

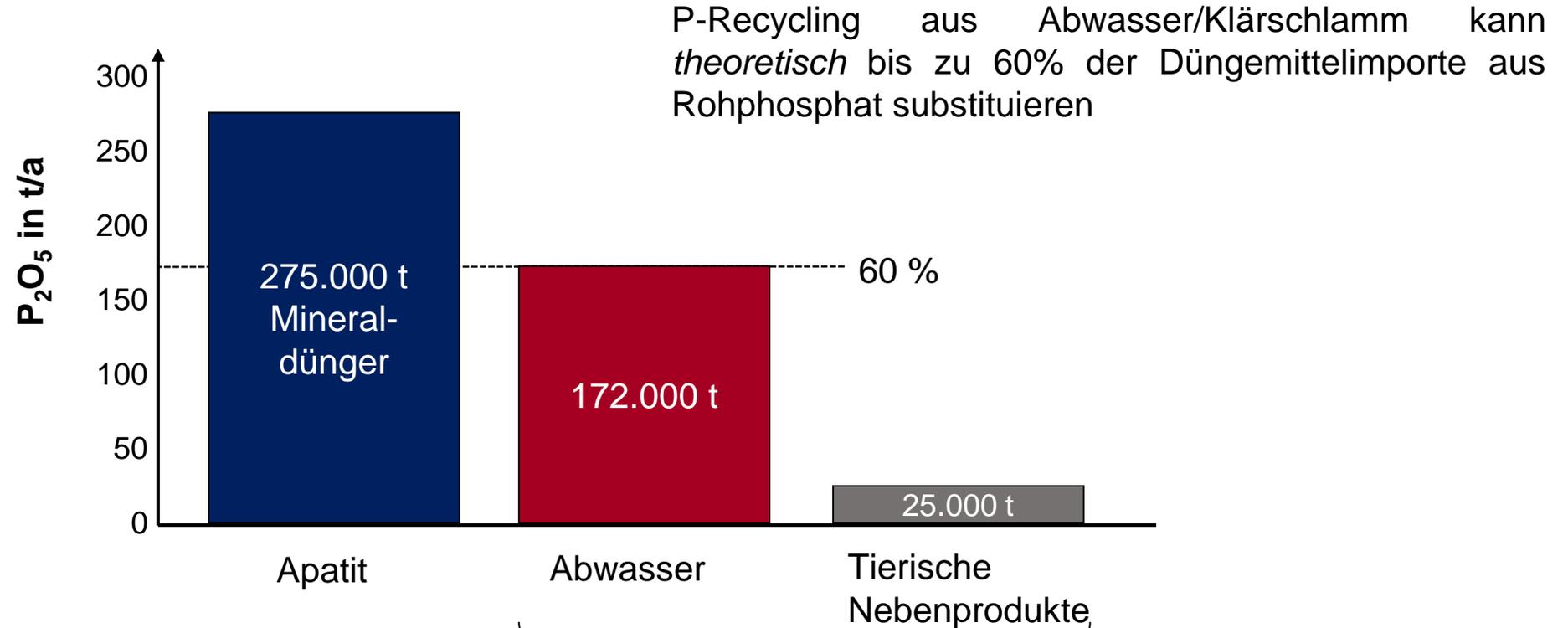
# Phosphatrückgewinnung – neue Perspektiven



Martin Bertau

# Phosphatrecycling – warum eigentlich?

## Sekundärphosphat in Deutschland



Wesentliche Stoffströme, bei denen Phosphat dem Stoffkreislauf verlorenght

## Phosphatrecycling – warum eigentlich?

---

- P-Recycling darf kein Selbstzweck sein
- Lehre aus Energiewende: Es gilt das Primat der Wirtschaftlichkeit!

# Phosphatrecycling – warum eigentlich?

---

- P-Recycling darf kein Selbstzweck sein
- Lehre aus Energiewende: Es gilt das Primat der Wirtschaftlichkeit!

## *Motivation #1*

### **Schwermetallgehalte im Dünger**

- Lagerstättenabhängig
- U und Cd problematisch:  
~45...120 g·ha<sup>-1</sup>·a<sup>-1</sup>

# Phosphatrecycling – warum eigentlich?

---

- P-Recycling darf kein Selbstzweck sein
- Lehre aus Energiewende: Es gilt das Primat der Wirtschaftlichkeit!

*Motivation #1*

**Schwe** *Motivation #2*

- Lag **Sicherung der Rohstoffbasis**
- U u • Mäßig gesicherte Versorgungslage
- ~45 • Geopolitische Unsicherheiten

# Phosphatrecycling – warum eigentlich?

- P-Recycling darf kein Selbstzweck sein
- Lehre aus Energiewende: Es gilt das Primat der Wirtschaftlichkeit!

*Motivation #1*

**Schwe** *Motivation #2*

- Lag **Sicher**
- U u
- ~45

*Motivation #3*

**Schonung von Deponieraum**

- 300.000 t KSA pro Jahr  
 – 30 - 80 €/t → 9 - 24 Mio €/a
- Verwertungskonzepte für KSA

# Phosphatrecycling – warum eigentlich?

- P-Recycling darf kein Selbstzweck sein
- Lehre aus Energiewende: Es gilt das Primat der Wirtschaftlichkeit!

*Motivation #1*

**Schwe** *Motivation #2*

- Lag **Sicher** *Motivation #3*

- U u • Mä **Schor** *Motivation #4*
- ~45 • Ge • 300

**Gesetzliche Regelungen**

- Klärschlammverordnung (AbfKlärV)
- Reform der DüMV

## Die Qual der Wahl: Welches Produkt?

### Düngemittel

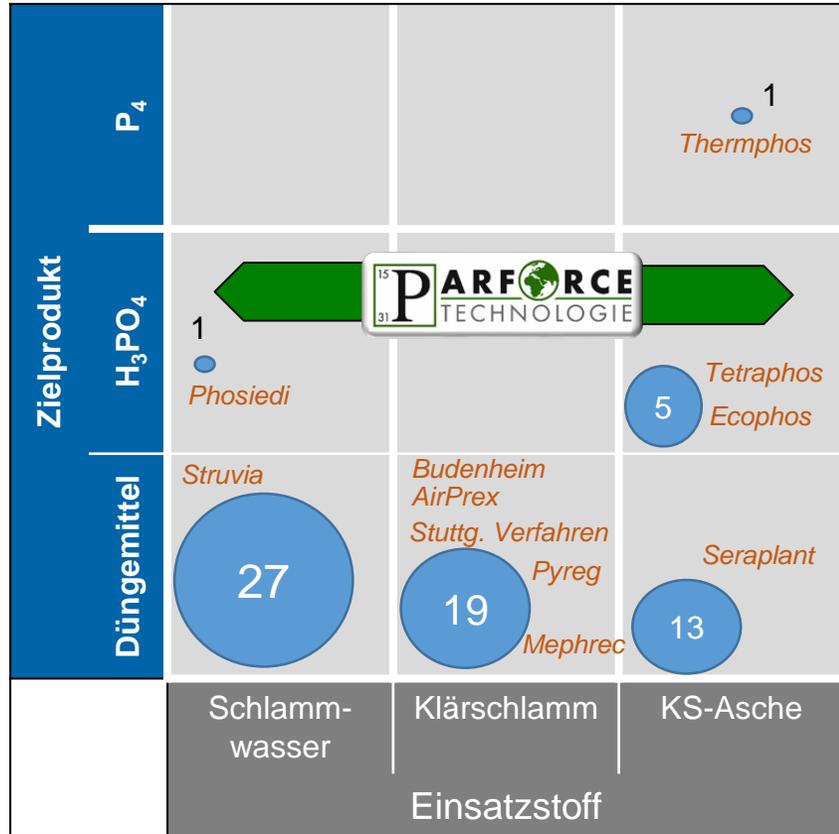
- Keine aufwendige Aschebehandlung
  - Kriterium Pflanzenbioverfügbarkeit:  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (MCP)
  - Entsorgung der anorganischen Matrix über die Landwirtschaft
  - Bedarf an konventioneller Phosphorsäure → Schwermetallproblem
  - Gegenwärtiges Verfahren: RecoPhos
  - Wertgehalt: ~45 €/t KSA (bei 18 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ )
-  **Derzeit kein wirtschaftliches Verfahren für Düngemittel aus KSA am Markt**

## Die Qual der Wahl: Welches Produkt?

### Phosphorsäure

- Aufarbeitung nicht vergleichbar mit Rock Phosphate
    - KSA  $\nrightarrow$  Konzentrat (30...32 %  $P_2O_5$ )
    - Schwermetallproblem
    - Wirtschaftlichkeit der Phosphorsäuregewinnung:
      - KSA  $\rightarrow H_3PO_4$
      - Verwertung des Phosphogipses
      - Verwertung der anorganischen Reststoffe
- } ungelöst!
- Wertgehalt: ~130 €/t KSA (bei 18 %  $P_2O_5$ ) zzgl. Koppelprodukte
- ⚠** Derzeit kein wirtschaftliches Verfahren für  $H_3PO_4$  aus KSA

## Status quo



- 67 Verfahrensansätze
- Fokus auf Dünger und Struvit (MAP)
- Alle Verfahren weisen mindestens ein Defizit auf
- Kein tragfähiger Gesamtprozeß
  - Keine Entlassung aus dem Abfallregime
  - Keine Produktzulassung
  - Keine Zulassung nach DüMV
  - Keine Wirtschaftlichkeit („P-Pfennig“)
  - Keine Standardqualitäten (Spezifikationskonformität)
  - Gestehungskosten höher als Produktwert

Bekannteste Verfahren

x Anzahl Verfahren

# Recyclingpotential von Klärschlammmaschen (KSA)

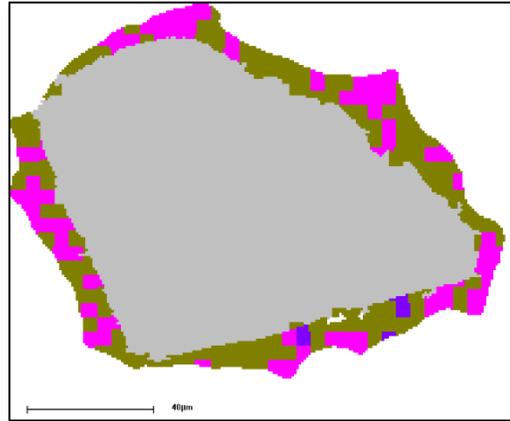
---

## Aschechemie

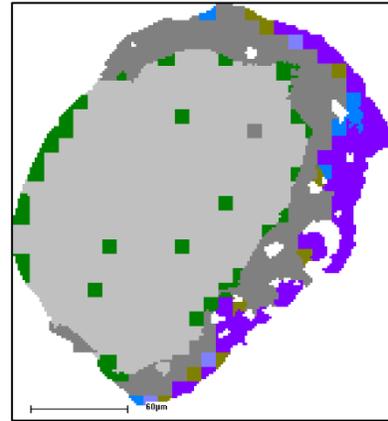
- Mineralik der KSA bislang unbekannt
- Kombinierte Analyse (RFA, XRD, MLA)

## Aschechemie

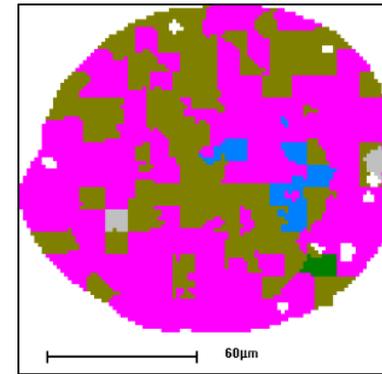
- Mineralphasen-Analyse (MLA)



Quarz/Whitlockit-Partikel

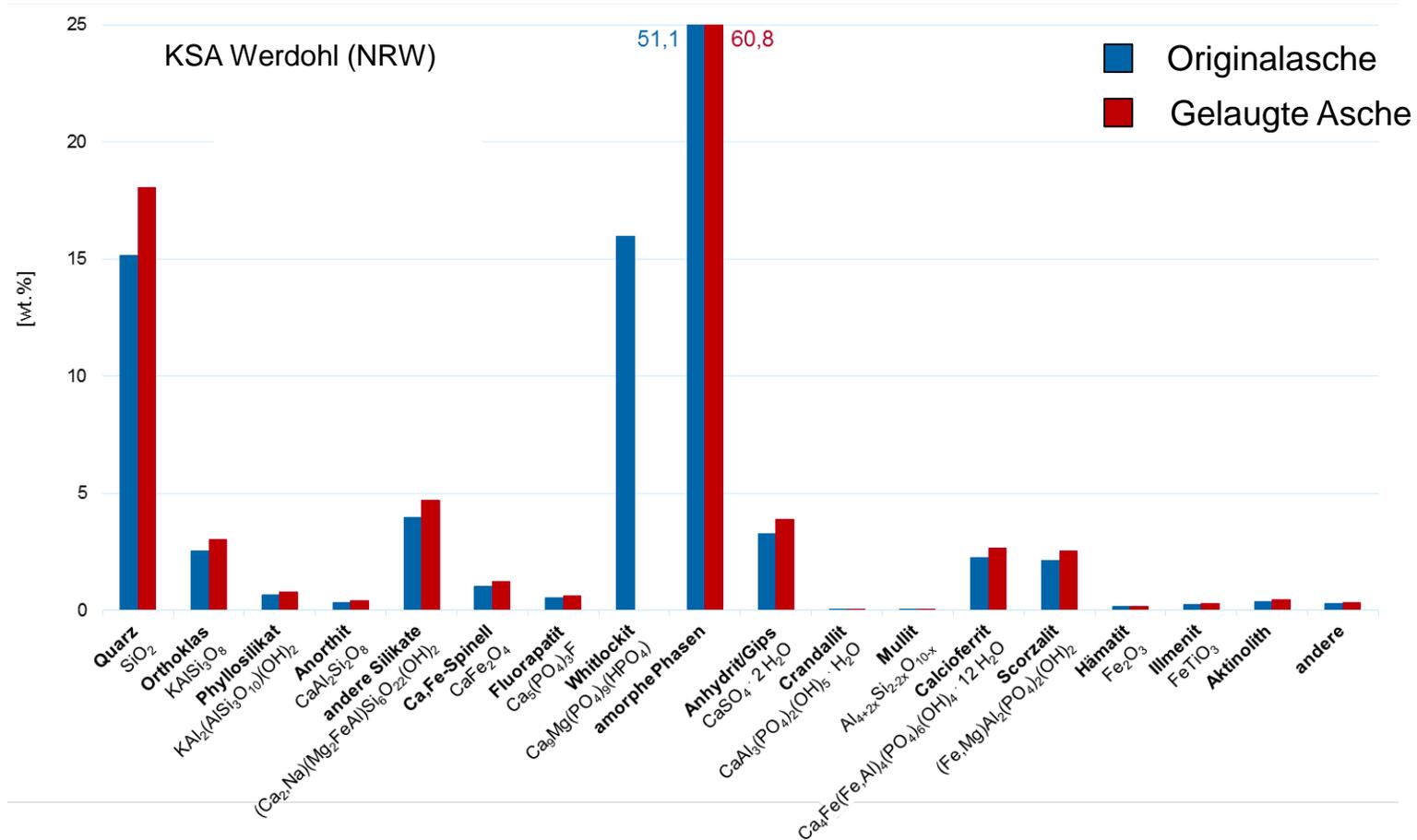


Quarz/Apatit-Partikel



Whitlockitpartikel

## Aschechemie

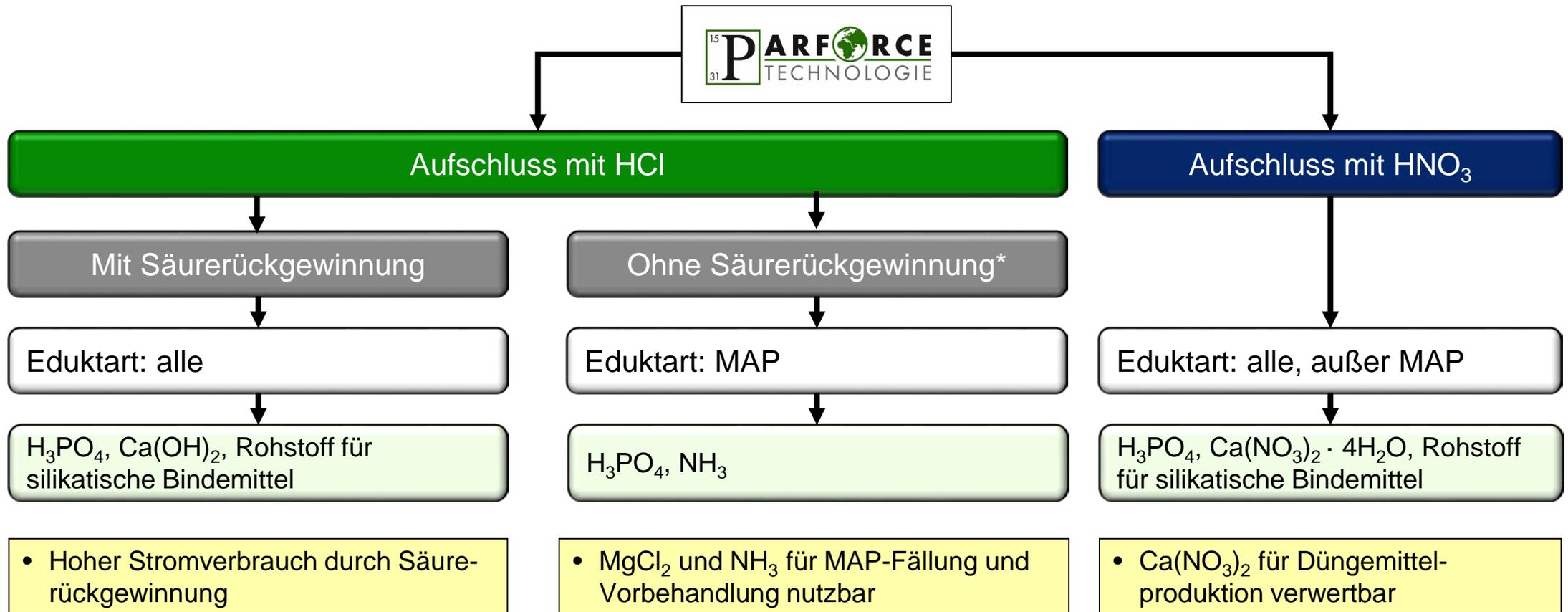


V.G. Greb, A. Guhl, H. Weigand, B. Schulz, M. Bertau, *Min. Eng.* 2016, 99, 30-39.

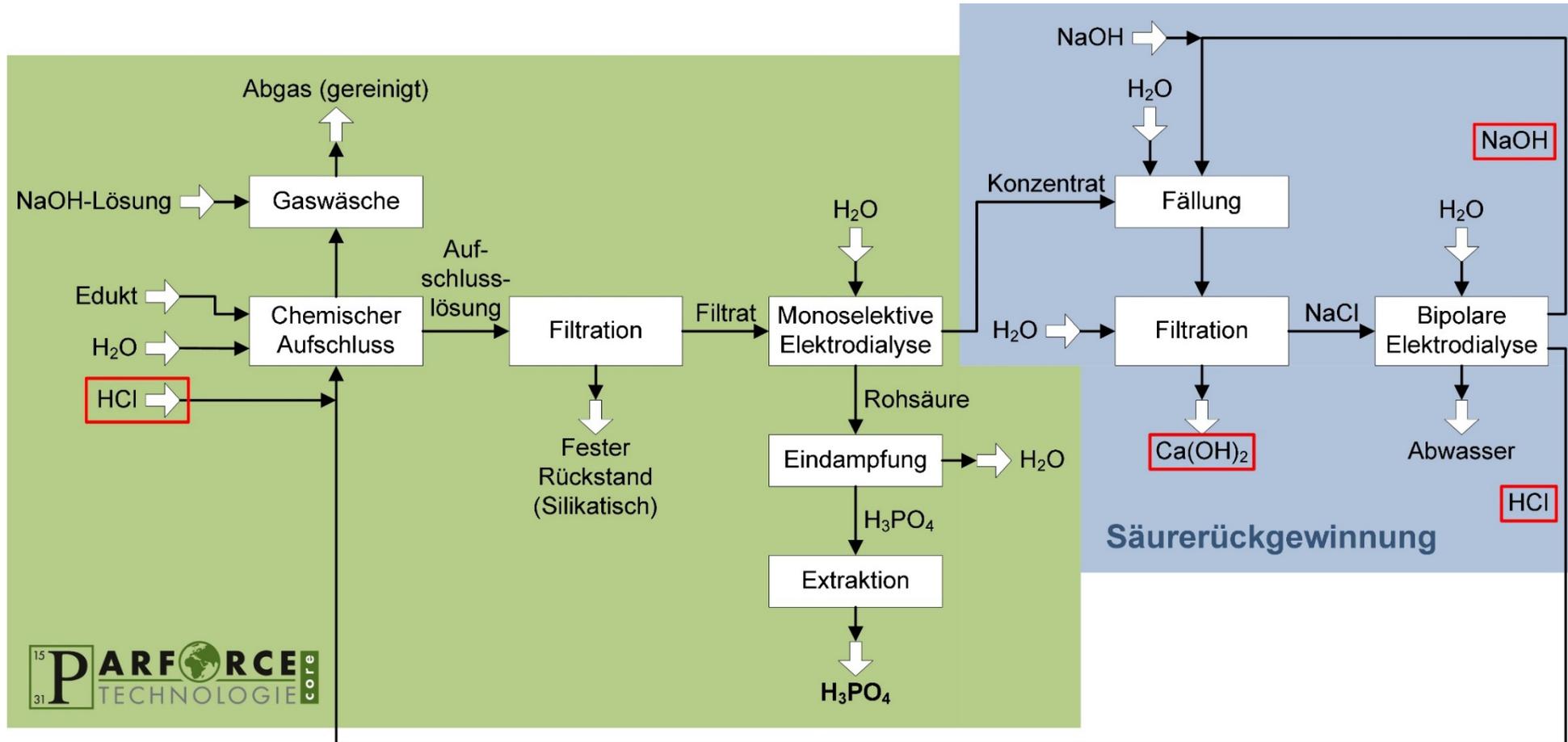
## Aschelaugung

- Unterschiede in der Säurelöslichkeit der einzelnen Mineralphasen
- HCl oder HNO<sub>3</sub> statt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
  - Dadurch keine Gipsproblematik
- Kontinuierliche Laugung
  - Verweilzeit in der Laugungsstrecke ~10 s
- ~80 % Ausbringungsrate für Phosphat
- Im kg-Maßstab realisiert
- Ausgründungsvorhaben an der TU Bergakademie Freiberg

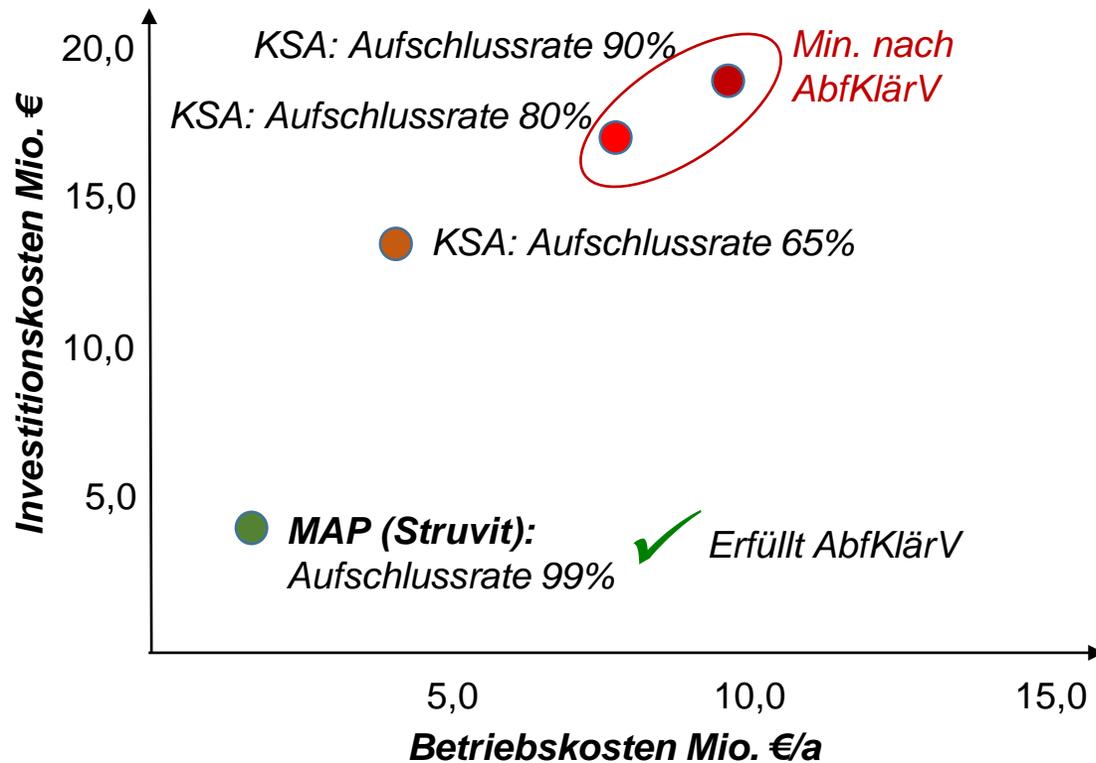
## Verfahrensvariationen von PARFORCE durch unterschiedliche Aufschlußsäuren



## Wie funktioniert PARFORCE?



## Aufbereitung von Klärschlammmaschen kostenintensiv



### Rückgewinnungskosten einer untersuchten KSA:

- 13.000 t/a KSA
- 9,3 Gew.-% P (entspr. 21 %  $P_2O_5$ )
  - Investitionskosten: 17,3 ... 18,7 Mio.€\*
  - Betriebskosten: 8,6 ... 9,9 Mio.€/a

### Äquivalente Menge MAP(Struvit):

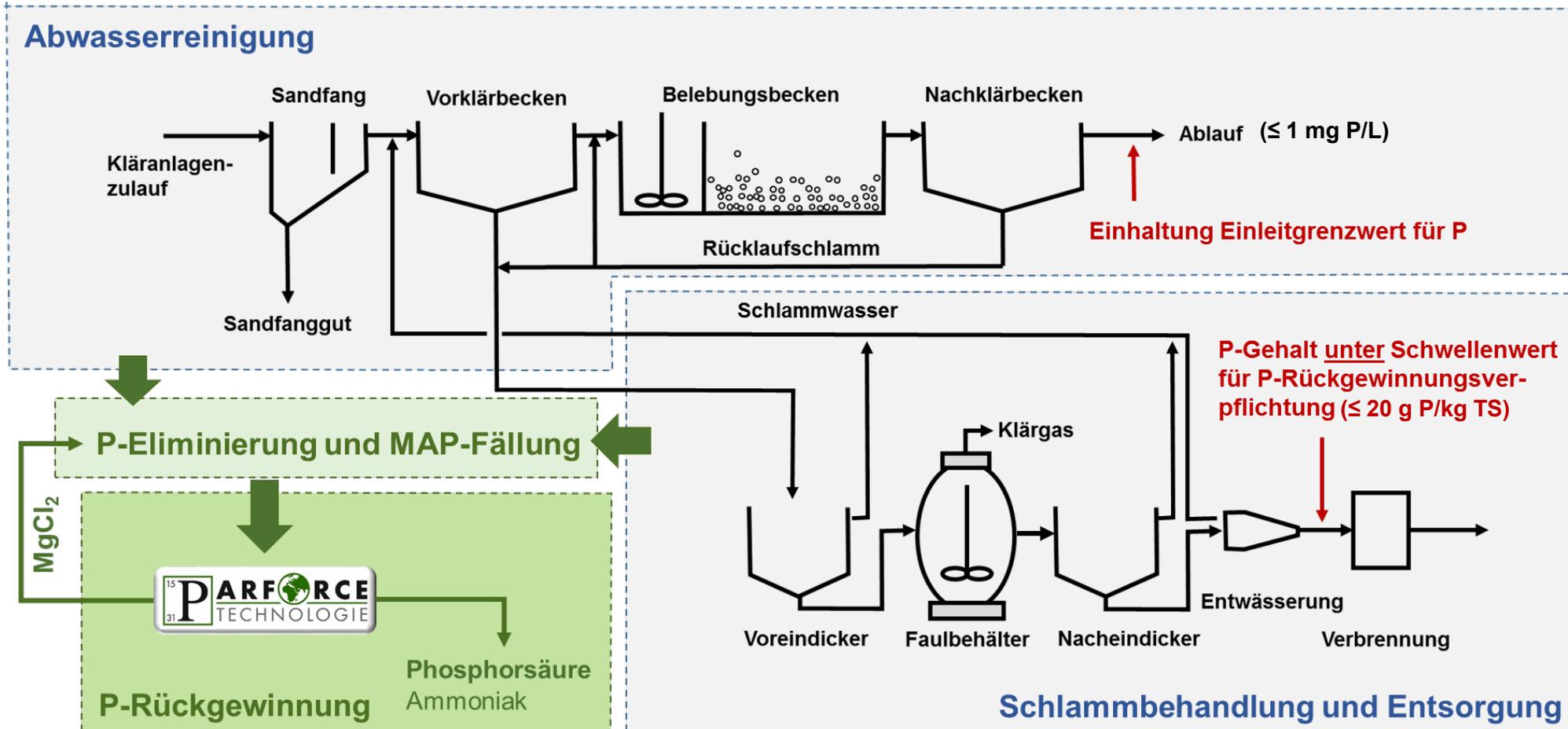
- 7.900 t/a MAP
- 21 Gew.-% P (entspr. 48 %  $P_2O_5$ )
  - Investitionskosten: 4,5 Mio.€\*\*
  - Betriebskosten: 1,1 Mio.€/a

\* Wertespanne für Aufschlußgrade von 80% bis 90%

\*\* ohne Kosten der MAP-Fällung und Abscheidung

# Phosphatrecycling: Das PARFORCE-Verfahren

Erweiterter PARFORCE-Ansatz setzt bei MAP an



→ Biologische P-Eliminierung liefert Potential für wirtschaftliches P-Recycling

# Aufbereitungskosten für KSA und MAP mit HCl, HNO<sub>3</sub>

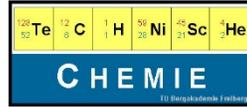
**Beispiel: 13.000 t/a KSA mit 9,3% P bzw. 7.900 t MAP mit 21% P**

- Nettokosten je Tonne KSA:

Aufschlussgrad P	65 %	80 %	90 %	Verbrennung	Summe	Kosten pro Einw. im Jahr	Bundesregierung
HCl	55 €	340 €	420 €	500 €	920 €	8,62 €	≥ 4,30 €
HNO <sub>3</sub>	-55 €	175 €	210 €		710 €	6,65 €	
MAP	-130 € (99 % Aufschlußgrad P)			./.	-130 €	./.	

- Fazit: Die von der Politik angenommenen Kosten sind zu niedrig angesetzt
  - Bereits die Klärschlammverbrennung kostet 4,68 €/t KSA

- Wachsende Schwermetallgehalte im Rohphosphat stellen ein Problem dar
- Gesucht sind schwermetallärmere Alternativen → P-Recycling
- Herausforderung:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als universelle P-Chemikalie
- Wirtschaftlichkeit ergibt sich aus:
  - Dezentrale Aufarbeitung
  - Geringer Chemikalienverbrauch
  - Ganzheitliche Verwertung
  - Keine Deponierungskosten
- Belastbares Gesamtkonzept wird benötigt



Dr. Peter Fröhlich

Dr. Carsten Pätzold

Valentin G. Greb

Andrea C. Guhl

Gunther Martin



Dr. Peter Fröhlich

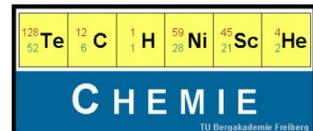
Jürgen Eschment

Gunther Martin

Reinhard Lohmeier



Prof. Dr. Harald Weigand



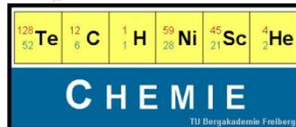


### Mentor:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Martin Bertau

- Fachliche und wissenschaftliche Begleitung
- Bindeglied zum BMWi

*Damit die Chemie stimmt.*



### Projektleitung:

Dr. rer. nat. Peter Fröhlich

- Gesamtkoordinierung
- Genehmigungen



### Anlagenprojektierung:

Dipl.-Ing. Reinhard Lohmeier

- Auslegung Komponenten und Verschaltung
- Investitionsplanung



### Verfahrenstechnik:

Dipl.-Chem. Gunther Martin

- Prozess-/Verfahrensdesign
- Analytik



### Betriebswirtschaft:

Dipl.-Kfm. Jürgen Eschment

- Geschäftsmodell
- Businessplan