



Thermische Klärschlammverwertung

Möglichkeit zur Phosphorrückgewinnung

Prof. Dr.-Ing. Norbert Dichtl

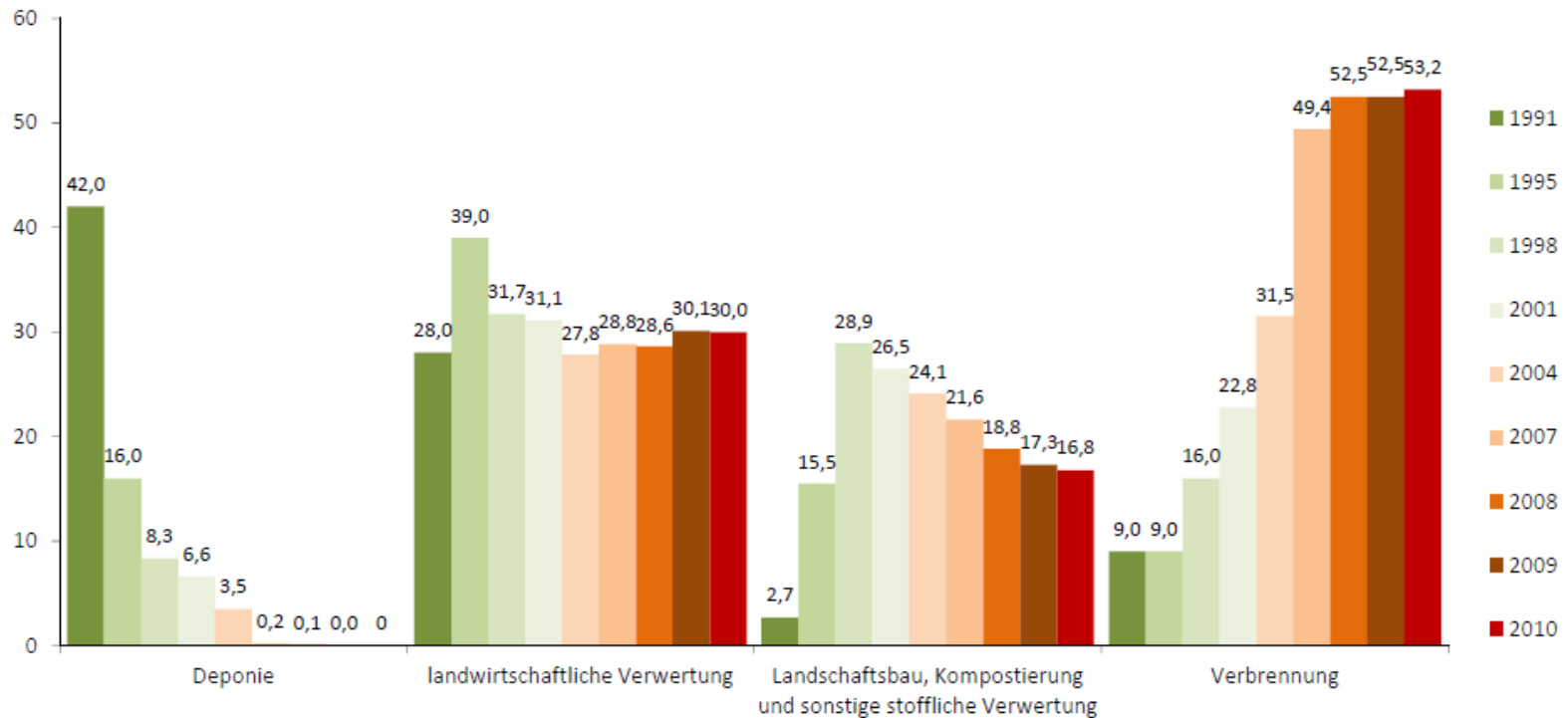
Ist-Zustand der thermischen Klärschlammverwertung

- Laut Statistischem Bundesamt fallen seit 2004 in Deutschland etwa 2 Mio. Tonnen pro Jahr Klärschlamm Trockensubstanz aus kommunalen Kläranlagen an.
- Der Anteil der thermischen Verwertung stieg in den letzten 20 Jahren stark an.
- Im Jahr 2011 wurden ca. 55% der Gesamtmenge, rund 1,1 Mio. Tonnen Klärschlamm thermisch verwertet.

Ist-Zustand der thermischen Klärschlammverwertung

Klärschlamm Entsorgung

Anteil in % TS*

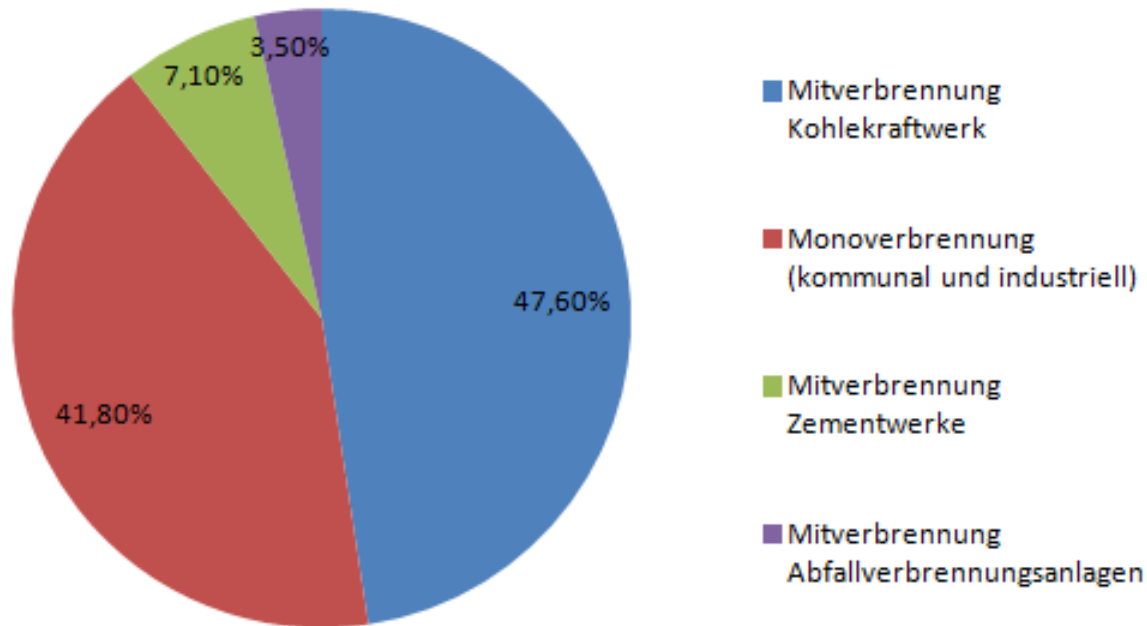


* Umstellung der statistischen Erhebungsmethodik, daher vor 2007 keine Aufsummierung auf 100 % möglich, TS=Trockensubstanz

Quelle: Umweltbundesamt, Zusammenstellung aus Daten des Statistischen Bundesamtes (Stand 2011)

Wege der thermischen Klärschlammverwertung

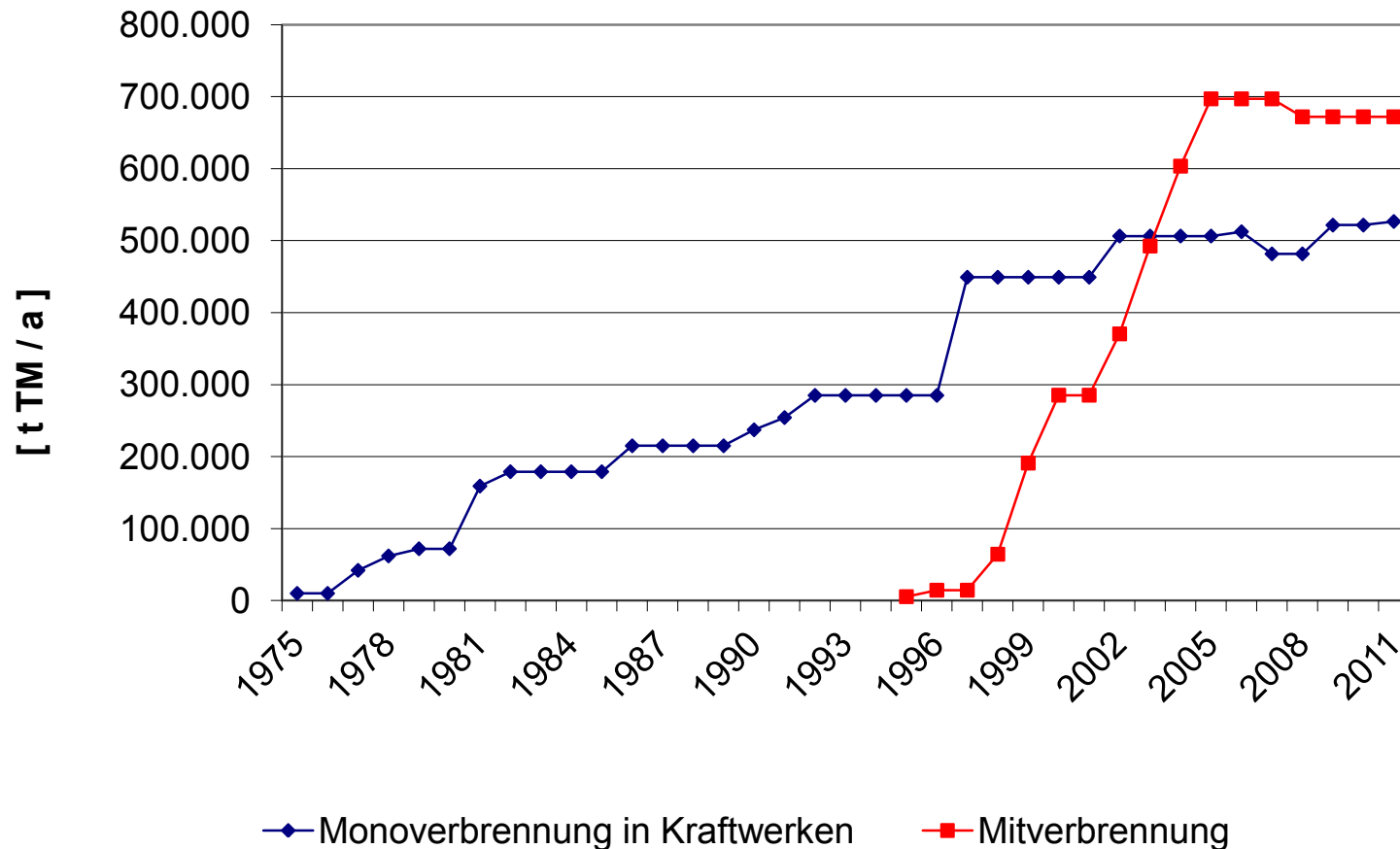
- Monoklärschlammverbrennung
- Mitverbrennung in Kohlekraftwerken
- Mitverbrennung in Abfallverbrennungsanlagen
- Mitverbrennung in Zementwerken



Wege der thermischen Klärschlammbehandlung in Deutschland (Jahr 2012)

Quelle: Börner, R. et al. (2012) Verfahren zur thermischen Klärschlammverwertung. Müll und Abfall, 44(5), pp 240-247

Mitverbrennung in Kraftwerken und Monoverbrennung von Klärschlamm in Deutschland



Quelle: Überblick über die thermische Klärschlammbehandlung -Trocknung, Monoverbrennung und Mitverbrennung -, Falko Lehrmann, Berlin, 29. Januar 2013

Klärschlammmitverbrennung

- Derzeit stehen ca. 0,72 Mio. Tonnen TS/a an genehmigten Kapazitäten für die Klärschlammmitverbrennung zur Verfügung.
- Zur Vermeidung erhöhter Schadstoffgehalte im Rauchgas wird der Klärschlammeinsatz in der Praxis meistens auf weniger als 5% TS am Brennstoffinput begrenzt.
- Vorteil: Durch die Mitverbrennung von Klärschlämmen können fossile Brennstoffe und somit auch Kosten eingespart werden.
- Nachteil: Der im Klärschlamm enthaltene Phosphor wird aus dem Kreislauf ausgeschleust.

Klärschlammmonoverbrennung

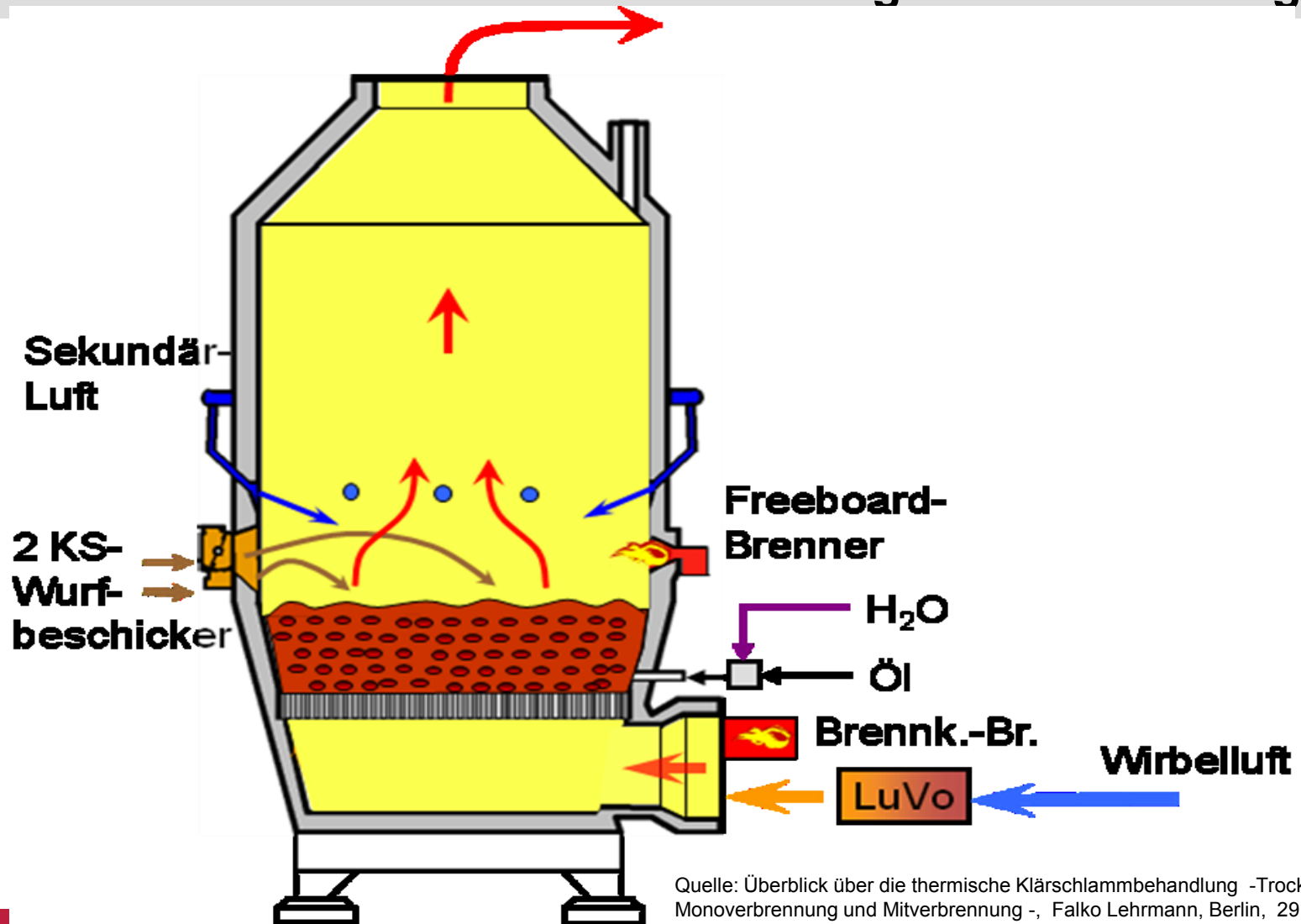
- Derzeit gibt es in D ca. 20 Monoklärschlammverbrennungsanlagen (MKVA) mit einer Gesamtkapazität von rund 0,58 Mio. Tonnen TS/a und 7 betriebliche MKVA, die zusammen 0,83 Mio. Tonnen TS/a Klärschlammoriginalsubstanz (OS) verbrennen können.
- Jährliche Kapazitäten einzelnen MKVA reichen von 8.000 Tonnen bis 10.000 TS /a.
- Monoverbrennung erfolgt in großtechnischen Anlagen vorwiegend in stationären Wirbelschichtfeuerungen.
- Etagenöfen und –wirbler sind eher Ausnahmen.

Verfahren zur thermischen Klärschlammverwertung

Monoverbrennung	Mitverbrennung	Alternative Verfahren
<u>Ohne Ascheschmelzen</u> • Wirbelschicht • Etagenofen • Etagenwirbler • Rostfeuerung <u>Mit Ascheschmelzen</u> • Schmelzzyklon	<u>Kohlekraftwerke</u> • Staubfeuerung • Wirbelschichtfeuerung • Rostfeuerung • Schmelzkammerfeuerung <u>Müllverbrennungsanlagen</u> • Rostfeuerung <u>Industrieanlagen</u> • Zementherstellung • Papierschlammverbrennung	<u>Vergasung</u> • Wirbelschichtvergasung • Festbettdruckvergasung • Flugstromvergasung • Konversionsverfahren <u>Pyrolyse</u> • Niedertemperatur-konvertierung <u>Nassoxidation</u> • oberirdische Verfahren • unterirdische Verfahren

Quelle: Überblick über die thermische Klärschlammbehandlung -Trocknung, Monoverbrennung und Mitverbrennung -, Falko Lehrmann, Berlin, 29. Januar 2013

Stationäre Wirbelschicht mit Verbrennungsluftvorwärmung



Quelle: Überblick über die thermische Klärschlammbehandlung -Trocknung, Monoverbrennung und Mitverbrennung -, Falko Lehmann, Berlin, 29. Januar 2013

Veränderungen der Emissionsgrenzwerte in der 17. BImSchV

Schadstoff	Alt			Entwurf vor Anhörung 17. Apr 12			Kabinettsbeschluss 05. Sep 12			Änderungsverordnung 02. Mai 13		
	HMW	TMW	JMW	HMW	TMW	JMW	HMW	TMW	JMW	HMW	TMW	JMW
Staub	30	10	-	20	5	-	20	5 (10 für Anlagen mit FWL <50MW)	-	20	5 (10 für Anlagen mit FWL <50MW)	-
HCl	60	10	-	40	10	-	60	10	-	60	10	-
NO _x	400	200	100>50MW	400	150	100	400	150 (200 für Anlagen mit FWL <50MW) ²⁾	100 ¹⁾³⁾	400	150 (200 für Anlagen mit FWL <50MW) ²⁾	100 ¹⁾³⁾
Hg	0,05	0,03	-	0,03	0,02	0,01	0,05	0,03	0,01 ¹⁾²⁾	0,05	0,03	0,01 ¹⁾²⁾
NH ₃	-	-	-	15	10	10	-	-	-	15	10	-
1)Gilt nicht für bestehende MVA mit einer FWL < 50 MW												
2) Gilt erst ab 2019												
3) Gilt nicht für bestehende MVA												

Quelle: Gleis, M., Wiechmann, B., Neue rechtliche Regelungen für die thermische Behandlung von Klärschlämmen im Rahmen der Umsetzung der IED, 8. DWA Klärschlammtag, Fulda

Emissionswerte der Monoverbrennungsanlage Großlappen

Schadstoff	Grenzwert in mg/m^3 für den Tagesmittelwert	Grenzwert in mg/m^3 für den 1/2 h – Mittelwert	Einhaltung des Grenzwertes in % der Messzeiten beim Tagesmittelwert	Einhaltung des Grenzwertes in % der Messzeiten beim 1/2 h – Mittelwert	Jahresmittel in mg/m^3
SO ₂	50	200	100	100	9,7
HCl	10	60	100	100	0,02
NO _x	200	400	100	100	22,29
Staub	10	30	100	100	0,37
C ges.	10	20	100	100	0,16
CO	50	100	100	100	0,01

Schadstoff	Grenzwert	Mittelwert	Höchstwert
Cd und Tl in mg/m^3	0,05	< 0,0001	< 0,0001
Hg in mg/m^3	0,05	0,002	0,002
Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn in mg/m^3	0,5	< 0,005	< 0,006
As, Benzo(a)pyren, Cd, Co, Cr in mg/m^3	0,05	< 0,002	< 0,002
Dioxine und Furane TE NATO/CCMS in ng/m^3	0,1	< 0,001	< 0,001
HF in mg/m^3	4	< 0,05	< 0,05

Quelle: Bayerisches Landesamt für Umwelt

Klärschlammverbrennung zur P-Rückgewinnung

Klärschlammverbrennung

- vermindert den Volumenstrom
- zerstört org. Schad-/Stoffe und endokrine Substanzen weitestgehend
- verflüchtigt Stickstoffverbindungen aus Klärschlamm
- führt zu einer Wiederfindungsrate von 90% der P-Zulauffracht in der Asche
- führt bei Fällschlamm zu P-haltigen Aschen mit schlechter Pflanzenverfügbarkeit
- konzentriert Schwermetalle auf → direkte Verwendung bei Überschreitung der Grenzwerte (Düngemittelverordnung) nicht möglich
- stellt einzigen „Verwertungsweg“ bei verbotener landwirt. Schlammausbringung dar
- führt zu hohen Entsorgungskosten (Kreislaufwirtschaft)
- ermöglicht ortsungebundene P-Rückgewinnung (transportfähig) oder Speicherung
- Mindert die Importabhängigkeit

Phosphatgehalt in der Klärschlammmasche

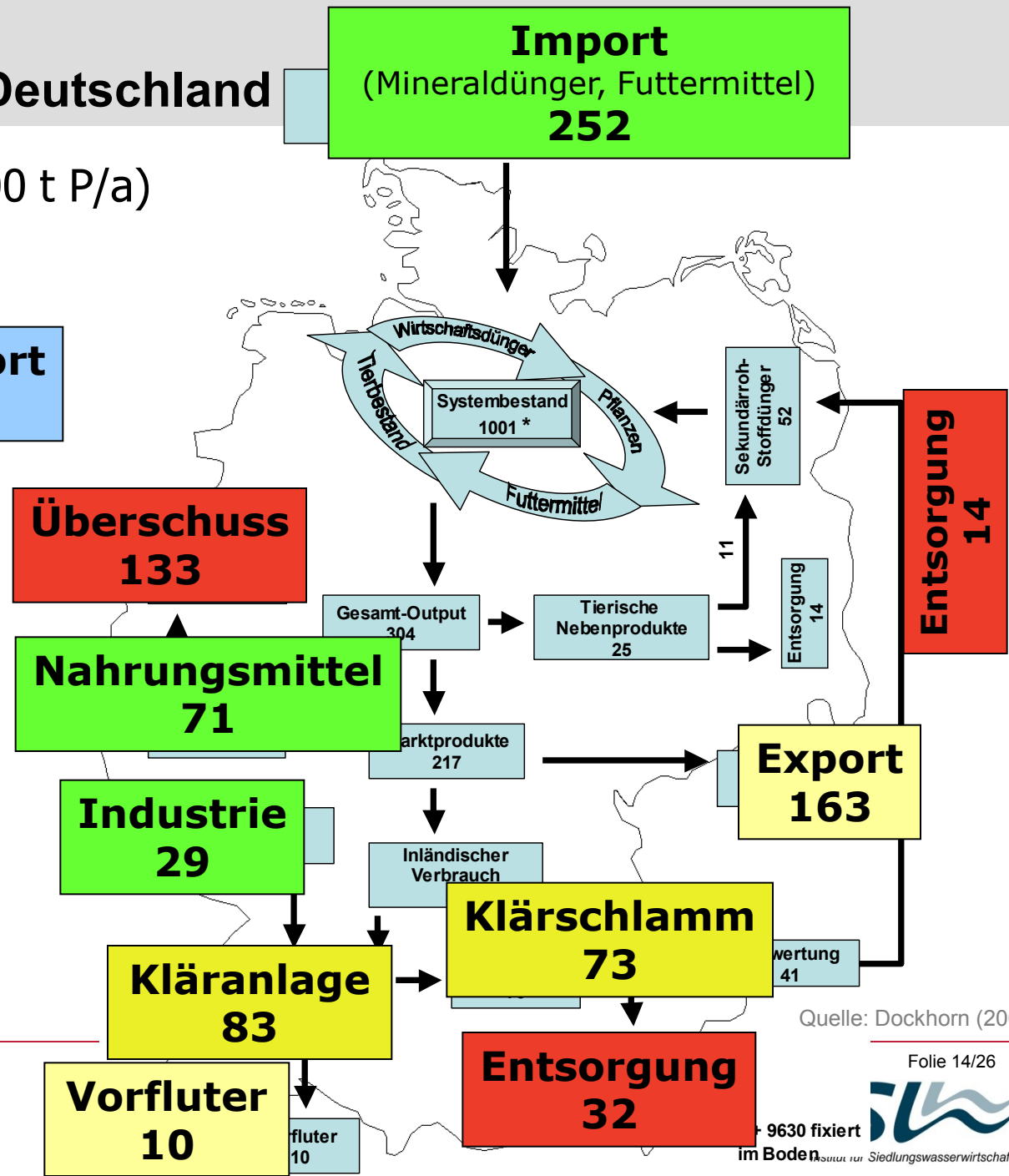
Siliciumdioxid	SiO_2	35 - 40 %
Aluminiumoxid	Al_2O_3	15 – 20 %
Eisenoxid	FeO_3	10 – 20 %
Calciumoxid	CaO	15 – 25 %
Phosphat	P_2O_5	10 – 23 %

Quelle: Überblick über die thermische Klärschlammbehandlung -Trocknung, Monoverbrennung und Mitverbrennung -, Falko Lehrmann, Berlin, 29. Januar 2013

Phosphorbilanz in Deutschland

(Alle Angaben in 1.000 t P/a)

→ **Netto-Import**
179

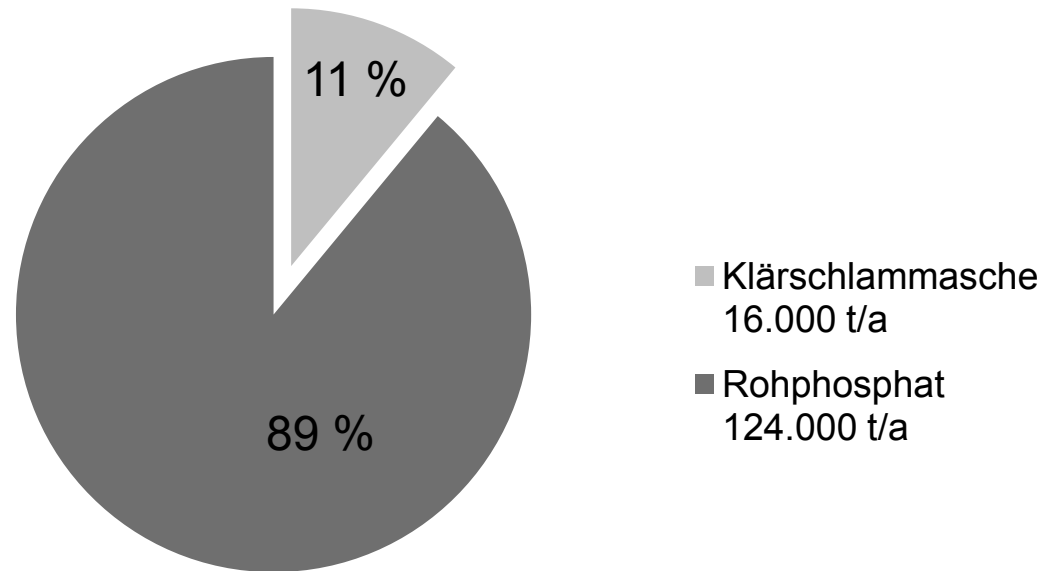


Quelle: Dockhorn (2007)

Folie 14/26

Phosphatbedarf - Deckung durch Klärschlammmasche in D.

- Im Wirtschaftsjahr 2011/2012 wurden ca. 140.000 t zur Düngemittelproduktion benötigt
- Derzeitige Potential der Rückgewinnung von Phosphat aus Klärschlammmasche von 24 bestehenden Monoverbrennungsanlagen (BAM Berlin):



Quelle: Krüger, Adam (DWA 2013)

P-Recycling aus Klärschlammmaschen

Beschaffenheit der Klärschlammmaschen:

- Sollten keine Überdosierung von Eisensalzen durch chemische Phosphatfällung der Abwasserbehandlung aufweisen → Eisenphosphate sind praktisch nicht pflanzenverfügbar

Direkte Verwertung von Klärschlammmaschen

- ermöglicht durch DüMV 2008
- als Düngerroh- oder -zusatzstoff für die Landwirtschaft (SM-arm)
- bei elektrothermischer P-Erzeugung als Rohstoffsubstitut (Fe-arm) (z.B. Thermphos)

Aufbereitung von Klärschlammmaschen

- zur Erhöhung der Bioverfügbarkeit von P
- zur Ausschleusung von Schwermetallen
- Verfahrensvarianten:
 - Nasschemische Extraktion
 - Thermochemische Aufbereitung

Aufbereitungsverfahren zur P-Rückgewinnung aus Aschen

Thermische Aufbereitung

- Reco-Phos Thermisch induzierte Reduktion von P in InduCarb-Reaktor
- Thermphos Asche als Sekundärrohstoff bei industrieller P-Produktion
- Mephrec Schmelzverglasung bei rd. 2000°C
- AshDec/SUSAN Drehrohrofen bei 1000°C mit chloridischer SM-Entfernung
- ATZ Eisenbadreaktor P-Reduktion im Eisenbad bei 1500°C

Nasschemische Verfahren

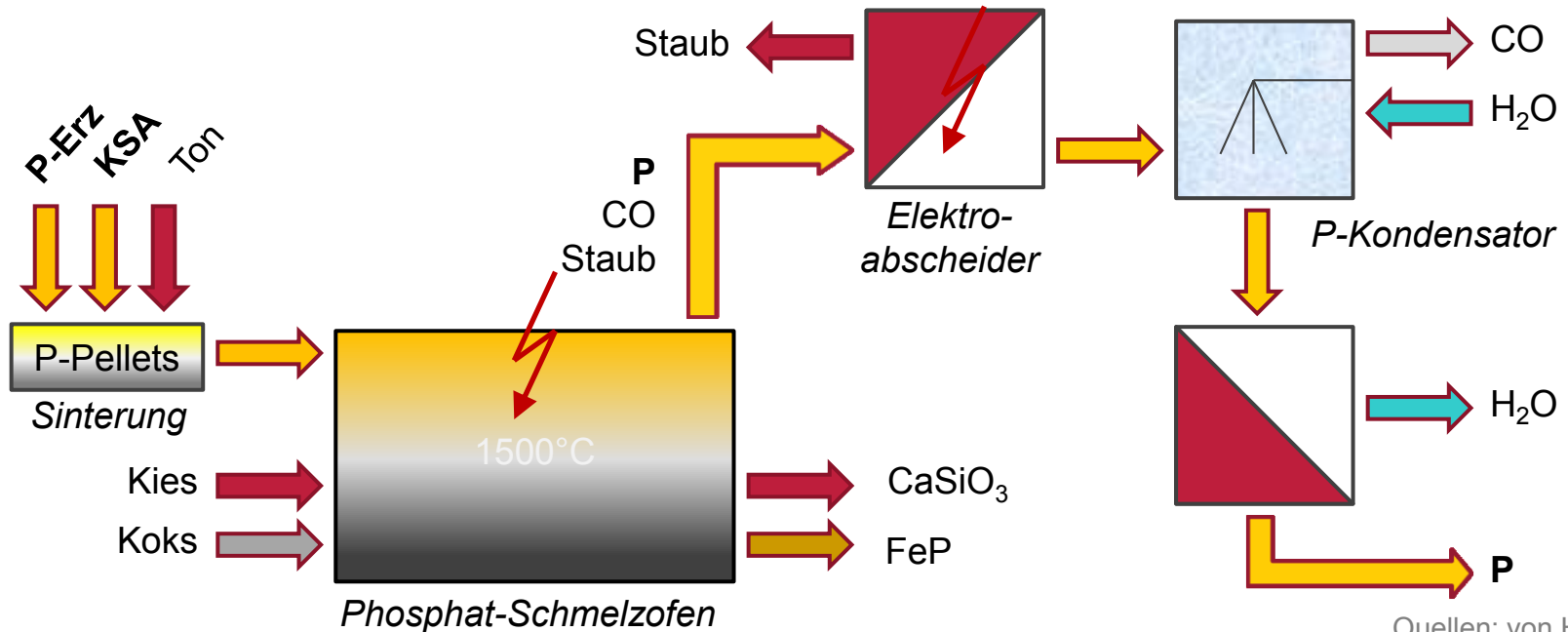
- BioCon Schwefelsäureaufschluss + Ionentauscher
- SEPHOS Sequentielle pH-Einstellung mit Säure und Lauge
- SESAL-Phos Ansäuerung + Laugung zur CaP-Fällung + Al-Gewinnung
- PASCH Salzsäureaufschluss und Solventenextraktion
- Bioleaching Mikrobieller P-Aufschluss mit Rücklösung

Elektrokinetische Aufbereitung

- EPHOS Säureaufschluss + Dialyseeinheit

Elektrothermische Phosphor-Herstellung (1500°C)

- Klärschlammmasche als Substitut für P-Erz zur P-Pellet-Herstellung
- Limitierung KSA: 0,2 mol Fe/mol P (keine Fe-Fällung in KA!)
- Vorgang: P-Pellets + Kies + Koks → Schlacke + Rauchgas + Phosphor
- Formel: $2 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6 \text{SiO}_2 + 10 \text{C} \rightarrow 6 \text{CaSiO}_3 + 10 \text{CO} + \text{P}_4$



Quellen: von Horn (2010)

Bild erstellt nach Schipper (2007)

Thermochemische Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Aschen

Thermochemisches Aufbereitungsverfahren (AshDec / SUSAN)

- Umlagerung des P durch Hitzeeinwirkung (850 - 1000°C)
- P verbleibt in der Schlacke in pflanzenverfügbarer Form (AshDec / SUSAN)
- Schwermetalle verdampfen als Chloride (AshDec / SUSAN)

Pilotanlagen in Betrieb

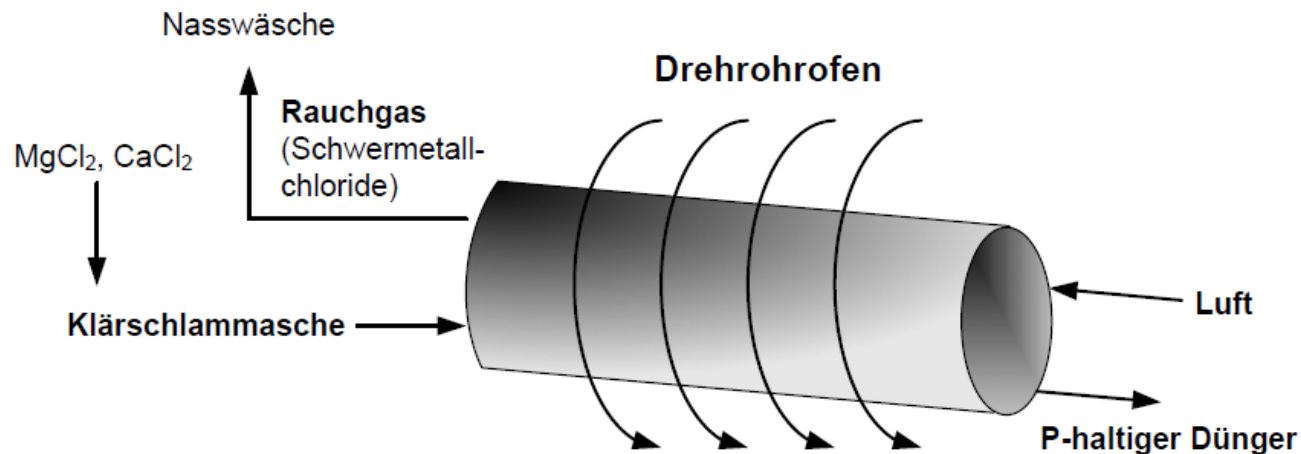
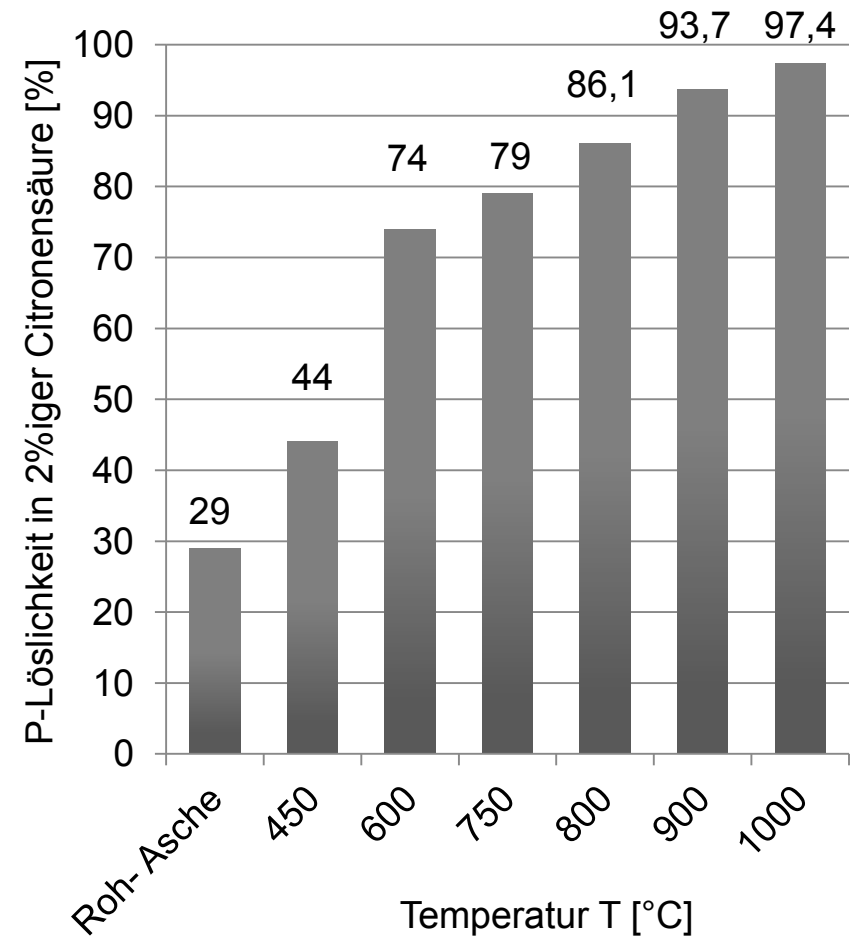
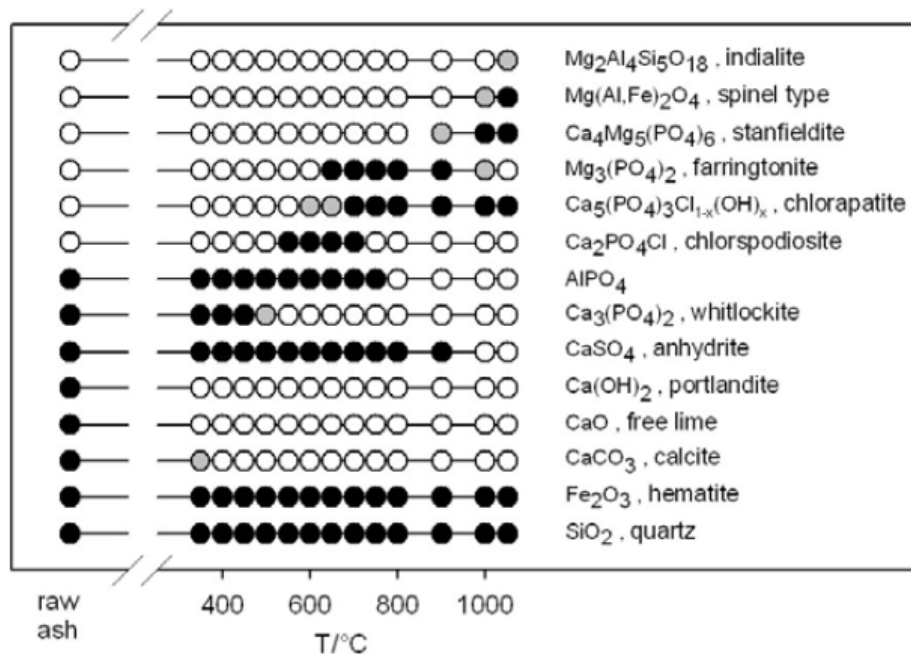


Bild: SUSAN, UBA (2010)

Thermochemische Umlagerung von P-Verbindungen

Thermisch induzierte mineralische
Umlagerung von Phasen:
Bessere P-Bioverfügbarkeit mit steigender
Temperatur



Quellen: Adam (2009) und (2010)

Nasschemische Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Aschen

Extraktionsverfahren zur Aufbereitung

Abtrennung einer Wertstoffkomponente aus Stoffgemisch durch:

- Lösen von P aus Asche
 - Nasschemisch mit Säure / Base
 - Mikrobiell (Bioleaching)
- Rückgewinnen von P aus Lösung unter Ausschleusung von SM
 - Fällung als MAP oder CaP (SESAL-Phos, SEPHOS, PASCH,...)
 - Ionentauscher (BioCon)
 - Adsorption (CSH)
 - Elektrokinetik (EPHOS)

Nur Technikumsmaßstab umgesetzt

SESAL-Phos als nasschemisches Aufbereitungsverfahren von Asche

Sequentielle Lösung und Fällung von Schwermetallen (SM) und P-Verbindungen mit Al-
Gewinn aus Al-haltigen KSA (TU Darmstadt)

Ansäuerung:	Rüchlösung der SM und P-Umlagerung von CaP zu AlP	$\sim 3,0 \text{ kg HCl/kg P}$
Laugung:	Lösen von AlP und Fällung von SM	$\sim 5,3 \text{ kg NaOH/kg P}$
CaP-Fällung:	Fällen von CaP	

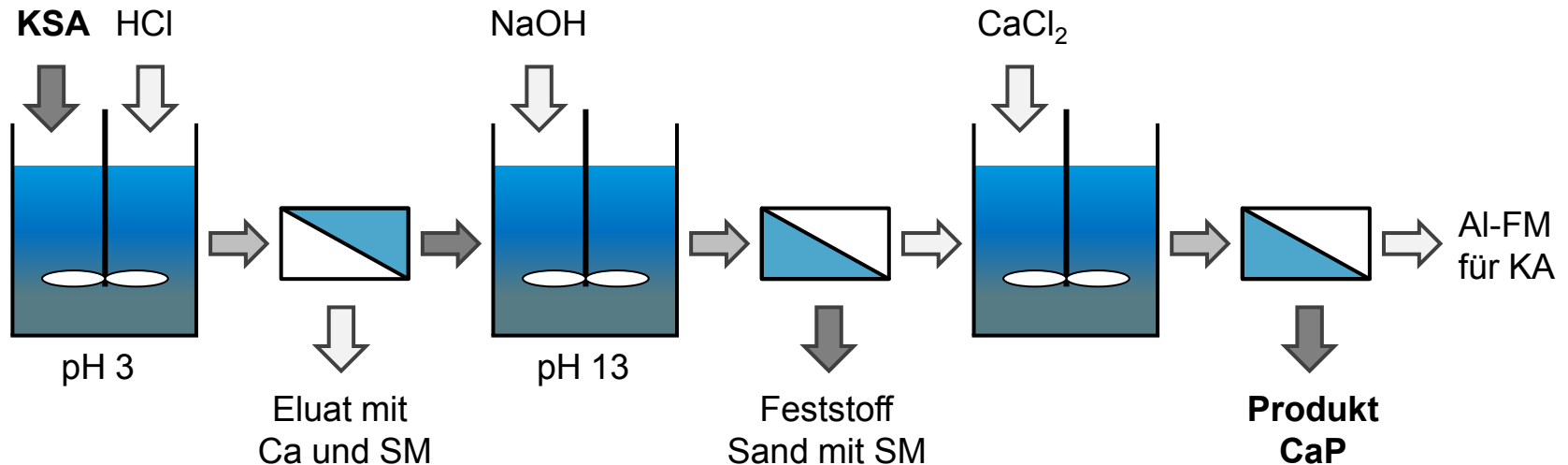


Bild: nach Adam (2010)

Warum Phosphatrecyclingsverordnung ?

Langfristige Sicherung der Versorgung mit Phosphor als strategisch wichtigem Rohstoff

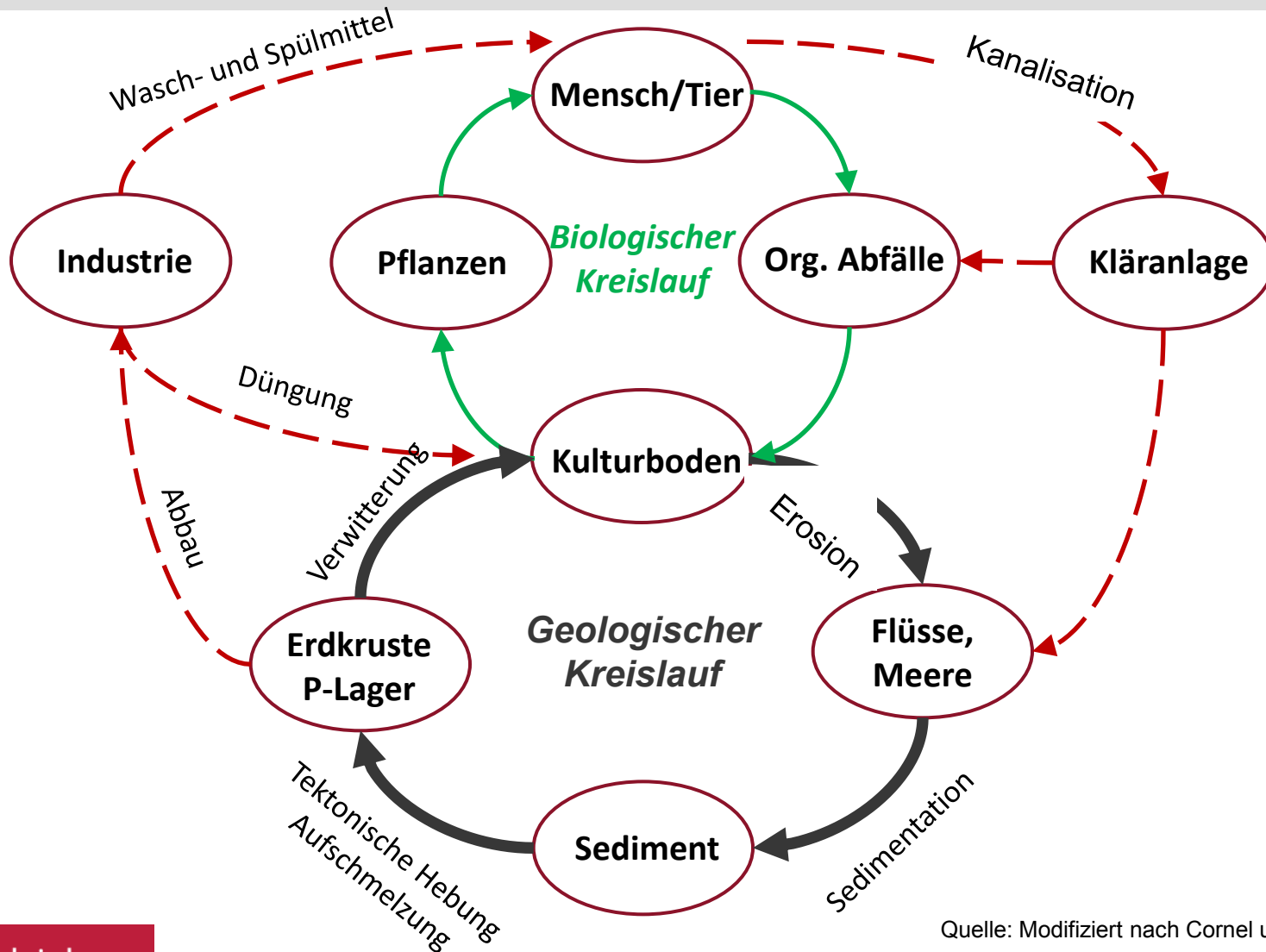
Förderung und Beschleunigung eines verstärkten Einsatzes der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen

Phosphatrecyclingsverordnung ?

Der Entwurf sieht folgendes vor:

- Klärschlämme im Falle einer Mitverbrennung in einer ersten Stufe maximal einen Phosphatgehalt von **3-5%** aufweisen dürfen (entspricht dem **Phosphorgehalt** von rd. 1,2 bis 2%).
- Würde dieser Wert überschritten, wäre ein Verfahren zur Abtrennung von Phosphaten der Mitverbrennung vorzuschalten.
- Im Fall einer Monoverbrennung wäre zu gewährleisten, dass die Verbrennungsaschen unmittelbar zu Düngemitteln aufbereitet werden oder zum Zwecke einer späteren Aufbereitung separat auf Deponien langfristig gelagert werden.

Stoffkreislauf



Quelle: Modifiziert nach Cornel und Schaum 2005

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Kontakt:

Prof. Dr.-Ing. Norbert Dichtl

Pockelsstr. 2a

38106 Braunschweig

Tel. +49 (0)531-391-7936

Fax +49 (0)531-391-7947

E-Mail: isww@tu-braunschweig.de

