

Ash2®Phos – Saubere Kommerzielle Phosphatprodukte aus Klärschlammasche

Yariv Cohen, Patrik Enfält und Christian Kabbe

1.	Einführung	513
2.	Material und Methoden	514
3.	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	516
4.	Literatur	518

EasyMining Sweden AB hat einen Prozess zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen mit dem Namen Ash2®Phos entwickelt. Dieser Prozess basiert auf der nasschemischen Behandlung von Klärschlammaschen aus der Monoverbrennung bzw. auch Aschen aus der Mitverbrennung von Klärschlamm und anderen, aschearmen Abfällen. Phosphor wird zuerst in Form des sauberen Intermediates Calciumphosphat zurückgewonnen. Danach bestehen verschiedene Optionen der Veredlung zu kommerziellen Produkten.

1. Einführung

Ein wichtiges Ziel für eine nachhaltige Gesellschaft sollte die Schließung von Stoffkreisläufen sein. Im Fall des Phosphors, einer limitiert verfügbaren, jedoch essentiellen Ressource durch Rückführung aus der Abwasserbehandlung in die Landwirtschaft. Eine Voraussetzung für nachhaltiges Phosphorrecycling ist das Sicherstellen einer höchstmöglichen Qualität. Die Entgiftung bzw. das Entfernen umwelt- und gesundheitsschädlicher Stoffe ist daher ein Muss. Um aber die Kriterien der Nachhaltigkeit zu erfüllen, müssen weitere Bedingungen erfüllt sein: (1) Kosteneffizienz des Behandlungsprozesses und der Verwertungskette bis zurück in die Landwirtschaft, (2) signifikante Düngewirksamkeit des Produktes, und (3) sichere und saubere Produkte ohne adverse Effekte für Pflanze, Boden oder Umwelt [3, 4, 5].

Die Hauptaufgabe von Kläranlagen ist die Abwasserbehandlung zum Schutz der Gewässer. Dabei entsteht Klärschlamm als Nebenprodukt und dient als Schadstoffsenke. Das bedeutet, dass Klärschlamm weder ein optimaler Dünger, noch ein sauberes Produkt sein kann. Klärschlamm enthält Schadstoffe und erhöhte Metallgehalte, die die Pflanzenverfügbarkeit des Nährstoffes Phosphor beeinträchtigen. Der in der Regel hohe Wassergehalt zumeist in entwässerter Form transportierter Schlämme reduziert zudem den Transportradius.

Wird der Klärschlamm verbrannt, werden sowohl Volumen als auch Gewicht deutlich reduziert und gleichzeitig Phosphor, aber auch Metalle in der resultierenden Asche konzentriert. Aufgrund der geringen Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors in der Asche ist eine direkte Ausbringung dieser zu Düngezwecken nicht zu empfehlen. Vielmehr glauben wir daran, dass die Entwicklung und Umsetzung technischer Optionen zur Phosphorextraktion aus der Klärschlamm-Asche der richtige Weg in Richtung eines nachhaltigen Phosphorrecyclings ist. Dazu bedarf es effizienter Prozesse, die am Ende kommerzielle Produkte hoher Qualität liefern.

EasyMining Sweden AB (ein Unternehmen der Ragn-Sells Gruppe) hat einen solchen Prozess zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm-Aschen entwickelt und ihn Ash2[®]Phos getauft. Dieser nasschemische Prozess ermöglicht die Rückgewinnung sauberer Phosphate aus Klärschlamm-Aschen bzw. Mitverbrennungsaschen [1]. Ragn-Sells ist Schwedens größtes Unternehmen im Bereich Klärschlammmanagement und Entsorgung mit einer Menge von etwa 150.000 Tonnen entwässertem Klärschlamm jährlich.

2. Material und Methoden

Klärschlamm-Asche besteht hauptsächlich aus den fünf Elementen: Phosphor, Calcium, Eisen, Aluminium und Silizium in Form von Oxiden und anderen anorganischen Verbindungen. Während der Entwicklung des Prozesses wurde darauf fokussiert, diese fünf Elemente zu separieren. Um Kosteneffizienz zu gewährleisten, sind folgende Prozesscharakteristika essentiell:

- (1) hohe Phosphorrückgewinnungsrate,
- (2) hohe Qualität des Phosphorzyklats (niedrige Schwermetallkontamination),
- (3) Rückgewinnung bereits am Markt gängiger Phosphate (kommerzielle Produkte),
- (4) vorzügliche Massenbilanz (günstige Chemikalien wie Abfallsäure, Kalk) und
- (5) Fokus nicht allein auf Phosphor, sondern auch auf die Rückgewinnung von Eisen und Aluminium in Form kommerzieller Produkte.

In Bild 1 ist der Prozess schematisch dargestellt.

Der Prozess beginnt mit einem Säureaufschluss der Asche. Dazu können sowohl Salzsäure als auch Schwefelsäure eingesetzt werden. Der Prozess ist so ausgelegt, dass auch Abfallsäure aus der Rauchgaswäsche Verwendung finden kann. Die Rücklösungsrate für Phosphor und Calcium aus der Asche ist mit über 90 % hervorragend [2]. Für Aluminium werden Rücklösungsraten von bis zu 85 % und für Eisen von bis zu 40 % erreicht.

Im nächsten Prozessschritt erfolgt die Abtrennung der zurückgewinnbaren Elemente aus der erhaltenen Lösung durch eine einzigartige und innovative Sequenz von Fällungsschritten. Danach erfolgt die Neutralisierung der Lösung und Schwermetallabtrennung. Der ungelöste Reststoff, der hauptsächlich aus Silikaten (Sand) besteht, kann nach Waschung z.B. in der Zementindustrie eingesetzt werden. Die zurückzugewinnenden

Elemente werden hernach durch eine Sequenz von Lösungs- und Fällungsschritten voneinander getrennt. Dabei werden die Einsatzchemikalien intern rezirkuliert, deren Verbrauch also minimiert. Lediglich Kalk wird im Prozess verbraucht. Die drei Elemente Phosphor, Eisen und Aluminium werden in Form der Intermediate Calciumphosphat, Eisenhydroxid und Aluminiumhydroxid zurückgewonnen.

Im letzten Verfahrensschritt erfolgt die Veredlung der Intermediate in Endprodukte. Für die Veredlung gibt es verschiedene Optionen, je nach gewünschtem Endprodukt.

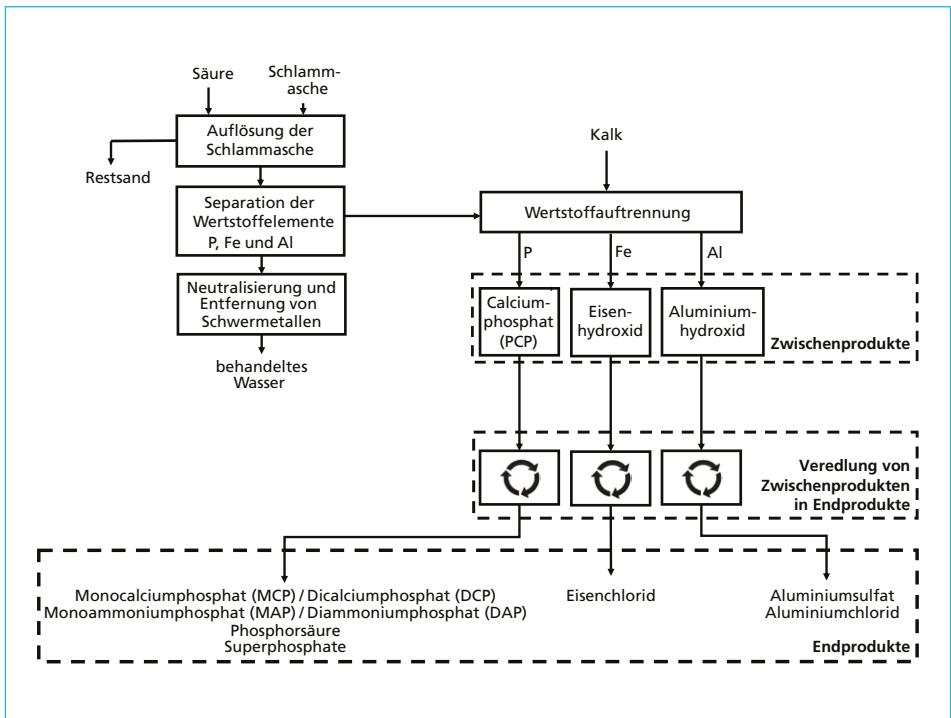


Bild 1: Schematische Darstellung des Ash2®Phos Prozesses

Das Intermediat Calciumphosphat kann z.B. durch Zugabe von Salzsäure und Ammoniak im CleanMAP® Prozess in Calciumchlorid und Ammoniumphosphate (Monoammoniumphosphat, MAP oder Diammoniumphosphat, DAP) überführt werden. Der ebenfalls von EasyMining entwickelte CleanMAP® Prozess ermöglicht die energieeffiziente Produktion reiner Ammoniumphosphate technischer Qualität (Bild 2). Diese Ammoniumphosphate zeichnen sich im Vergleich zu jenen mit Düngemittelqualität durch noch geringere Schwermetallgehalte und zudem vollständige Wasserlöslichkeit aus. MAP und DAP sind die Hauptchemikalien in der Düngemittelproduktion (Tabelle 1).

Düngemittelqualität MAP (NP 11:21)	Technische Qualität MAP (NP 12:26)
21 % P (48 % P_2O_5)	26 % P (59 % P_2O_5)
Schwermetallgehalte proportional zu denen im Ausgangsmaterial	sehr niedrige Schwermetallgehalte
enthält Verunreinigungen wie Calcium, Gips usw.	keine Verunreinigungen
10–20 % des P nicht wasserlöslich	100 % wasserlöslich
nur zu streuen/Feststoff	streuen/Gebrauch fest oder flüssig

Tabelle 1:

Unterschied zwischen Düngemittelqualität und technischer Qualität des Monoammoniumphosphates (MAP)

Eine andere Veredlungsoption ist die Überführung des Calciumphosphatintermediates in Tierfutterphosphate wie Monocalciumphosphat (MCP) oder Dicalciumphosphat (DCP) durch Reaktion mit Säure (Phosphorsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure). Ferner kann das Calciumphosphat auch zur Herstellung von anderen Phosphorprodukten dienen, wie Phosphorsäure oder Superphosphaten.

Aus dem Intermediat Eisenhydroxid lässt sich durch Reaktion mit Salzsäure das Fällmittel Eisenchlorid in marktüblicher Konzentration herstellen. Dieses kann unter anderem als Fällmittel zur chemischen Phosphatelimination auf Kläranlagen eingesetzt werden.

Das Aluminiumhydroxid lässt sich durch Zugabe von Schwefel- oder Salzsäure in Aluminiumsulfat oder -chlorid überführen (Bild 3).

3. Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Die Leistungsfähigkeit des Prozesses wurde im Rahmen von Pilotversuchen sowohl mit Klärschlammmonoverbrennungsaschen, als auch mit Klärschlammmitverbrennungsaschen nachgewiesen. Die erhaltenen Endprodukte entsprechen einer hohen, marktgängigen Qualität (Tabelle 2). Weiterführende Arbeiten zielen nun auf die Umsetzung einer großtechnischen Anlage ab.

Soll Phosphor aus Mitverbrennungsaschen z.B. der Müllverbrennung zurückgewonnen werden, kommen dafür natürlich nur aschearme Materialien in Frage, um den Phosphorgehalt nicht übermäßig zu verdünnen. Dieser Ansatz ist vor allem für Schweden interessant, mit großen Müllverbrennungskapazitäten, jedoch keinen vorhandenen Klärschlammmonoverbrennungskapazitäten. So ließe sich der Bestand nutzen und ein teurer Neubau von Schlammverbrennungskapazitäten vermeiden bzw. einschränken.

Der Ansatz, nicht nur allein auf die Phosphorrückgewinnung abzielen, sondern diese auch mit einer Rückgewinnung von Eisen- bzw. Aluminiumsalzen als Fällmittel für die P-Elimination auf Kläranlagen zu kombinieren wirkt sich vorteilhaft auf das Gesamtkonzept und seine ökonomischen Rahmenbedingungen aus. Der Einsatz von Fällmitteln zur Phosphorelimination ermöglicht hohe Eliminationsraten und kann den Energieeinsatz der biologischen Prozessschritte senken. Eine Kombination sowohl chemischer, als auch biologischer Behandlungsschritte erscheint als beste Lösung für die Umwelt.

In Europa werden nach wie vor beträchtliche Mengen Phosphor in unsere Gewässer emittiert (etwa 18 %), was nicht zuletzt auf die ineffiziente Phosphatelimination in Kläranlagen zurückführbar ist. Durch den Einsatz von Fällmitteln könnten 90 % dieser ungewollten Emissionen unterbunden und einer gezielten Rückgewinnung aus der Asche zugeführt werden. Da der Prozess eine effiziente Phosphorrückgewinnung unabhängig vom Fällmitteleinsatz für die Phosphatelimination ermöglicht, stellt er eine vorteilhafte Option zur Umsetzung eines nachhaltigen Phosphormanagements dar.



Bild 2: Fotos des Intermediates Calciumphosphat (links) und des Endproduktes Monoammoniumphosphat (Mitte und rechts)

Tabelle 2: Elementare Zusammensetzung des Intermediates Calciumphosphat und des Endproduktes Monoammoniumphosphat

Element	Einheit	Intermediat Calciumphosphat	finale Monoammoniumphosphat	
Aluminium	Al	mg/kg	15.300	2,5
Arsen	As	mg/kg	31,2	< 0,2
Calcium	Ca	mg/kg	355.000	< 5
Cadmium	Cd	mg/kg	< 0,09	< 0,01
Cobalt	Co	mg/kg	1,19	< 0,01
Chrom	Cr	mg/kg	14,6	< 0,07
Kupfer	Cu	mg/kg	29	< 0,2
Eisen	Fe	mg/kg	2.590	15,9
Quecksilber	Hg	mg/kg	< 0,2	< 0,02
Nickel	Ni	mg/kg	5,38	0,339
Phosphor	P	mg/kg	169.000	263.000
Blei	Pb	mg/kg	1,74	< 0,1
Natrium	Na	mg/kg	2.460	17,2
Fluor	F	%	0,014	–
Stickstoff	N _{tot}	mg/kg	–	120.300



Bild 3:

Fotos der erzeugten Nebenprodukte wie Eisenchlorid (links) und Aluminiumsulfat (rechts)

4. Literatur

- [1] Bäfver, L.; Renström, C.; Fahlström, J.; Enfält, P.; Skoglund, N.; Holmén, E.: Sludge fuel mixtures – Combustion and extraction of phosphorus. Waste Refinery, Project nr WR-59, 2013, ISSN 1654-4706
- [2] Cohen, Y.: Phosphorus dissolution from ash of incinerated sewage sludge and animal carcasses using sulphuric acid. Environmental Technology 30: 1215-1226, 2009
- [3] Cohen, Y.; Kirchmann, H.; Enfält, P.: Management of Phosphorus Resources – Historical Perspective, Principal Problems and Sustainable Solutions, Integrated Waste Management – Volume II, Mr. Sunil Kumar (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/18276, 2011
- [4] Kirchmann, H.; Börjesson, G.; Kätterer, T.; Cohen, Y.: From agricultural use of sewage sludge to nutrient extraction: A soil science outlook. Ambio, doi: 10.1007/s13280-016-0816, 2016
- [5] Kirchmann, H.; Nyamangara, J.; Cohen, Y.: Recycling municipal wastes in the future: From organic to inorganic forms? Soil Use Manage. 21: 152-159, 2005

Ansprechpartner



Dr. Christian Kabbe
ISLE Utilities
Rudower Chaussee 29
12489 Berlin, Deutschland
+49 30 61647943
Christian.Kabbe@isleutilities.com

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.