 1,7 €/EW*a; Δ %: + 15 %					

Abbildung 24: Kosten gesamte Prozesskette PASCH Verfahren 30.000 t

1.3.4.7 Sensitivitätsanalyse

Die Sensitivitätsanalyse in Abbildung 25 zeigt, dass selbst moderate Preissteigerungen der Chemikalien (+20 %) bzw. eine Steigerung des Preises für Säuren um 30 % moderate Kostensteigerungen zur Folge hat Wie bereits aufgezeigt, hat vor allem der anfängliche P-Gehalt in der Asche maßgeblichen Einfluss auf die Kosten. Dies wird bei den Szenarien 4 und 5 deutlich, in welchen von einem P-Gehalt in der Asche von 75 – 50 % der Referenzasche ausgegangen wird. Die produktspezifischen Kosten nehmen um 40 bzw. 110 % zu, während die einwohnerspezifischen Kosten konstant bleiben.

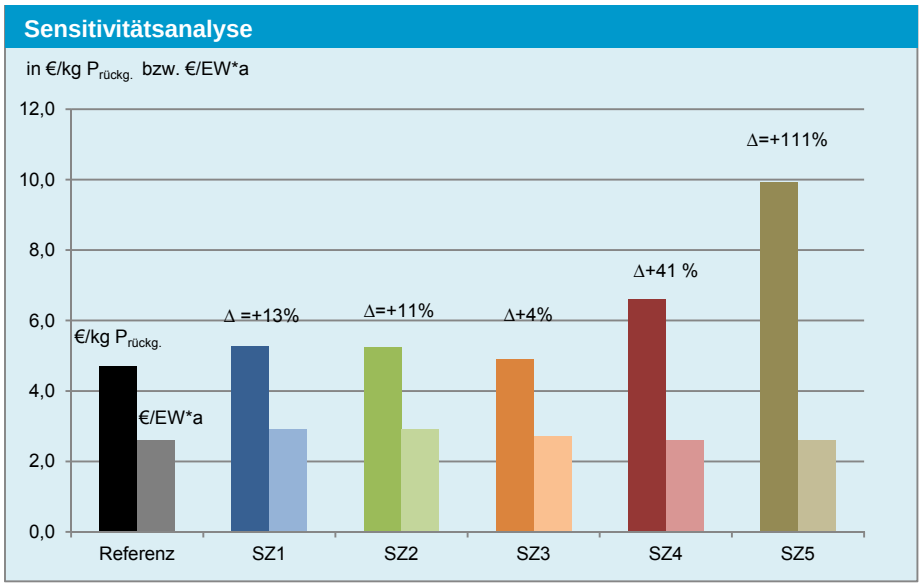


Abbildung 25: Sensitivitätsanalyse PASCH

1.3.5 Literatur

Dittrich, C., Rath, W., Montag, D., Pinnekamp, J. (2009) Phosphorus recovery from sewage sludge ash by a wet-chemical process. In: Ashley, K., Mavinic, D., Koch, F. (2009) Proceeding of the International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams, 10-13.5.2009. IWA Publishing. London, UK.

Everding, W., Pinnekamp, J. (2011) Kostenabschätzung von ausgewählten P-Rückgewinnungsverfahren. In: Gewässerschutz - Wasser - Abwasser, Band 228. Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor, Schlusspräsentation, 14.9.2011 Berlin.

Montag, D. (2009) The PASH process for P-recovery and overview of the German Funding Programme “Recycling management of plant nutrients, especially phosphorus”. Baltic 21, September 28th, 2009. Berlin.

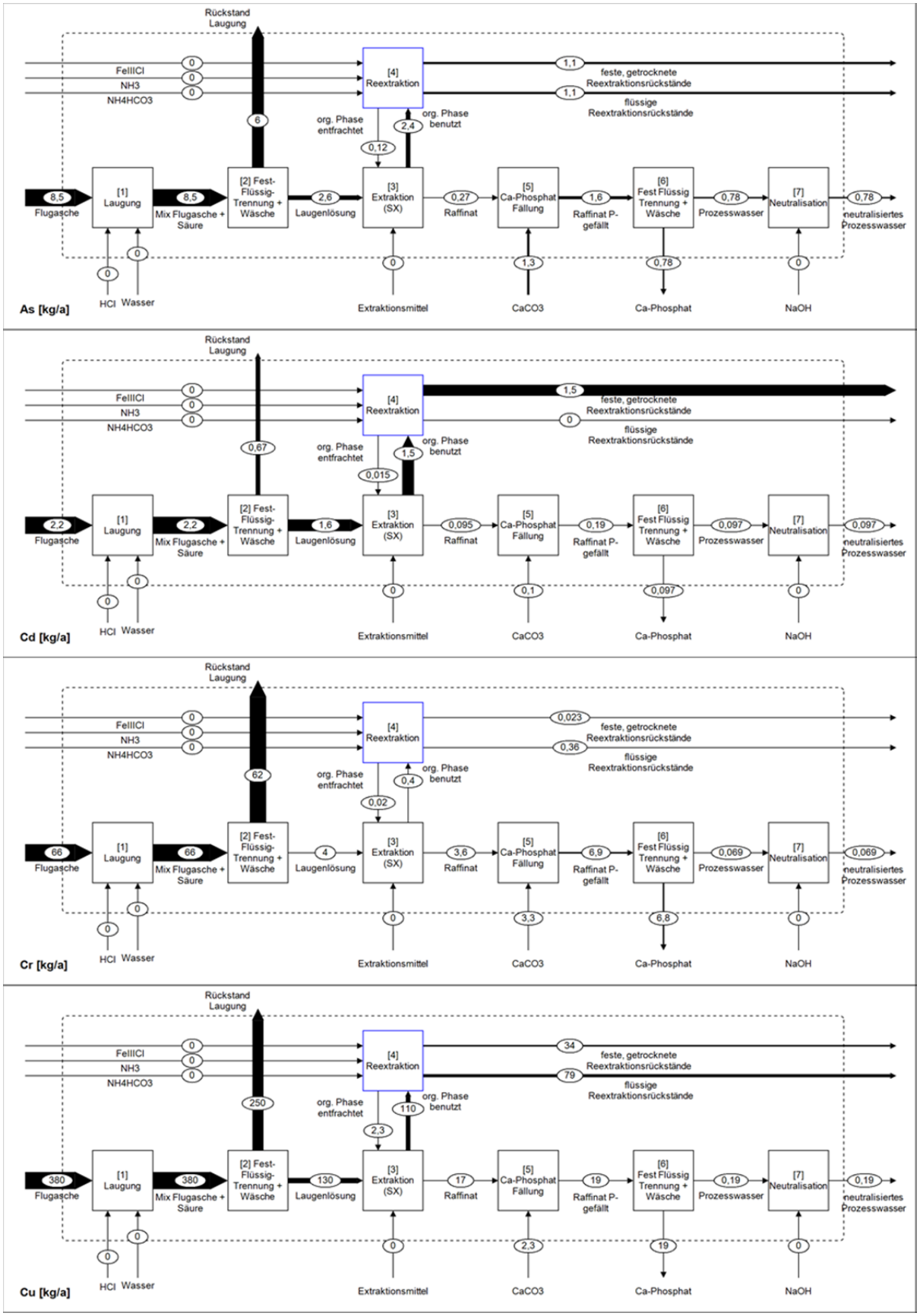
Montag, D., Pinnekamp, J.,, Dittrich, C, Rath, W., Schmidt, M., Pfennig, A., Seyfried, A., Grömping, M., van Norden, H., Doetsch, P (2011) Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche mittels des nasschemischen PASCH-Verfahrens. In: Pinnekamp, J. (2011) Gewässerschutz-Wasser-Abwasser 228. Förderinitiative "Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor". Schlusspräsentation. Aachen.

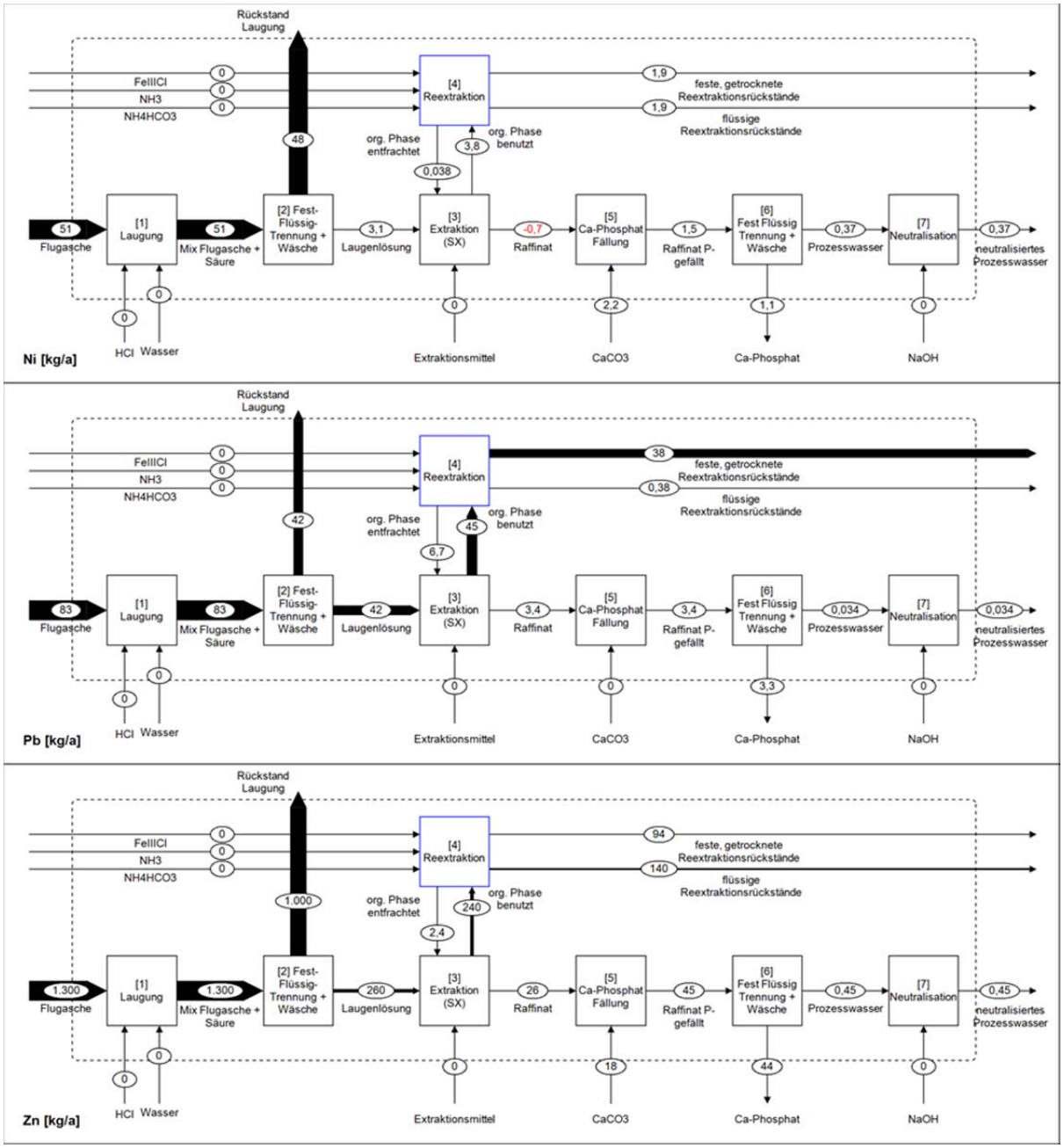
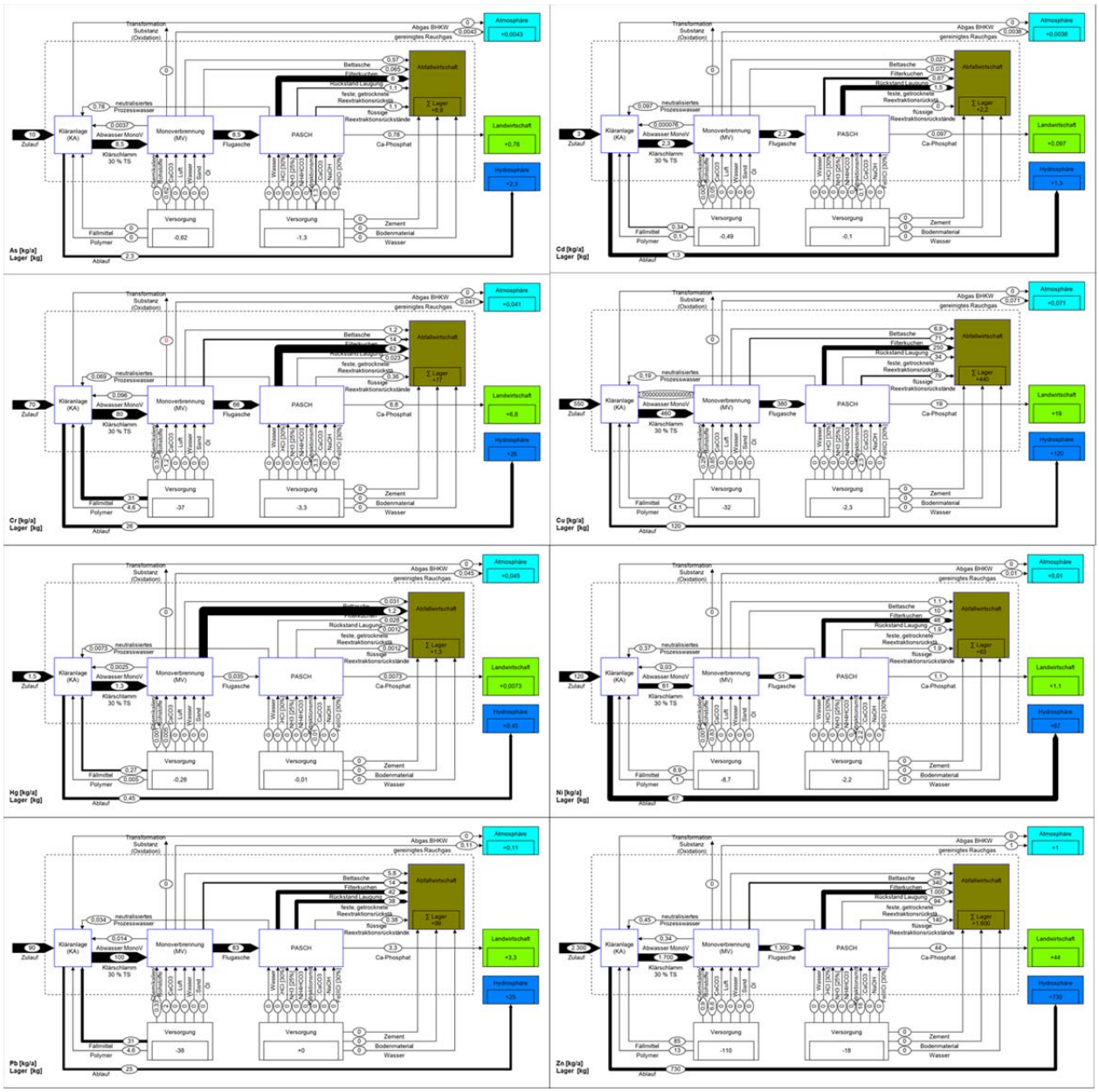
Pinnekamp, J., Montag, D., Heil, J., Gajic, D., Rath, W., Dittrich, C., Pfennig, A., Kröckel, J., Dott, W., Zimmermann, J., Doetsch, P., Van Norden, H., Grömping, M., Seyfried, A. (2011) Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen, insbesondere Phosphor aus der Asche von Klärschlamm. Schlussbericht zur BMBF/BMU Förderinitiative "Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor".

Römer, W. (2013) Phosphor-Düngewirkung von P-Recyclingprodukten. Korrespondenz Abwasser, Abfall. Vol. 60 (3), pp. 202-215.

1.4 Anhang

1.4.1 Stoffflussanalyse PASCH Prozess




Rückstand Laugung
FeIIICl
NH3
NH4HCO3
[4] Reextraktion
feste, getrocknete Reextraktionsrückstände
flüssige Reextraktionsrückstände
org. Phase entfrachtet
org. Phase benutzt
[1] Laugung
Flugasche
Mix Flugasche + Säure
[2] Fest-Flüssig-Trennung + Wäsche
Laugenlösung
[3] Extraktion (SX)
Raffinat
[5] Ca-Phosphat Fällung
Raffinat P-gefällt
[6] Fest Flüssig Trennung + Wäsche
Prozesswasser
[7] Neutralisation
neutralisiertes Prozesswasser
HCl
Wasser
Extraktionsmittel
CaCO3
Ca-Phosphat
NaOH
Ni [kg/a]
Pb [kg/a]
Zn [kg/a]

1.4.2 Stoffflussanalyse Gesamtprozess PASCH