

Klärschlamm-Monoverbrennung mit integriertem Phosphor-Recycling

Klaus Scheidig, Falko Lehrmann, Joachim Mallon und Michael Schaaf

1.	P-Recycling nach dem Mephrec-Verfahren	1040
1.1.	Sauerstoff-Schmelzvergasung von Klärschlamm.....	1040
1.2.	Schmelzvergasung von Monoverbrennungs-Asche im Mephrec-Reaktor.....	1042
2.	Düngemittelrechtliche Einstufung des Mephrec-Phosphats.....	1045
3.	Literatur	1046

Steigende Energie- und Rohstoff-Preise zwingen zu hoher Ressourcen-Effizienz in allen Bereichen der Wirtschaft. Hieraus haben sich neue Märkte und Entwicklungsmöglichkeiten für die Recycling-Industrie wie auch für die Forschung eröffnet. Diese Zusammenhänge lassen sich beispielhaft an der Entwicklung neuer Verfahren zur Behandlung von Klärschlämmen und Klärschlamm-Aschen verfolgen. Dabei besteht die Aufgabe, die bisher praktizierte kostenpflichtige *Entsorgung* dieser *Abfallstoffe* durch eine zukunftsfähige Verwertung zu ersetzen.

Mit Heizwerten von 10 bis 12 MJ/kg TS sowie mit bis zu 6 % Phosphor in der Trockensubstanz stellt Klärschlamm eine bedeutsame energetische und stoffliche Ressource dar, die jedoch nur ineffizient genutzt wird. Hauptgrund dafür ist die Tatsache, dass sich bisher die energetische Nutzung (Mono/Mitverbrennung) und die stoffliche Verwertung (Düngung, P-Recycling) gegenseitig weitgehend ausschließen. Das gelegentlich genutzte Argument, dass die bei der Verbrennung entstehenden Aschen bereits auch stofflich genutzt werden, kann nicht als stichhaltig betrachtet werden, da es sich um minderwertige stoffliche Verwertungen handelt, bei denen der P-Gehalt fast vollständig verloren geht. So wurden 2010 in Deutschland insgesamt 308.000 t Monoverbrennungs-Aschen erzeugt, die zu 59 % über- und untertage deponiert wurden, 16 % gingen in die Baustoff-Industrie, 18 % in den Landschaftsbau, und nur 7 % wurden landwirtschaftlich genutzt [1], wobei letzteres nicht unumstritten ist (geringe Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors, Schwermetall-Belastung).

Aschen aus der Monoverbrennung von Klärschlamm enthalten bis zu 23 % P_2O_5 und liegen damit im Bereich natürlicher Phosphat-Erze. Es liegt deshalb nahe, ihren P-Gehalt mit den aus der Aufbereitung dieser Erze bekannten Techniken zu erschließen, d.h. durch einen Säure-Aufschluss, wobei sowohl Schwefel- als auch Phosphor-Säure eingesetzt werden [2-5]. Neben diesen nass-chemischen Verfahren zum P-Recycling sind vor allem thermo-chemische oder metallurgische Verfahren zur Asche-Aufbereitung bekannt. Hierzu gehören:

- Die thermochemische Aufbereitung durch chlorierende Röstung der pelletierten Asche im Drehrohr-Ofen bei AshDec/SUSAN [5]
- Die elektrothermische Asche-Aufbereitung im Elektro-Niederschacht-Ofen bei Thermphos Vlissingen [6]
- Die elektrothermische Asche-Aufbereitung im induktiv erhitzten Koksbed des InduCarb-Reaktors bei RecoPhos SGL [7]
- Die Zumischung von Asche in die schmelzflüssige Schlacke im LD-Stahlwerk nach dem Verfahren des Baustoff-Institutes FEhS Duisburg [8]
- Die Injektion der Asche in das Stahlbad eines Sauerstoff-Konverters nach dem Verfahren des ATZ Sulzbach-Rosenberg [9]
- Die Schmelzvergasung der brikettierten Asche im Mephrec-Reaktor nach dem Verfahren von ingitec Leipzig [10]

Wenn auch zu einigen der aufgeführten Verfahren gegenwärtig keine weiteren Hinweise zur Weiterentwicklung/Anwendung bekannt sind, ist zu erwarten, dass das P-Recycling aus Klärschlamm-Aschen in den kommenden Jahren nach dem einen oder anderen Verfahren produktionstechnisch umgesetzt wird. Von der Monoverbrennung werden deshalb wichtige Impulse zur teilweisen Ablösung der deutschen Phosphat-Importe erhofft [11]. Das setzt dann allerdings voraus, dass sich diese neuen Verfahren nicht nur technisch bewähren, also voll funktionsfähig sind, sondern dass die hierzu eingesetzten Techniken auch genehmigungsfähig, d.h. vor allem umweltverträglich sind. Solche Forderungen sind nicht neu, sie erhalten jedoch besonderes Gewicht durch den Anspruch, gleichzeitig auch wirtschaftlich zu sein. Mit Machbarkeits-Studien zur Anwendung der Schmelzvergasung nach dem Mephrec-Verfahren in einer großen deutschen Monoverbrennungs-Anlage [12] konnte nachgewiesen werden, dass sich dieser Anspruch erfüllen lässt, wenn das P-Recycling in den Prozess der Monoverbrennung integriert wird.

1. P-Recycling nach dem Mephrec-Verfahren

1.1. Sauerstoff-Schmelzvergasung von Klärschlamm

Das von der ingitec GmbH, Leipzig, entwickelte Verfahren eignet sich für feste, staubförmige oder pastöse P-haltige Abfälle. Es setzt voraus, dass die Einsatzstoffe brikettiert werden, um die Gasdurchlässigkeit der Schüttsäule bei der Schacht-Schmelzvergasung im Mephrec-Reaktor zu gewährleisten. Die hierzu erforderlichen Brikettiertechnologien für mechanisch entwässerten (mind. 20 % TS) sowie für trockenen Klärschlamm (85 % TS) sind bekannt.

Durch die Sauerstoff-Schmelzvergasung der Einsatzstoffe entstehen gleichzeitig:

- eine phosphathaltige Schlacke,
- eine Metalllegierung (in geringer Menge) und
- ein Brenngas, das sich nach Reinigung auf Synthesegasqualität zur Stromerzeugung eignet.

P-Recycling und Energie-Gewinnung aus Klärschlamm können somit in einem einzigen Verfahrensschritt realisiert werden, was die Voraussetzung für die Wirtschaftlichkeit des Recycling-Verfahrens darstellt. Die Stromerzeugung für den Eigenbedarf bildet dabei einen wichtigen Posten der GuV-Rechnung (Bilder 1 und 2, [10, 13]). Das neue

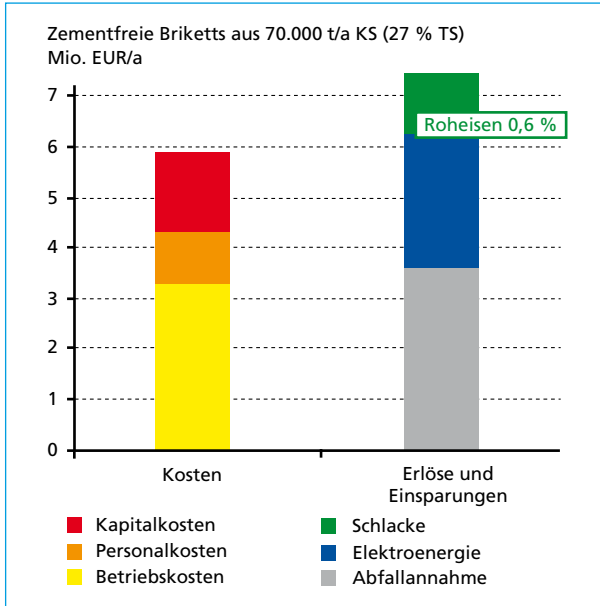


Bild 1:

Erwartete Kosten- und Erlös-Strukturen bei der Schmelzvergasung von Klärschlamm-Briketts im Klärwerk 1 der Stadt Nürnberg

Quelle: Scheidig, K.; Mallon, J.; Schaaf, M.: Klärschlammverwertung nach dem Mephrec®-Verfahren. Vortrag. 7. Klärschlammstage der DWA. Fulda, März 2011; Zukunftsfähige Klärschlamm-Verwertung. KA – Korrespondenz Abwasser, Abfall 57 (2010) Nr. 9, S. 902-915

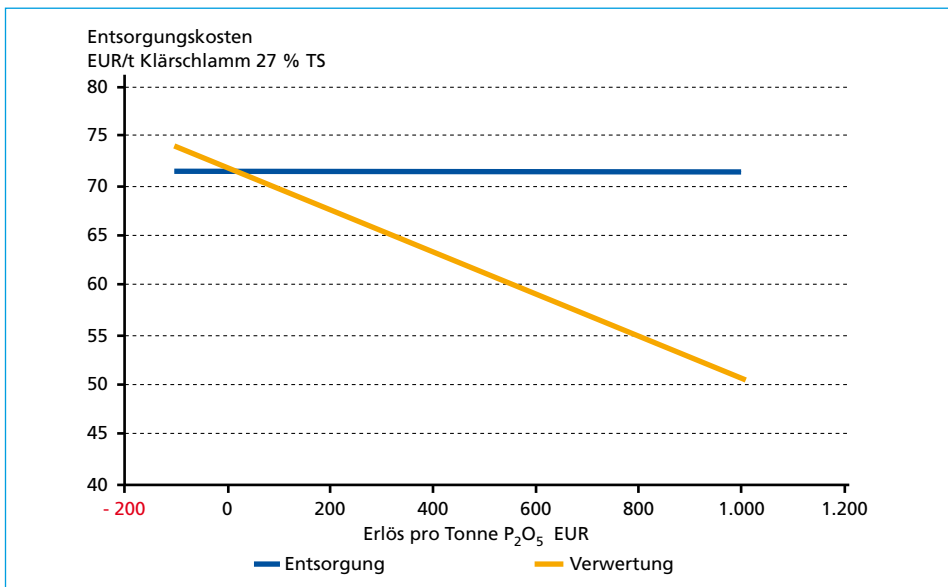


Bild 2: Erwartete Kostensenkung durch P-Recycling im Klärwerk Nürnberg

Quelle: Hagspiel, B.: Klärschlammmanagement und Phosphorrecycling in der Metropolregion Nürnberg. Vortrag. IFAT ENTSORGA München, Forum P-Recycling, Halle A5, 08. Mai 2012

Verfahren setzt den Einsatz von metallurgischem Koks voraus, der die zum Schmelzen erforderliche Wärme liefert und zugleich für eine reduzierende Atmosphäre im Ofenschacht sorgt. Der Koksverbrauch beträgt etwa 15 %, bezogen auf den mineralischen Inhalt der Briketts.

1.2. Schmelzvergasung von Monoverbrennungs-Asche im Mephrec-Reaktor

Das P-Recycling aus Monoverbrennungs-Asche stellt die zweite Stufe eines Verwertungs-Prozesses dar, bei dem das energetische Potenzial des Klärschlammes bereits in der ersten Stufe, d.h. bei seiner Monoverbrennung, verbraucht wurde. Das bei der Schmelzvergasung der Asche-Briketts entstehende Abgas enthält somit nur noch das aus der Koks-Vergasung entstehende Potenzial und ist deshalb nicht für die Stromerzeugung geeignet. Damit entfällt ein wichtiger Bestandteil der in Bild 1 dargestellten GuV-Rechnung bei der Klärschlamm-Verarbeitung, und es musste nach anderen Lösungen gesucht werden, um einen wirtschaftlichen Betrieb zu sichern. Diese Aufgabe konnte mit der Integration des Recycling-Verfahrens in den Prozess der Monoverbrennung gelöst werden. Dabei wird die Deponierung der Kessel- und E-Filteraschen (Bild 3) ersetzt durch ihre Brikettierung und Weiterleitung der Briketts zum Mephrec-Reaktor (Bild 4). (Ein Brikett-Lager im Nebenschluss gewährleistet die notwendige Sicherheit bei eventuellen Betriebs-Störungen.) Das bei der Schmelzvergasung der Asche-Briketts entstehende Abgas wird ungereinigt auf kürzestem Weg in die Monoverbrennung geleitet. Damit werden auch die fühlbare und die latente Wärme aus dem Vergasungs-Prozess in die Feuerung eingebracht, wobei sich das Abgas-Volumen nur unwesentlich vergrößert, da die Asche-Briketts frei von organischen Bestandteilen sind. Simulations-Rechnungen von ingitec lassen eine Volumen-Zunahme von weniger als 10 % erwarten. Für das Beispiel Innovatherm Lünen wurde eine Zunahme um 5,3 % ermittelt. Die in Tabelle 1 dargestellten Werte verdeutlichen, dass damit die Voraussetzungen für die Abgas-Reinigung der Schmelzvergasung ohne Zusatz-Investitionen gegeben sind. Mit der Integration des Recycling-Verfahrens in den Prozess der Monoverbrennung kann somit die Investition für die Reinigung des Mephrec-Abgases entfallen, so dass eine entscheidende Kosten-Senkungen beim P-Recycling erreicht wird.

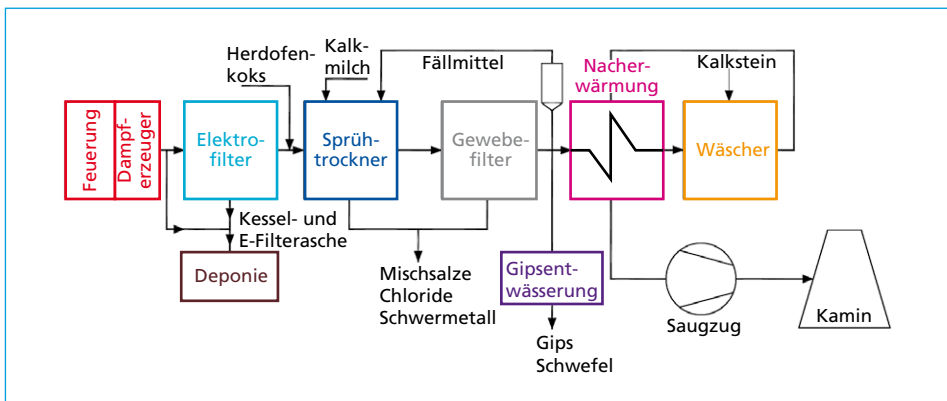


Bild 3: Klärschlamm-Monoverbrennung Innovatherm Lünen; Fließbild der Wirbelschichtenanlage mit Asche-Deponie

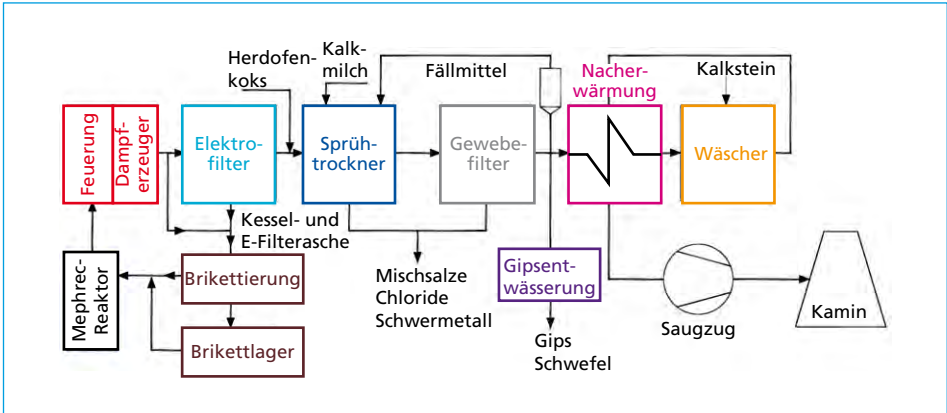


Bild 4: Klärschlamm-Monoverbrennung Innovatherm Lünen; Fließbild der Wirbelschichtanlage mit integriertem Phosphor-Recycling anstelle Asche-Deponie

Anlagenleistung	Einheit Mephrec-Rohgas	ohne Mephrec-Rohgas	mit
Brennstoff-Input	t/h	30	30
Verbrennungs-Luft	Nm ³ /h	70.750	70.750
Sauerstoff-Zusatz	Nm ³ /h	46	46
Zusatz-Brennstoff Öl	kg/h	300	300
Rohgas aus dem Mephrec-Reaktor	Nm ³ /h	0	5.497
Prozessgas nach Wirbelschicht vor Dampfkessel	Nm ³ /h	97.832	103.065
Temperatur	°C	953	961
CO ₂	%	8,87	9,66
N ₂	%	58,46	59,08
H ₂ O	%	29,06	27,94
O ₂	%	3,58	3,26

Tabelle 1:

Verbrennungs-Simulation für die Klärschlamm-Monoverbrennung der Innovatherm Lünen mit und ohne Abgas aus dem Mephrec-Reaktor

Quelle: Mallon, J.; Schaaf, M.: Metallurgisches Phosphorrecycling. Machbarkeits-Studie im Auftrag der Innovatherm GmbH Lünen. Ingitec GmbH, Leipzig, 09. Jan. 2012

Der eigentliche Recycling-Prozess, d.h. die Erzeugung einer Phosphat-Schlacke aus den Asche-Briketts, verläuft analog der bereits beschriebenen Schlackebildung bei der Schmelzvergasung von Klärschlamm-Briketts indem die mineralischen Bestandteile des Einsatz-Materials im Gegenstrom mit den heißen Reaktionsgasen aus der Koks-Verbrennung aufgeheizt werden und schmelzen [10]. Dieser Vorgang entspricht der bekannten Technik des Schlacke-Schmelzens, wie sie zum Beispiel bei der Herstellung von Mineral- oder Steinwolle angewandt wird. Die Schlacke wird in der Düsenenebene überhitzt und fließt schließlich mit einer Temperatur von etwa 1.450 °C kontinuierlich

aus dem Herd ab. Die Trennung von Schlacke und Metall erfolgt entweder über einen Siphon oder durch getrennte Abstiche in unterschiedlicher Höhe aus dem Herd des Reaktors (Bild 5). Der Schlacke-Abfluss erfolgt direkt in ein Wasserbad oder in einen Wasserstrahl, was eine gängige Technologie zur Granulierung von flüssigen Schacht-ofen-Schlacken darstellt. Das mehr oder weniger feinkörnige Granulat wird mittels Kratzerband aus dem Wasser gefördert und zum Abtropfen und Trocknen gelagert.

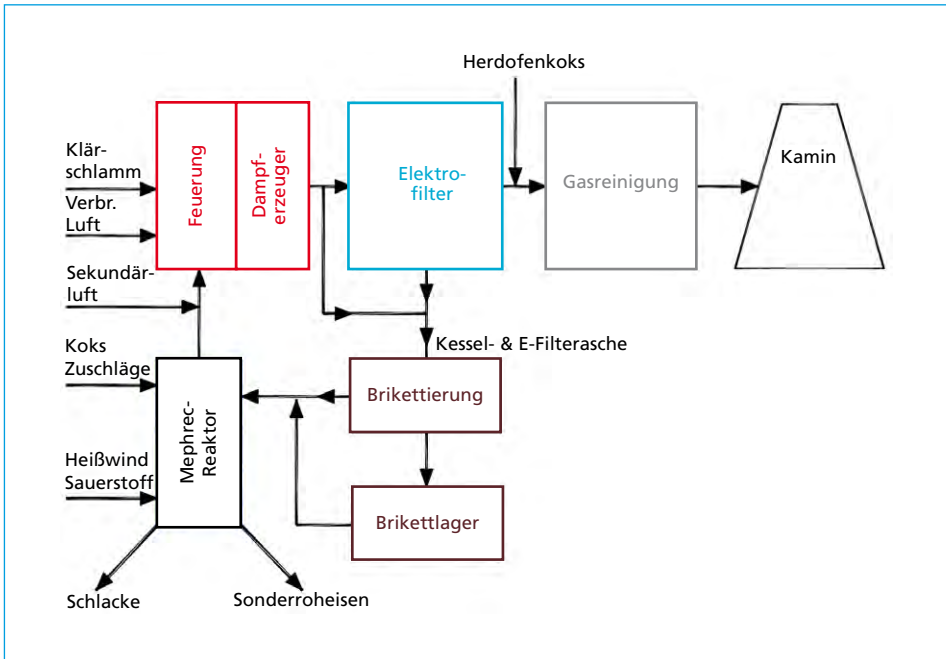


Bild 5: Erzeugung einer Phosphat-Schlacke bei der Klärschlamm-Monoverbrennung

Schwermetalle

Die erzeugten Schlacken zeichnen sich durch minimale Schwermetall-Gehalte aus. Niedrig schmelzende Schwermetalle, wie zum Beispiel Zink, Cadmium oder Quecksilber, verdampfen bereits im Schacht des Reaktors und werden in der Gasreinigung abgeschieden. Höher schmelzende Metalle, wie Kupfer, Chrom oder Nickel, legieren sich in einer als Schwermetall-Senke wirkenden Metallschmelze, die aufgrund der Asche-Zusammensetzung hauptsächlich aus Eisen besteht. Da Phosphor eine hohe Löslichkeit in flüssigem Eisen besitzt, ist die Bildung eines Sonderroheisens mit erhöhtem P-Gehalt zu erwarten, das sich aufgrund seiner höheren Dichte unterhalb der flüssigen Schlacke im Herd des Reaktors sammelt.

Die geringen in der flüssigen Schlacke verbleibenden Metall- oder Metalloxid-Gehalte liegen deutlich unter den gemäß Klärschlammverordnung (AbfKlärV) zulässigen Schwermetallgehalten, wie der Vergleich in Tabelle 2 zeigt. Sie werden bei der Granulierung im Wasserbad eluatsicher in die glasig erstarrte Schlackenmatrix eingebunden.

Die extrem niedrigen Schwermetall-Gehalte gehören zu den Vorteilen, die die erzeugte Schlacke gegenüber dem *Naturprodukt* Klärschlamm wie auch gegenüber der als Düngemittel zugelassenen Monoverbrennungs-Asche besitzt.

Darüber hinaus bilden die auffällig niedrigen Cadmium- und Uran-Gehalte einen deutlichen Qualitätsvorsprung im Vergleich mit den aus importierten Phosphaten erzeugten und im Handel vertriebenen P-Düngern.

Spalte 1	Spalte 4	Spalte 5 für Mephrec- Phosphat zugesichert Mephrec	Spalte 6 (Messwerte)
	AbfKlärV		Mephrec- TLL-Analyse ²
	mg/kg TM ¹	mg/kg TM	mg/kg TM
Pb	120/150	50	< 20
Cd	2,5/3	0,1	0,014
Cr ^(VI)	–	1	< 1,0
Cu	700/850	100	74
Ni	80/100	15	< 15
Hg	1,6/2	0,1	0,0007
Zn	1.500/1.800	200	85
As	–	5	0,59
Tl	–	0,1	0,01
U	–	–	10,3

Tabelle 2:

Zulässige Schwermetallgehalte gemäß Klärschlammverordnung (AbfKlärV) im Vergleich zu Grenzgehalten im Mephrec-Phosphat

¹ für < 5 % P₂O₅ / > 5 % P₂O₅ in der TM

² TLL: Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft

Organische Schadstoffe

Die im Klärschlamm enthaltenen organischen Schadstoffe werden bereits bei der Monoverbrennung weitgehend zerstört. Restgehalte in der Klärschlamm-Asche werden bei der Schmelzvergasung der Asche-Briketts infolge der sehr hohen Temperaturen (bis zu 2.000 °C im Brennfleckbereich der Düsen in der Schmelz- und Überhitzungszone des Reaktors) und der reduzierenden Atmosphäre zerstört. In der Schlacke ist kein organischer Kohlenstoff nachweisbar (TOC < 0,0100 Masse-%).

2. Düngemittelrechtliche Einstufung des Mephrec-Phosphats

Die Schmelzvergasung ist als Herstellungsverfahren für Phosphatdünger in die DüMV 2012, Anlage 2, Tabelle 6, Zeile 6.2.5 aufgenommen worden.

Mephrec-Phosphat aus der Schmelzvergasung von Klärschlamm kann dem Düngemitteltyp *Phosphatdünger aus der Verbrennung von Klärschlamm* zugeordnet werden.

Dies wurde gemäß einer Konformitäts-Bescheinigung der TLL Jena bestätigt [15]. Das Phosphat hat einen Mindestgehalt von 10 % P_2O_5 i.d.TM, bewertet als mineralsäurelösliches Gesamtposphat, davon mindestens 80 % in 2 %iger Zitronensäure lösliches Phosphat.

3. Literatur

- [1] Lehrmann, F.: Klärschlammensorgung in Europa. Tagungsunterlagen 2. VDI-Fachkonferenz. Heidelberg, 16. u. 17. Nov. 2011
- [2] Wiechmann, B. et al.: Klärschlammensorgung in der Bundesrepublik Deutschland. Umweltbundesamt, Bonn 2012
- [3] Pinnekamp, J.; Everding, W.: Schlusspräsentation der durch das BMBF geförderten Vorhaben. Gewässerschutz-Wasser-Abwasser 228, Aachen 2011, ISBN 978-3-938996-34-8
- [4] www.recophos consult gmbh
- [5] Adam, Ch.: Technische Möglichkeiten der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen. VDI Fachkonferenz *Klärschlammbehandlung*. Offenbach, 27./28. Okt. 2010
- [6] Schipper, W.L.; Korving, L.: Full-scale plant test using sewage sludge ash as raw material for phosphorus production. Paper presented at 2009 International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams. Vancouver, British Columbia/Canada. 10.-14. Mai 2009; vergl. auch www.thermaphos.vlissingen
- [7] www.recophos sgl
- [8] Schick, J. et al.: Conclusions from the P-recycling conference in Berlin 2009. JKI-Institute for Crop and Soil Science Braunschweig
- [9] Mocker, M.; Faulstich, M.: Dünger aus Klärschlamm, Schlammaschen und Tiermehl durch Behandlung im Eisenbad. WAR 167: Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm. 75. Darmstädter Seminar 12./13. Nov. 2005; S. 249-263; vergl. Stenzel, F. et al.: Rohstoffeffizienz und Rohstoffinnovationen, Bd. 2. Fraunhofer Verlag Stuttgart 2011, S. 239-257
- [10] Scheidig, K.; Mallon, J.; Schaaf, M.: Klärschlammverwertung nach dem Mephrec®-Verfahren. Vortrag. 7. Klärschlammstage der DWA. Fulda, März 2011; Zukunftsfähige Klärschlamm-Verwertung. KA – Korrespondenz Abwasser, Abfall 57 (2010) Nr. 9, S. 902-915
- [11] Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall : Bewertung von Handlungsoptionen zur nachhaltigen Nutzung sekundärer Phosphorreserven. LAGA-Bericht, 30. Jan. 2012
- [12] Mallon, J.; Schaaf, M.: Metallurgisches Phosphorrecycling. Machbarkeits-Studie im Auftrag der Innovatherm GmbH Lünen. Ingitec GmbH Leipzig, 09. Jan. 2012
- [13] Hagspiel, B.: Klärschlammmanagement und Phosphorrecycling in der Metropolregion Nürnberg. Vortrag. IFAT ENTSORGA München, Forum P-Recycling, Halle A5, 08. Mai 2012
- [14] Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz: Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung – DüMV). Berlin, 30. Juli 2012
- [15] Leiterer, M.; Riedel, R.: Konformitätsbescheinigungen zur düngemittelrechtlichen Bewertung eines phosphathaltigen Düngemittels (hier: Phosphat-Dünger aus der Hochtemperatur Schmelzbehandlung von Klärschlamm nach dem Mephrec®-Verfahren) für das Projekt SUN Nürnberg. Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft, Jena, 22. Juni 2011

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Energie aus Abfall – Band 10

Karl J. Thomé-Kozmiensky, Michael Beckmann.

– Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2013

ISBN 978-3-935317-92-4

ISBN 978-3-935317-92-4 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2013

Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,

Dr.-Ing. Stephanie Thiel, M.Sc. Elisabeth Thomé-Kozmiensky

Erfassung und Layout: Petra Dittmann, Sandra Peters,

Martina Ringgenberg, Ginette Teske, Ulrike Engelmann, LL. M., Ina Böhme

Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe München GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.