

Metallurgisches Phosphatrecycling aus Klärschlamm

1. Warum Recycling? – Warum Phosphorrecycling?
2. Was ist metallurgisches Recycling?
3. Was kann metallurgisches Recycling?
4. Gesetzliche Hürden beim Phosphatrecycling
5. Metallurgisches Phosphatrecycling; welche Aufgaben sind zu lösen
6. Thomasmehl – Vorbild für das metallurgische Phosphatrecycling
7. Kriterien zur Bewertung der Verfahren
8. Integriertes Anlagenkonzept für einen Zyklon-Reaktor
9. Zyklon-Reaktor Verfahrensprinzip
10. Energie- und Massenbilanz des Zyklon-Reaktors
11. Wie kann der fossile C-Verbrauch des metallurgischen Phosphatrecyclings kompensiert werden
12. Mit dem Zyklon-Reaktor vom Abfall zum marktfähigen Produkt
13. Was kostet Phosphatrecycling mit dem Zyklon-Reaktor
14. Ein Geschäftsmodell zur Phosphatgewinnung mit dem Zyklon-Reaktor
15. Zusammenfassung

Metallurgisches Phosphatrecycling aus Klärschlamm



1. Warum Recycling? – Warum Phosphorrecycling?

Die fossilen Ressourcen der Erde sind endlich.

- Phosphor 100 Jahre (300 Jahre); 80% bis 90% für Düngemittel
- Eisen
- Kupfer
- Erdöl
- Erdgas

In historisch kurzer Zeit muss der Mensch zu vollständigen Stoffkreisläufen kommen.

Gleichzeitig ist die Energieversorgung zu 100% auf erneuerbare Quellen umzustellen.

Für das Recycling sind Technologien erforderlich die einerseits die Ressourcen zurück gewinnen und gleichzeitig möglichst CO₂-neutral sind.

2014: Aufnahme von Phosphatgestein in die Liste 20 kritischen Rohstoffe der EU durch die EU-Kommission.

Phosphor ist für alle biologischen Organismen essenziell.

„Ohne Öl kann die Menschheit überleben ohne Phosphor nicht“

Metallurgisches Phosphatrecycling aus Klärschlamm



Wissenschaftlicher Beirat für Düngungsfragen des BMEL 2011 zum

Nachhaltigen Umgang mit der begrenzten Ressource Phosphor durch Recycling und Erhöhung der Phosphoreffizienz der Düngung

„Die effektivste Maßnahme, den Bedarf an P-Düngern aus fossilen Vorkommen zu reduzieren ist eine bessere Nutzung des P aus Siedlungsabfällen, Abfällen der Nahrungsmittelindustrie, Wirtschaftsdüngern sowie organischen und mineralischen Reststoffen aus Gewerbe und Industrie. Das in Siedlungsabfällen, Abfällen der Nahrungsmittelindustrie und Wirtschaftsdüngern enthaltene P entspricht etwa 80 % des in Deutschland für die pflanzliche Primärproduktion benötigten P. Die Nutzung dieses Potenzials durch Rückführung des P in den P-Kreislauf ist daher ein Gebot der Nachhaltigkeit in der Landwirtschaft. Siedlungsabfälle und hier insbesondere Klärschlämme enthalten jedoch eine Reihe unerwünschter Stoffe, die vor der Wiederverwendung vom P zu trennen sind. Zukunftsweisend sind hier thermische und fällungschemische Aufbereitungsverfahren, die nicht nur anorganische und organische Schadstoffe und Krankheitserreger eliminieren oder abtrennen, sondern auch die Gehalte an toxischen Schwermetallen im P-Dünger beträchtlich senken können. Diese Verfahren würden auch gewährleisten, dass P aus landwirtschaftlich nicht direkt verwertbaren organischen Rest- und Abfallstoffen zur Düngung genutzt werden kann. Neben der Entfernung von Schadstoffen haben geeignete Aufbereitungsverfahren jedoch zwingend auch die Überführung des P in pflanzenverfügbare Formen zu gewährleisten. Der Wissenschaftliche Beirat hält die Forcierung der Entwicklung entsprechender Technologien für absolut vordringlich.“

2. Was ist metallurgisches Recycling?

- ein Hochtemperaturverfahren
- mineralische und metallische Anteile werden verflüssigt; organische Anteile werden durch Vergasung oder Verbrennung gasförmig
- leicht flüchtige Metalle werden gasförmig
- metallurgische (thermochemische) Reaktionen, Oxidations- und Reduktionsreaktionen

3. Was kann metallurgisches Recycling?

- Recycling von Metallen
- Recycling von oxidischem Material z.B. Glas
- Recycling von komplexen Abfällen (metallisch, mineralisch, organisch)
- Recycling von phosphorhaltigen Abfällen
- Metallurgisches Recycling trennt Abfallstoffgemische in drei Phasen; für die drei Stoffströme kann je ein neuer Lebenszyklus beginnen

4. Gesetzliche Hürden beim Phosphatrecycling

- Ziel des Phosphat-Recyclings ist der Ersatz von Phosphatdünger aus fossilen Phosphaterzen
- Recycling-Phosphate unterliegen den Kriterien der DüMV
- d. h. nur bestimmte Abfälle können für das metallurgische Phosphat-Recycling genutzt werden, nach aktuellem Stand kommunaler Klärschlamm

Zwei Lösungswege sind denkbar

- Die DüMV verzichtet auf die Einschränkungen beim Abfallinput und definiert für das Zwischenprodukt Schlackengranulat entsprechende Parameter.
- Das Zwischenprodukt Schlackengranulat wird im Rahmen der REACH-Verordnung (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) registriert.
- Wird das Schlackengranulat erfolgreich nach REACH registriert, erfolgt der Übergang vom **Abfall zum (markfähigen) Produkt**.
- Im Ergebnis gibt es keine Einschränkungen bezüglich der eingesetzten phosphathaltigen Abfalls.

5. Metallurgisches Phosphatrecycling – welche Aufgaben sind zu lösen

Um aus Abfall wie Klärschlamm ein markfähiges Produkt zu erzeugen, ist neben einem effektiven Verfahren ein komplexes Anlagen- und Vermarktungskonzept unter Berücksichtigung der gesetzlichen Rahmenbedingungen und der ökologischen Auswirkungen erforderlich.

- Maximale Reduktion der Schadstoffe
- Maximale Recyclingquote bei maximaler Pflanzenverfügbarkeit des Phosphats
- Integriertes Anlagenkonzept an einem Verbrennungsstandort zur Reduzierung der Anlagen- und Betriebskosten sowie des Genehmigungsaufwandes
- die erzeugte granuliertete Schlacke soll als Träger des Phosphatgehalts nach den Kriterien der REACH-Verordnung als neues Produkt registriert werden.
- dadurch bietet das Verfahren die Möglichkeit neben kommunalem Klärschlamm weitere phosphathaltige Abfälle zu verwerten
- alternative Vermarktung zum klassischen P-Dünger
- Suche nach Möglichkeiten zur Kompensation des verfahrensbedingt erforderlichen Bedarf an fossilem Kohlenstoff
- Wirtschaftlichkeit des Konzeptes unter aktuellen Marktbedingungen

6. Thomasmehl – Vorbild für das metallurgische Phosphatrecycling

Wikipedia: Thomasmehl

Beim [Thomas-Verfahren](#), einem heute nur noch selten angewandten Verfahren zur Eisen- und Stahlerzeugung aus phosphorreichen [Eisenerzen](#), wird der zu Phosphorpentoxid (P_2O_5) oxidierte [Phosphor](#) mit als Zuschlag beigefügtem [Kalkstein](#) verschlackt („Thomasschlacke“) und kommt fein gemahlen unter der Bezeichnung *Thomasmehl* als [Phosphatdünger](#) in den Handel.

Thomasmehl ist ein Ca-Silico-Phosphat mit der Näherungsformel $Ca_3(PO_4)_2 \cdot (Ca_2SiO_4)$ mit 15 % P_2O_5 .

4. Metallurgische Verfahren zum Phosphorrecycling

- RecoPhos-Verfahren (elementarer P)
- Mephrec-Verfahren (Phosphat)
- P_2O_5 angereicherte LD-Schlacke (Thomasmehl der zweiten Generation)
- Zyklon-Reaktor (Phosphat)

Metallurgisches Phosphatrecycling aus Klärschlamm



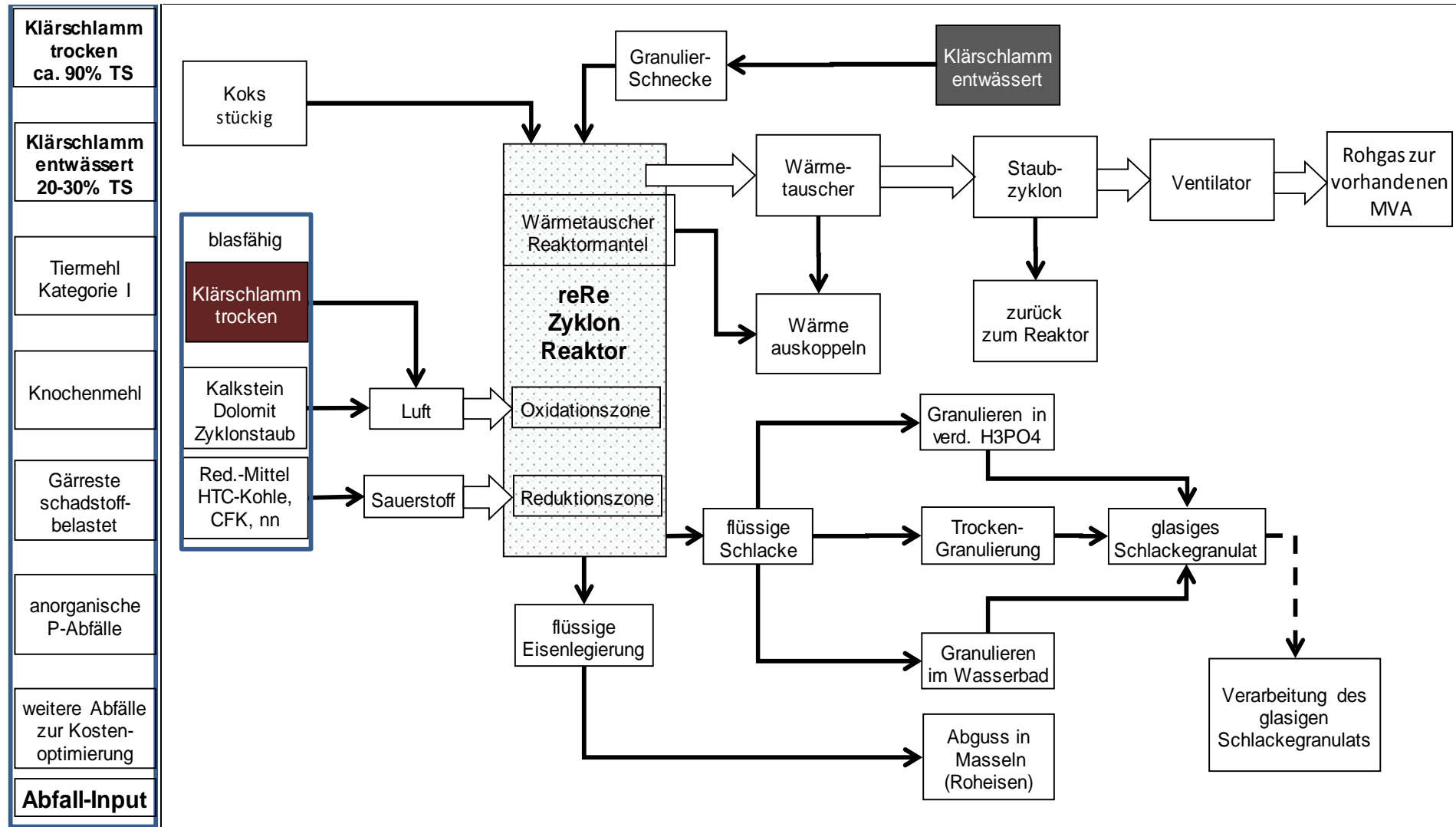
7. Kriterien zur Bewertung der Verfahren

	RecoPhos	Mephrec	LD-Schlacke	Zyklon-Reaktor
Abfallinput	Klärschlammasche	Briketts aus getrocknetem Klärschlamm	LD-Schlacke + Klärschlammasche	getrockneter Klärschlamm + entwässerter Klärschlamm
Hilfsenergie	Elektroenergie; Koks verfahrensbedingt	Koks; verfahrensbedingt	flüssige LD-Schlacke; verfahrensbedingt	Koks, C-Reduktionsmittel; verfahrensbedingt
Verbrennungs/ Vergasungsmittel	ohne	Luft + Sauerstoff	ohne (Luft, O ₂)	Luft + Sauerstoff
Produkte	elementarer P, CO-Gas, Schlacke, Eisenlegierung	phosphatreiche schadstoffarme Schlacke heizwertreiches Prozessgas; Eisenlegierung	P ₂ O ₅ -angereicherte LD-Schlacke	phosphatreiche schadstoffarme Schlacke; ausgebranntes Abgas ; Eisenlegierung
Produktqualität des P-Trägers	elementarer P ist ein neues Produkt, keine Einschränkungen	Schlacke ist ein Zwischenprodukt; Einschränkungen durch DüMV	Thomasphosphat der zweiten Generation; Konverterkalk	Schlacke ist ein Zwischenprodukt; nach REACH'en keine Einschränkungen
Stand der Entwicklung	Pilotanlage geplant	Pilotanlage Nürnberg	Betriebsversuche	Machbarkeitsstudie

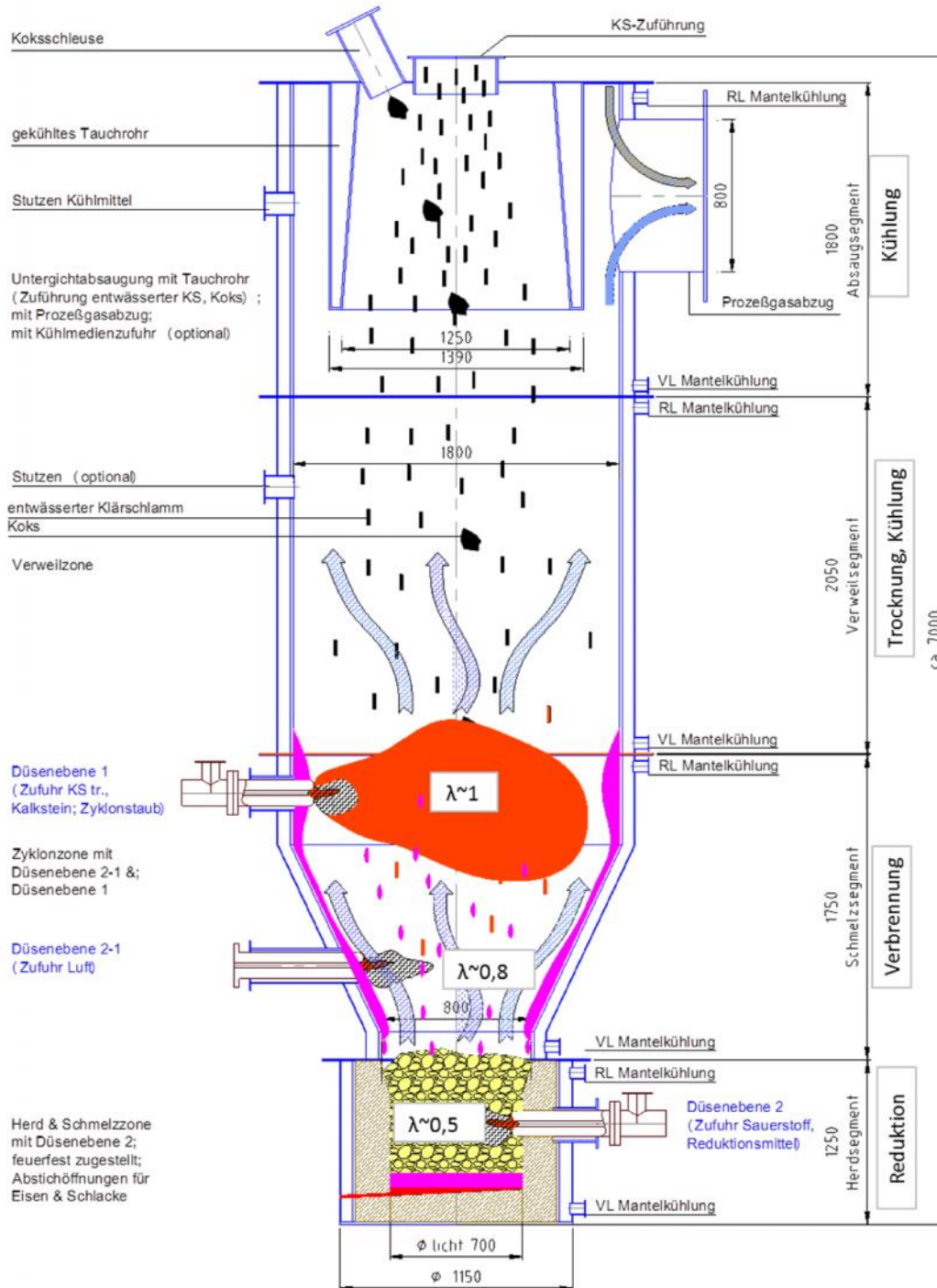
Metallurgisches Phosphatrecycling aus Klärschlamm



8. Integriertes Anlagenkonzept für einen Zyklon-Reaktor



Metallurgisches Phosphatrecycling aus Klärschlamm



9. Zyklon-Reaktor Verfahrensprinzip

Das Verfahren des Zyklon-Reaktors kombiniert die oxidierende Verbrennung von getrocknetem Klärschlamm mit der Reduktion der flüssigen Schlacke in einer Kokssäule.

Das heiße Abgas wird zur direkten Trocknung von entwässertem Klärschlamm genutzt.

Im Ergebnis entsteht, unabhängig vom eingesetzten Abfall, eine schadstoffarme Schlacke die bei P_2O_5 -Gehalten $>10\%$ ein idealer Ausgangsstoff zur Herstellung eines Phosphatdüngers ist.

Da die Schlacke aus bodeneigenen Oxiden besteht, kann diese auch analog zum Urgesteinsmehl (gemahlenes Lavagestein) als Bodenverbesserer oder als Bestandteil in Bodensubstraten verwendet werden.

Metallurgisches Phosphatrecycling aus Klärschlamm



Pilotanlage Energie- und Massenbilanz für Input- und Outputparameter des Zyclon-Reaktors; 2 Jahre

Input Parameter gesamt				Input Parameter Zone 0 entwässerter Klärschlamm				Output								
Betriebszeit		2000 h		Betriebszeit		2000 h		Schlackegranulat		Metalllegierung		Abgas zur MVA				
Klärschlamm ges.	5.087 t OS	2.000 t TS		Abfalldurchsatz	4.000 t OS	1.000 t TS		Menge	311,8 kg/h	Menge	56,8 kg/h	Menge feu.	5777 Nm³/h			
Anlagenleistung	2,54 t/h OS	1,00 t/h TS		Anlagenleistung	2,00 t/h OS	0,50 t/h TS		Temperatur	1500,0°C	Temperatur	1500°C	Menge tr..	3272 Nm³/h			
KS getrocknet	50%			KS getrocknet		100,0%	1.000 t TS	SiO ₂	26,4%	Fe	84,7%	Temperatur	250°C			
KS entwässert	50%			P-Abfall 2		0,0%	0 t	Al ₂ O ₃	8,7%	C	3,5%	N ₂	45,10%			
Hilfsmaterialien				P-Abfall 3		0,0%	0 t	CaO	21,5%	P	10,7%	H ₂ O	43,37%			
	Koks	o.k.	75,0 kg/t	75 kg/h	Feuchte Input Zone 1	0,0%	0,50 t/h	MgO	5,8%	S	0,14%	CO ₂	11,17%			
	Red.-M.		0,0 kg/t	0 kg/h	Feuchte Input Zone 0	75,0%	2,00 t/h	Fe ₃ O ₄	5,3%	Cu	0,8%	O ₂	0,00%			
	Kalkstein/Dolomit		43,0 kg/t	43 kg/h	Verdampfung in Zone 0	1,081 MW	1,50 t/h	P ₂ O ₅	27,1%	Rest	0,14%	H ₂	0,09%			
Vergasungs/Verbrennungsmittel				mittlerer TS Gehalt Klärschlamminput				39,3%	SO ₃	1,7%	Abgas nach Reaktor		CO	0,11%		
O ₂ DÜ 2	43,2 Nm³/h	Düse1 0 m³/h		Lambda	Input Parameter Zone 1 getrockneter Klärschlamm				K ₂ O	1,8%	Staub	10,8 kg/h	SO ₂	0,139%		
Luft Dü 1	3.021 Nm³/h			0,99	Betriebszeit		2000 h/a	TiO ₂	0,8%	C im Staub	2,8 kg/h	HF	0,014%			
Luft Dü 2-1	234 Nm³/h			0,8	Abfalldurchsatz	1.087 t OS	1.000 t TS	Na ₂ O	0,4%	Taupunkt	76,4°C	HCL	0,006%			
Abfallanalyse (tr.) (Hauptkomponenten)	TS Abfall mittel		39,3%		Anlagenleistung	0,54 t/h OS	0,50 t/h TS	ZnO	0,0%	P-Aus- bringen Schlacke	83,4%	P-Aus- bringen Metall	13,7%			
	C		28,1%		KS getrocknet		100,0%	1.000 t TS								
	H		4,8%		P-Abfall 4		0,0%	0 t								
	O		24,4%		Feuchte	8,0%			CO aus der Kokssäule		C-Verbrauch für		Energiebilanz Kokssäule			
	S		1,15%	von mineral.	Brennstoffinput gesamt		3,93 MW	85,9 Nm³/h		aus C-Verbrennung		46,0 kg/h		Koksverbr.		
	Fe ₃ O ₄		8,35%	22,28%	Klärschlamm gesamt		83,88%	3,30 MW	25,3 Nm³/h		Fe ₃ O ₄ -Reduktion			13,6 kg/h	Fe3O4-Red.	
	P ₂ O ₅		10,14%	27,06%	Luftvorwärmung		25°C	0,00%	0,00 MW	11,0 Nm³/h		P ₂ O ₅ -Reduktion		5,9 kg/h	P2O5-Red.	
	mineral. gesamt		37,5%		Reduktionsmittel			0,00%	0,000 MW	122,2 Nm³/h		nach Zone 1		2,0 kg/h	Im Eisen	
Reduk.	Fe-Oxide	80%	P ₂ O ₅ -Reduk.	14,0%	Gießerei-Koks		16,12%	0,634 MW	66,4%		η Wärmeübertragung		67,4 kg/h	gesamt		

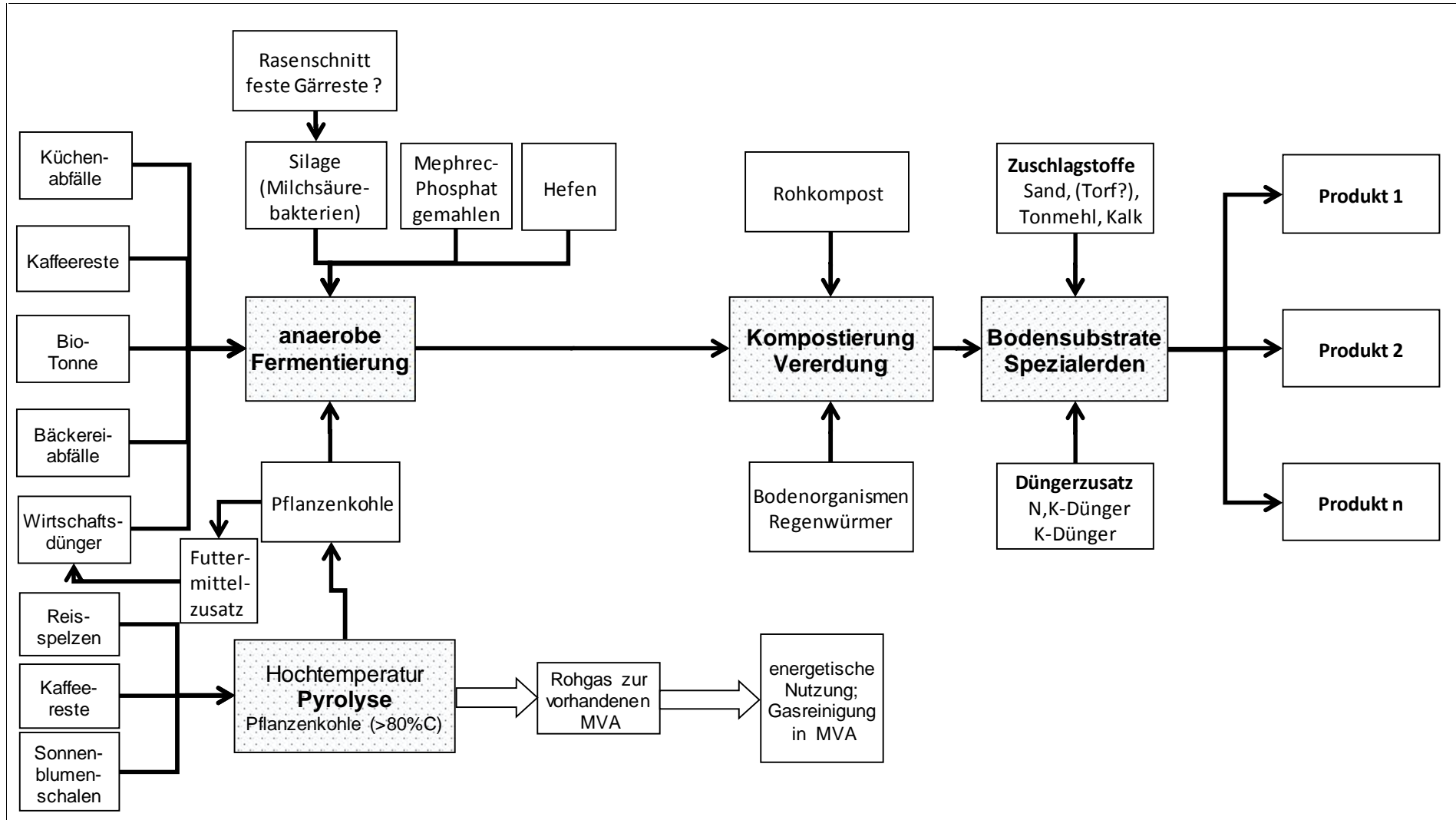
10. Energie- und Massenbilanz des Zyclon-Reaktors

Kohlenstoffbilanz		Energieoutput gesamt		3,93 MW	100,00%	
Kohlenstoff Input		Kohlenstoff Output		Schlacke	0,138 MW	3,50%
aus Klärschlamm	281,0 kg/h	im CO ₂	345,6 kg/h	Eisen	0,017 MW	0,44%
aus Koks	67,4 kg/h	im CO	3,5 kg/h	Fe ₃ O ₄ -Reduktion	0,070 MW	1,78%
aus Kalkstein	5,4 kg/h	im Eisen	2,0 kg/h	P ₂ O ₅ -Reduktion	0,037 MW	0,94%
aus Red.-Mittel	0,0 kg/h	im Staub	2,8 kg/h	Zwischensumme	0,262 MW	6,66%
gesamt	353,8 kg/h	gesamt	353,8 kg/h	KS-Trocknung	1,081 MW	27,49%
fossiler Kohlenstoff	72,8 kg/h			Abgas fühlbar	0,531 MW	13,50%
fossiler C für Roheisen	-24,0 kg/h			Abgas latent	0,064 MW	1,64%
Nettoverbrauch	48,8 kg/h			Zwischensumme	1,939 MW	49,29%
		CO ₂		Kühlleistung Reaktor	1,9947 MW	50,71%
				Kühlwassermenge Mantel+Düsen	85,8 m³/h	
				Vorlauf	70°C	
				Rücklauf	90°C	

Metallurgisches Phosphatrecycling aus Klärschlamm

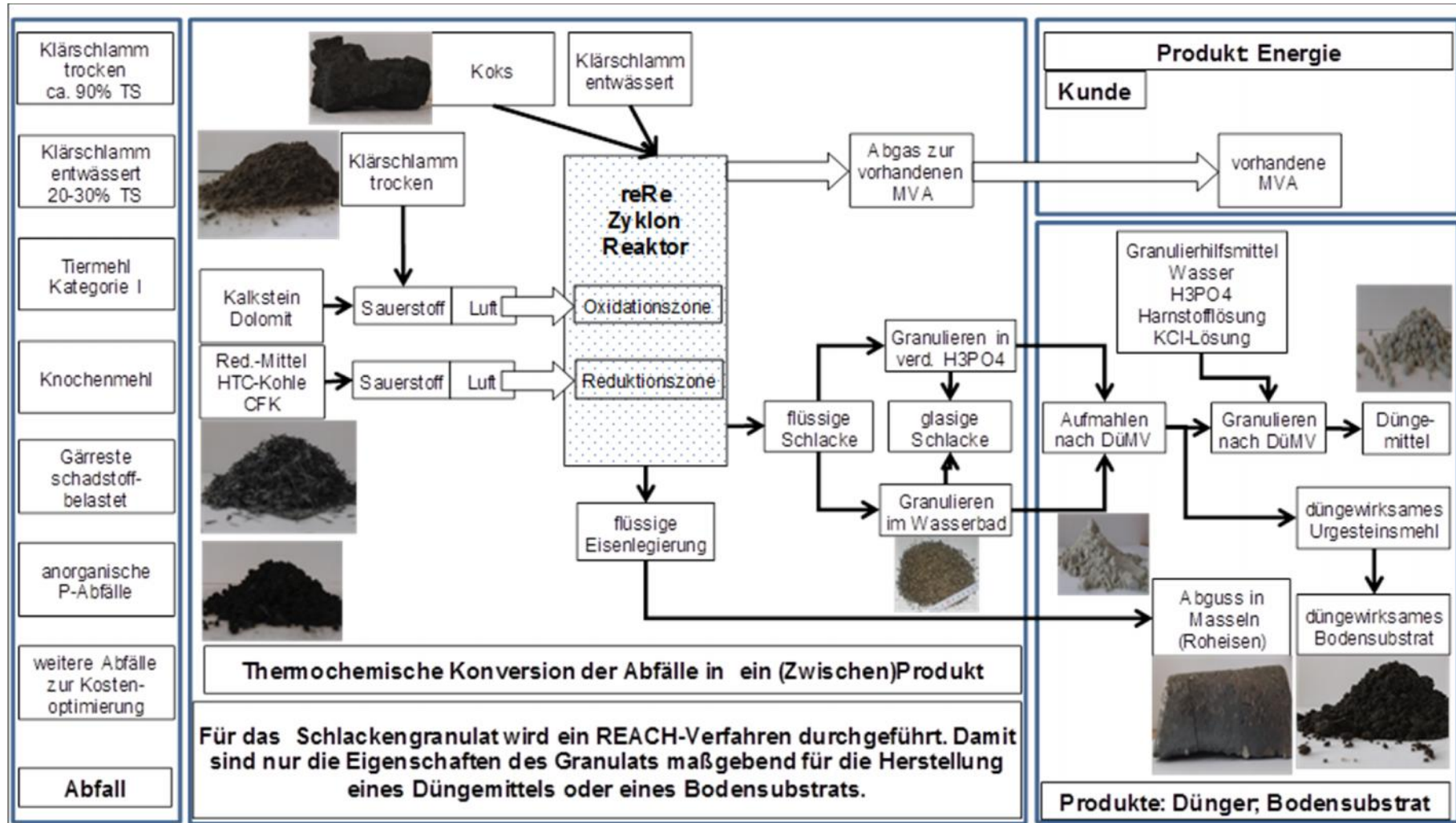


11. Wie kann der fossile C-Verbrauch des metallurgischen Phosphatrecyclings kompensiert werden



Metallurgisches Phosphatrecycling aus Klärschlamm

12. Mit dem Zyklon-Reaktor vom Abfall zum marktfähigen Produkt





Abfallart/Jahresleistung		mittlere Abfallparameter		Anlagenleistung	35.000 t/a
Klärschlamm N 92% TS	19.022 t/a	mittlere Feuchte	39,32%	Abfalldurchsatz OS	11,13t/h
Klärschlamm N 25% TS	70.000 t/a			Abfalldurchsatz TS	4,38t/h
Abfall TS gesamt	35.000 t/a			Betriebszeit/a	8000 h/a
Produkte		Schlackegranulat	10.915 t/a	Eisenlegierung	1.986 t/a
		P2O5-Gehalt	27,13%	Prozessgas trocken	13643 Nm³/h
Kostenposition	Anteil				
Betriebsmittel Reaktor	27,5%	jährliche Kosten	Kosten je t Abfall	Verbrauch je t Abfall	Preis
Koks trocken	21,8%	1.181.250 €/a	33,75 €/t	75 ,00 kg/t	450 €/t
Sauerstoff	4,3%	232.528 €/a	6,64 €/t	57 ,77 kg/t	115 €/t
Kalkstein	0,8%	45.150 €/a	1,29 €/t	43 ,00 kg/t	30 €/t
Feuerfest-Material	0,6%	35.000 €/a	1,00 €/t	1 ,00 kg/t	1000 €/t
Betriebsmittel Gasreinigung	3,0%	jährliche Kosten	Kosten je t Abfall	Verbrauch je t Abfall	Preis
Ammoniakwasser 25%	0,50%	27.073 €/a	0,77 €/t	2 ,21 kg/t	350 €/t
Kalkhydrat,	2,44%	132.070 €/a	3,77 €/t	29 ,48 kg/t	128 €/t
Aktivkoks HOK	0,10%	5.670 €/a	0,16 €/t	0 ,36 kg/t	450 €/t
Reststoffe	5,2%	jährliche Kosten	Kosten je t Abfall	Anfall je t Abfall	Preis
Reststoffe aus Gasreinigung	5,2%	281.652 €/a	8,05 €/t	67 ,06 kg/t	120 €/t
Energiebedarf	4,1%	jährliche Kosten	Kosten je t Abfall	je t Abfall	Preis
Elektroenergiebedarf reRe	4,1%	220.500 €/a	6,30 €/t	90,00 kWh/t	70 €/MWh
Wartung	9,4%	jährliche Kosten	Kosten je t Abfall	Bezugsgröße	Prozentsatz
Anlage	8,9%	484.168 €/a	13,83 €/t	12.104.199 €	4,00%
Bau/Nebenanlagen	0,4%	24.208 €/a	0,69 €/t	2.420.840 €	1,0%
Personalkosten	13,9%	jährliche Kosten	Kosten je t Abfall	Kosten/MA im a	Mitarbeiter
Personal	13,3%	720.000 €/a	20,57 €/t	72.000 €/a	10,0
Verwaltung	0,7%	36.000 €/a	1,03 €/t	72.000 €/a	0,5
Sonstige Kosten	3,3%	jährliche Kosten	Kosten je t Abfall	Bezugsgröße	Prozentsatz
Versicherungen/Abgaben	3,3%	181.563 €/a	5,19 €/t	12.104.199 €	1,5%
Aufbereitung	5,2%	jährliche Kosten	Kosten je t Abfall		
Betriebskosten Aufbereitung	5,2%	280.000 €/a	8,00 €/t		
Betriebskosten gesamt	71,7%	3.886.833 €/a	111,05 €/t		
Investitionen			Invest in €/Jato TS	Laufzeit	Prozentsatz
Investitionskosten gesamt		17.306.237 €	494,46 €/t		
Kapitalkosten		jährliche Kosten	Kosten je t KS TS		Zinssatz
(ermittelt als Annuität)	28,3%	1.536.146 €/a	43,89 €/t	180 Monate	4,00%
Gesamtkosten Zyklon-Reaktor	100,0%	5.422.979 €/a	154,94 €/t		
Gesamtkosten Trocknung		2.275.000 €/a	130,00 €/t		
Gesamtkosten		7.697.979 €/a	219,94 €/t		
Erlöse aus Klärschlamm		jährliche Erlöse	Erlöse je t TS		
entwässerter Klärschlamm	100,0%	7.700.000 €/a	220 €/t		
Erlöse Abfallannahme gesamt	100,0%	7.700.000 €/a			
Erlöse aus Produktverkauf		jährliche Erlöse	Erlöse je t Abfall	spez. Erlös	je t Abfall
granulierte Schlacke	0,0%	0 €/a	0,00 €/t	0,00 €/t	311 ,85 kg/t
Schlacke bezogen auf P ₂ O ₅	0,0%	0 €/a	0,00 €/t	0,00 €/t P2O5	84 ,60 kg/t
Feuerungsleistung	0,0%	0 €/a	0,00 €/t	0,00 €/MWh	
Eisenlegierung (FeP)	0,0%	0 €/a	0,00 €/t	0,00 €/t	56 ,75 kg/t
Erlöse Produktverkauf gesamt	0,0%	0 €/a	0,00 €/t		0,00 €/t TS
Erlöse gesamt	100,0%	7.700.000 €/a			220,00 €/t TS

Metallurgisches Phosphatrecycling aus Klärschlamm

13. Was kostet Phosphat-Recycling mit dem Zyklon-Reaktor

Entsorgungskosten für entwässerten Klärschlamm von **60 €/t.** entsprechen **ca. 0,10 €/m³** Abwasser oder **ca. 5%** der Abwassergebühren.

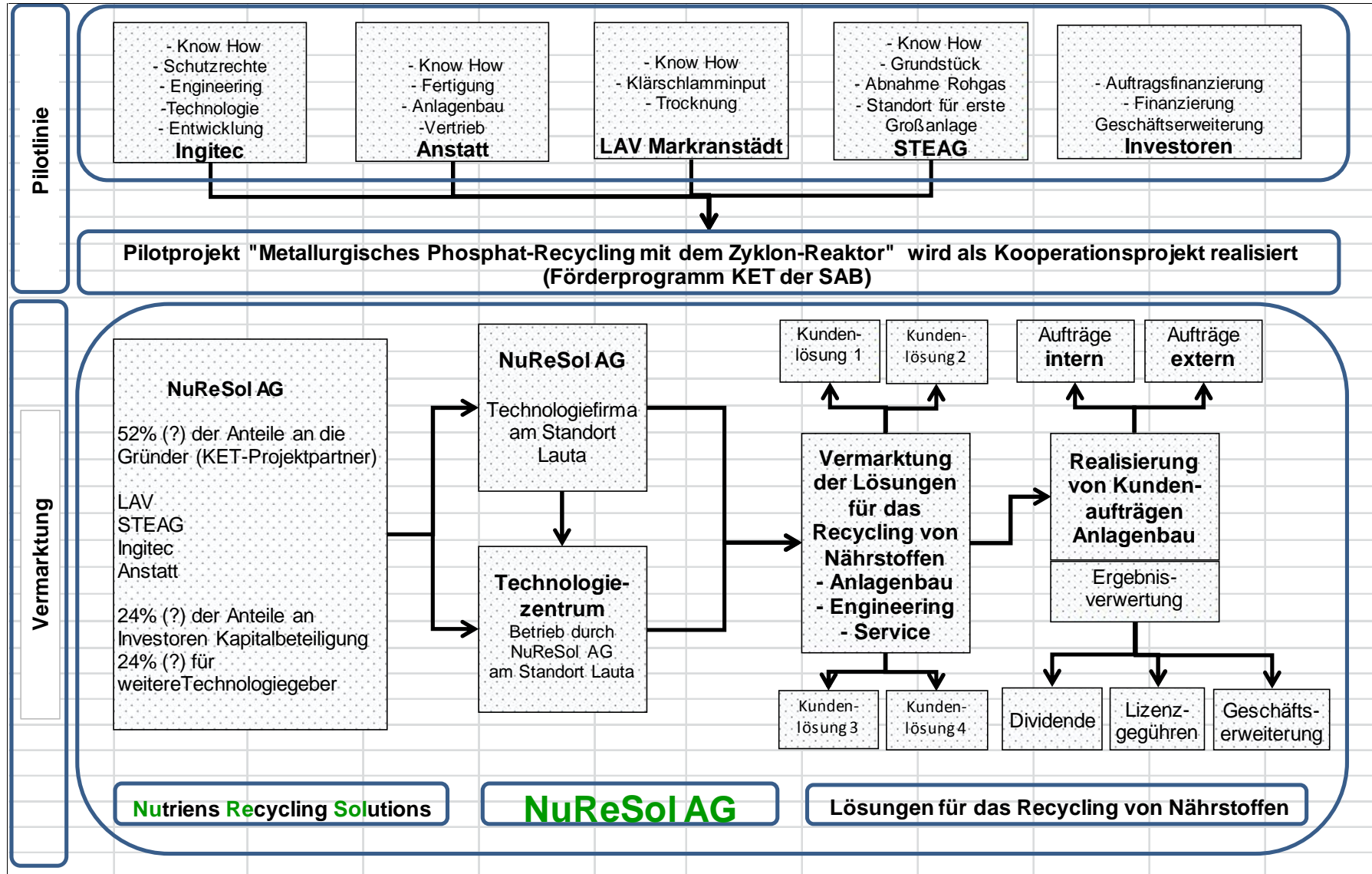
Kalkulation der Entsorgungsgebühren für entwässerten Klärschlamm 25% TS bzw. getrockneten Klärschlamm 92% TS

	Anteile	€/ t TS	TS	KS-Einsatz
getrockneter Klärschlamm	92,00% TS	50,0%	17.500 t TS/a	19.022 t/a mit 92%TS
entwässerter Klärschlamm	25,00% TS	50,0%	220,00 €/t	70.000 t/a mit 25%TS
Annahme entwässertes Klärschlamm		Kosten Trocknung		
55,00 €/t 25% TS	220,00 €/t TS	7.700.000 €/a	130,00 €/t TS	2.275.000 €/a

Metallurgische Phosphatgewinnung aus Klärschlamm



14. Ein Geschäftsmodell zur Phosphatgewinnung mit dem Zyklon-Reaktor



15. Zusammenfassung

- Das Metallurgische Recycling als ältestes Recycling der Welt bietet die Möglichkeit Abfallstoffgemische in eine Schlacken- eine Metall- und eine Gasphase zu trennen.
- Vorbild für das metallurgische Recycling von Phosphat ist das Thomasmehl – die Schlacke der Thomasstahlherstellung.
- Alle Metallurgische Verfahren befinden sich noch im Entwicklungsstadium.
- Um aus Abfall (Klärschlamm) ein markfähiges Produkt zu erzeugen ist neben einem effektiven Verfahren (z.B. Zyklon-Reaktor) ein komplexes Anlagen- und Vermarktungskonzept unter Berücksichtigung der gesetzlichen Rahmenbedingungen erforderlich.
- Die Registrierung des Schlackengranulats als neues Produkt nach der REACH-Verordnung eröffnet die Möglichkeit neben kommunalem Klärschlamm weitere P-haltige Abfälle zu verwerten. Dadurch gelingt der Übergang vom Phosphatrecycling zur Phosphatgewinnung.
- Eine künftige Möglichkeit zur Realisierung der CO₂-Neutralität des Verfahrens bietet sich durch die Vermarktung der gemahlene Schlacke als Bestandteil eines düngewirksamen Bodensubstrats nach dem Terra-Preta-Prinzip.

Metallurgische Phosphatgewinnung aus Klärschlamm



17

Ingitec Engineering GmbH



Metallurgische Phosphatgewinnung
aus Abfall (Klärschlamm) eine
Schlüsseltechnologie ?

Danke für Ihre Aufmerksamkeit