

Das REMONDIS TetraPhos®-Verfahren

Andreas Rak

1. Praxisumsetzung493
2. Phosphor und Wirtschaftlichkeit.....493

Das Prinzip des neuen Verfahrens ist, Klärschlammasche in verdünnter Phosphorsäure zu eluieren und die gewonnene Roh-Säure mit einfachen Mitteln so zu reinigen, dass die Rein-Säure einerseits als Aufschluss-Säure *im Kreis* gefahren, andererseits aber auch als hochwertige Phosphorsäure vermarktet werden kann.

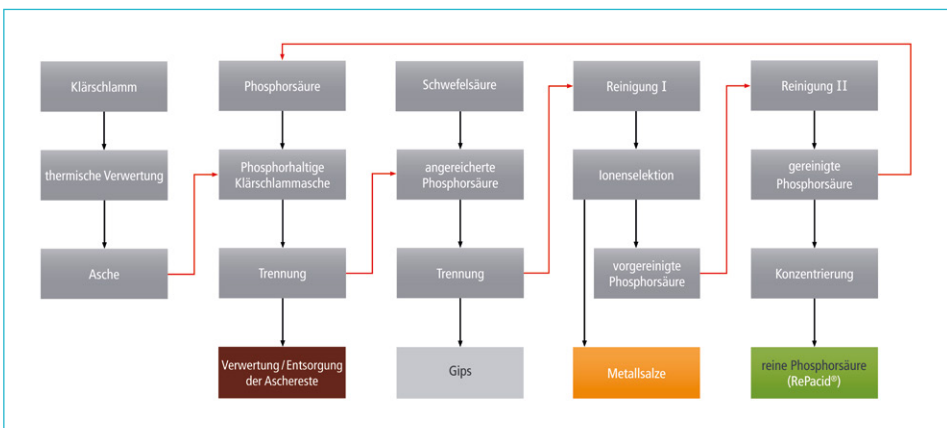


Bild 1: Schematische Darstellung des REMONDIS TetraPhos-Verfahrens

Phase 1:

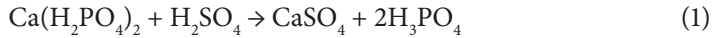
Klärschlamm wird nach der Faulung der weiteren energetischen Nutzung in einer Monoverbrennung zugeführt. In Monoverbrennungsanlagen nach dem Wirbelschichtverfahren findet beim vorherrschenden deutlichen Sauerstoffüberschuss die entscheidende Umkristallisation der Metall-Phosphate in Calcium-Phosphat statt.

Phase 2:

Klärschlammasche wird in einem Reaktor mit verdünnter Phosphorsäure gemischt. Dabei lösen sich die Phosphate bereits innerhalb kurzer Zeit fast vollständig auf. Nach der Elution wird der unlösliche Anteil der Asche (etwa 50 %) abfiltriert. Das Filtrat ist die Roh-Phosphorsäure. Die gewaschenen Aschereste weisen einen Trockenrückstand von > 50 % auf, sind stichfest und werden deponiert, wie auch die unbehandelte Asche zuvor. Die Deponieklasse bleibt dabei unverändert.

Phase 3:

Das aus der Asche gelöste Calcium (10 bis 20 g Ca/l Säure) wird durch stöchiometrische Zugabe von Schwefelsäure aus der Roh-Phosphorsäure präzipitiert. Es kristallisiert Calciumsulfat, das als Gips aus der Phosphorsäure abfiltriert wird. Zusätzlich wird mit den H⁺-Ionen der Schwefelsäure durch Protolyse Phosphorsäure gebildet:



Insofern sind die H⁺-Ionen der Schwefelsäure die eigentliche *Wirksubstanz*, mit der aus dem Phosphat (PO₄³⁻) der Asche Phosphorsäure (H₃PO₄) entsteht. Der gewaschene Gips wird ähnlich wie Gips aus Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA-Gips) als Sekundär-Rohstoff verwertet.

Phase 4:

Mit Hilfe von speziellen, sehr selektiven Ionentauscherharzen werden die restlichen Metalle wie Magnesium, Aluminium und Eisen entfernt. Durch Regeneration der Ionentauscherharze mit Säure (HCl, HNO₃ oder H₂SO₄) entsteht eine Metallsalzlösung, die wieder zur Phosphatfällung in Kläranlagen eingesetzt wird. Hierdurch können bisher eingesetzten Fällsalze eingespart werden. Insofern wird durch das mehrstufige Verfahren nicht nur Phosphat als Phosphorsäure zurückgewonnen, sondern auch Calcium als Gips und Aluminium plus Eisen als Metallsalzlösung.

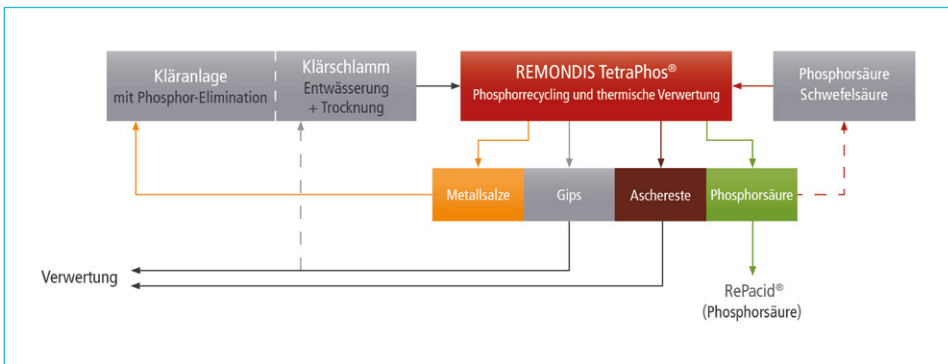


Bild 2: Integration des Phosphat-Recyclings in die kommunale Abwasserreinigung

Phase 5:

In der letzten Phase wird die metallarme Rohphosphorsäure auf RePacid®-Qualität gereinigt und durch Vakuumverdampfung auf z.B. 75 % konzentriert. Die erzeugte Phosphorsäure-Qualität ist erheblich reiner als die MGA (merchant grade acid), die traditionell bisher zur Herstellung von dadurch schwermetallhaltigen Düngemitteln verwendet wird. Ferner bietet das Verfahren die Möglichkeit verschiedene Reinheitsgrade für die jeweiligen Anwendungszwecke darzustellen. Tabelle 1 zeigt eine Analyse der Phosphorsäure im Vergleich zur aus Rock gewonnenen MGA.

Parameter		MGA	RePacid®
Inhaltsstoffe		%	
Phosphorsäure	H ₃ PO ₄	75	75
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	1,9 – 5,5	0,5 – 1
Aluminium	Al	0,2 – 0,4	0,1 – 1,0
Eisen	Fe	0,1 – 0,3	0,1 – 1,0
Calcium	Ca	0,01 – 0,1	< 0,05
Magnesium	Mg	0,2 – 0,25	< 0,05
Schwermetalle		ppm	
Arsen	As	< 1	< 1
Cadmium	Cd	9	< 1
Chrom	Cr	95	1 - 5
Kupfer	Cu	26	< 3,5
Nickel	Ni	22	< 3
Blei	Pb	< 3	< 3
Zink	Zn	290	< 3
Mangan	Mn	30	< 3
Uran	U	192	< 10

Tabelle 1:

Qualität von Phosphorsäure aus Klärschlammmasche im Vergleich zu MGA (merchant grade acid)

1. Praxisumsetzung

Das Verfahren wird seit Juni 2015 in einer Pilotanlage betrieben. Erster Einsatzort der Pilotanlage war das Klärwerk Hamburg am Standort Köhlbrandhöft. Nach der erfolgreichen Pilotphase wird in Hamburg eine großtechnische Anlage durch die Hamburger Phosphorrecyclinggesellschaft mbH, einem Gemeinschaftsunternehmen von Remondis und Hamburg Wasser, realisiert. Das Projekt wird vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit innerhalb des Umwelt Innovationsprogramm unterstützt.

Die Pilotanlage ist an einen neuen Standort umgezogen und seit Mitte 2018 bei der WFA Elverlingsen in Werdohl aufgebaut und in Betrieb.

Die Pilotanlage besteht im Wesentlichen aus:

- einer Elutionsstufe,
- einer Kristallisationsstufe,
- einer Entwässerung (Bandfilter) für Aschen und Gips,
- einem Ionentauscher und Nanofiltration zur Säurereinigung und
- einer Verdampferanlage.

2. Phosphor und Wirtschaftlichkeit

Die Pilotanlage prüfte und bestätigte die entwickelte Verfahrenstechnik unter qualitativen und quantitativen Gesichtspunkten für die erzeugten Sekundär-Rohstoffe und die Recyclingquote. So konnte in der Pilotphase in Hamburg nachgewiesen werden, dass

gut 86 % des Phosphors aus der Klärschlammasche abgereichert und in das weitere Verfahren überführt werden. Nach der Elution der Aschen wird somit bereits geltenden Verordnungen entsprochen und das Verfahren beweist sich als zukunftssicher. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ergibt sich maßgeblich aus der Erzeugung einer marktfähigen Phosphorsäure in Qualität und Quantität. Absolut zur Eingabe über die Asche werden 83 % des Phosphors in Form der reinen Phosphorsäure gewonnen. Die verbleibenden eluierten 3 % Phosphor werden nach chemischen Gesetzmäßigkeiten im Gips eingebaut.

Ansprechpartner



Dipl.-Ing. Andreas Rak, M.Sc.
REMONDIS Aqua Industrie GmbH & Co. KG
Prokurist, Verfahrensentwicklung, Phosphat Recycling
Brunnenstraße 138
44536 Lünen, Deutschland
+49 2306 106-8607
andreas.rak@remondis.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Olaf Holm, Elisabeth Thomé-Kozmiensky,
Peter Quicker, Stefan Kopp-Assenmacher (Hrsg.):

Verwertung von Klärschlamm

ISBN 978-3-944310-43-5 Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH

Copyright: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc., Dr.-Ing. Olaf Holm
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH • Neuruppin 2018
Redaktion und Lektorat: Dr.-Ing. Olaf Holm, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc.
Erfassung und Layout: Janin Burbott-Seidel, Ginette Teske, Roland Richter, Sarah Pietsch,
Cordula Müller, Gabi Spiegel
Druck: Beltz Grafische Betriebe GmbH, Bad Langensalza

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.