Phosphor-Recycling im industriellen Umfeld: Erfahrungen aus dem Projekt RePhoRM in der Metropolregion Frankfurt RheinMain

RePhoRM
Regionales Phosphorrecycling Rhein-Main

Prof. Dr.-Ing. Markus Engelhart | TU Darmstadt - IWAR



Gefördert durch:
Bundesministerium für Forschung, Technologie und Raumfahrt
FONA Forschung für Nachhaltigkeit
RePhoR REGIONALES PHOSPHOR-RECYCLING

Glatt
infraserv höchst
STADTENTWÄSSERUNG FRANKFURT AM MAIN Gemeinsam für sauberes Wasser.
bbh BECKER BÜTTNER HELD
TVM Thermische Verwertung Mainz GmbH
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

Hintergrund und Ziele

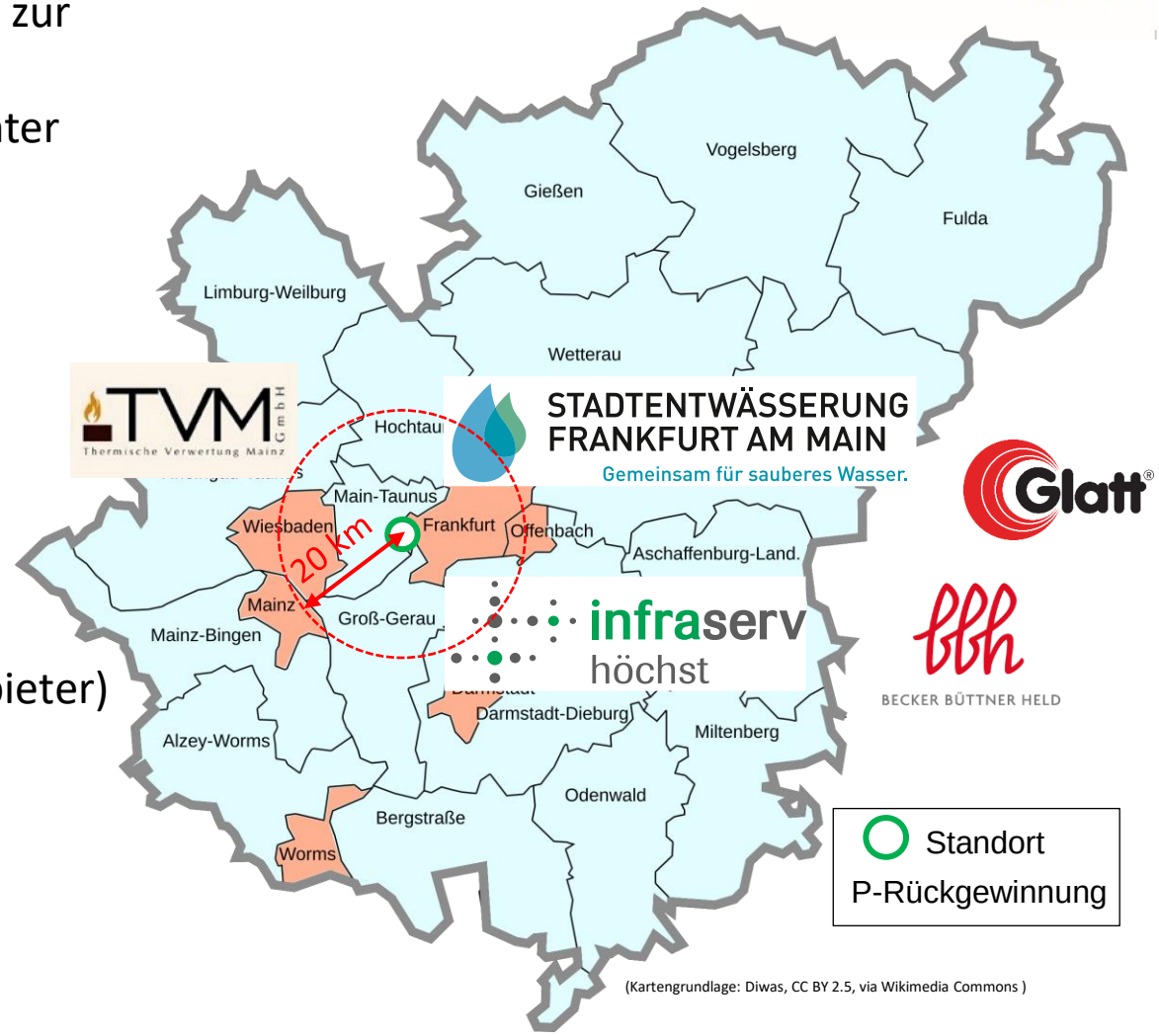
- Von der **Asche aus Mono-Klärschlammverbrennungsanlagen** in der Metropolregion FrankfurtRheinMain zum **Düngemittelrezyklat** zur Schließung des Nährstoffkreislaufs in der Landwirtschaft
- Lösungsansatz für schwankende Aschezusammensetzungen unter Berücksichtigung der Anforderungen der AbfKlärV und DüMV

Projektlaufzeit: 01.05.2020 – 31.12.2025

Projektbeteiligte:

- TVM Thermische Verwertung Mainz GmbH (35.000 Mg TM/a)
- Stadtentwässerung Frankfurt am Main (40.000 Mg TM/a)
- Infraserv GmbH & Co. Höchst KG (52.000 Mg TM/a)
- Glatt Ingenieurtechnik GmbH (Anlagenbauer / Technologieanbieter)
- Becker Büttner Held Part GmbB (Rechtsberatung)
- TU Darmstadt, Institut IWAR (Koordination / wiss. Begleitung)

RePhoRM
Regionales Phosphorrecycling Rhein-Main



Motivation aus Sicht der SEF zum Projekt

- Zwei Kläranlagen (rd. 1,8 Mio. EW) + Monoklär-schlammverbrennungsanlage
- Was waren die ursprünglichen Gründe?
  - gesetzliche Vorgaben für P-Recycling
  - bestehendes Ausgangsprodukt Asche – jedoch erhöhte Kupferwerte!
    Auflage der Behörde: Cu-Reduzierung vor Verarbeitung zu Dünger
- Welche Vorteile erhoffte man sich vom Projekt?
  - Einhaltung des per Gesetz vorgegebenen Termins 01.01.2029
  - Reduzierung des Kupfer- (Zink) - Gehaltes neues Verfahren notwendig
  - Neues Geschäftsmodell in der Region / Umweltschutzgedanke / Vorzeigemodell
  - Platzproblem auf den Flächen der SEF in Niederrad – Griesheim – Sindlingen
  - aktuell ausgebildeter Personalstand und deren Wissen nicht ausreichend

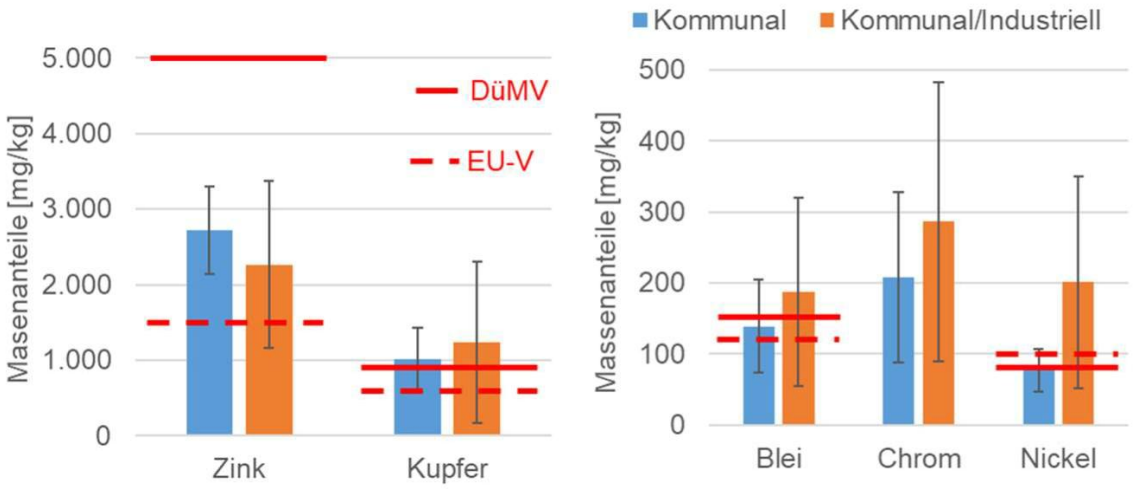






Technische Ausgangslage

- Klärschlammaschen der Verbundpartner mit variablen Massenanteilen von Schwermetallen, insbesondere grenzwertrelevante Parameter
  SEF: Kupfer, (Zink)
  ISH: Nickel, Blei, (Zink)
  TVM: (Zink)
- Auswahl nasschemisches Verfahren mit Granulation (Stand 2021)
  - TRL ≥ 6
  - Abreicherung thermochemisch nicht gesichert
  - Pilotstandort mit Infrastruktur, Medien und Energieverbund

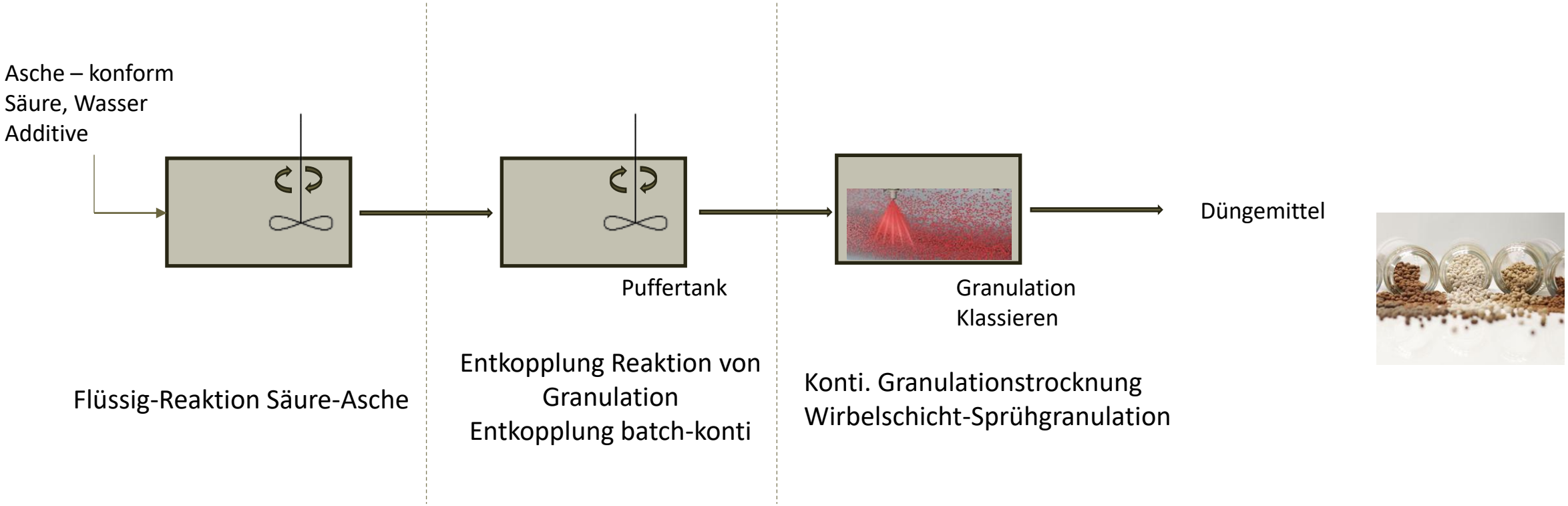


Element	Aschemischungen Konzentrationsbereich (mg/kg)
Aluminium (Al)	45000 – 90000
Arsen (As)	15 – 25
Calcium (Ca)	70000 – 200000
Cadmium (Cd)	2 – 10
Chrom (Cr)	70 – 250
Kupfer (Cu)	600 – 1200
Eisen (Fe)	30000 – 95000
Kalium (K)	4500 – 8000
Magnesium (Mg)	12000 – 14000
Natrium (Na)	2500 – 8000
Nickel (Ni)	60 – 170
Phosphor (P)	54309 – 77814
Blei (Pb)	90 – 170
Schwefel (S)	3200 – 22000
Thallium (Tl)	N/A
Zink (Zn)	1700 – 3200

Prozessdiagramm und -bedingungen

PHOS4Green-Verfahren mit nasschemischer Vorbehandlung

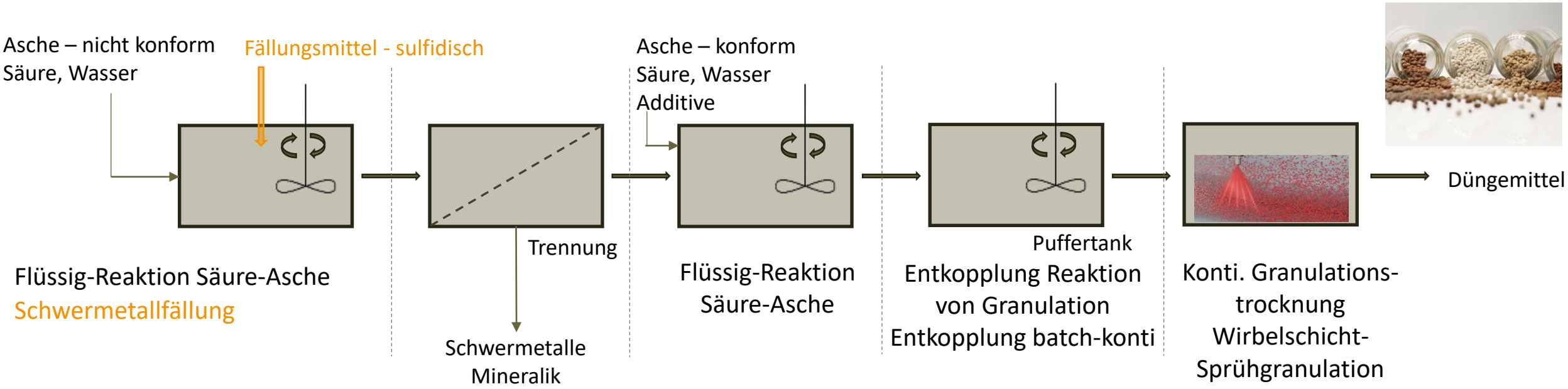
- Phos4Green „klassik“
  - Direkte Verarbeitung „konformer Aschen“ sowie Additiven zu konformen Düngemitteln



Prozessdiagramm und -bedingungen

PHOS4Green-Verfahren mit nasschemischer Vorbehandlung

- Phos4Green „Rephorm“
  - Direkte Verarbeitung „nicht-konformer und konformer Aschen“
  - Herstellung einer konformen Rohphosphorsäure mit Schwermetallabreicherung
  - Anschließende Reaktion „konformer“ Asche mit Rohphosphorsäure sowie weiteren Additiven zu Düngemitteln



Prozessdiagramm und -bedingungen

PHOS4Green-Verfahren mit nasschemischer Vorbehandlung

- Phos4Green „Rephorm“
  - Direkte Verarbeitung „nicht-konformer und konformer Aschen“
  - Schwefelsäureextraktion mit sich anschließender Schwermetallfällung
  - Herstellung einer konformen Rohphosphorsäure mit Schwermetallabreicherung
  - Anschließende Reaktion „konformer“ Asche mit Rohphosphorsäure sowie weiteren Additiven zu Düngemitteln

- $m_{EM} = \begin{bmatrix} CaO & Na_2O & P_2O_5 \\ MgO & Al_2O_3 & SO_3 \\ K_2O & Fe_2O_3 & pK_B \end{bmatrix}$

Zulauf	H_2O : Säure (100%) : Asche
Verhältnis kg/kg	3,45 – 5,00 : 0,46 – 0,53 : 1

Fällungsmittel (g/kg Asche):	
FM_1	**FM_2**
0.47 – 1.40	3 – 8

Technische Ergebnisse der Pilotierung

PHOS4Green-Verfahren mit nasschemischer Vorbehandlung

Erzielte P-Rücklöseraten:

81–95 %. Gesetzlich geforderte Rücklösung von 80 % wurde erreicht.

Asche	SEF	TVM	ISH:SEF:TVM 2:1,5:1	ISH:SEF 1:1	ISH:SEF 1,5:1	ISH:SEF 2:1
P-Rücklöserate	87%	92%	83%	86%	81%	87%

Schwermetallabreicherung

Sulfidische Fällungsmittel zeigten hohe Fällungsleistungen für Cd, Cu und Pb. Für Ni und Zn waren höhere Dosierungen erforderlich.

H_2S-Bildung erfordert angepasste Dosierstrategie, Sensorik und Abluftreinigung.

Phase	SM (kg/ t KSA)	SM (kg/ t P)	FK (kg/ t KSA)	FK (kg/ t P)
1	1,2 - 5,6	20 – 120	300 – 950	3500 – 20000
2	1,8 - 2,8	30 – 50	550 – 990	9000 – 17000

SM - Gesamtmasse der gemäß der Düngemittelverordnung (DüMV) regulierten Elemente: As, Cd, Cr, Ni, Hg, Tl, Pb, Cu, Zn

FK - Trockenmasse des Filterkuchens nach dem Versuch

Technische Ergebnisse der Pilotierung

PHOS4Green-Verfahren mit nasschemischer Vorbehandlung

RePhoRM
Regionales Phosphorrecycling Rhein-Main

- Abreicherungsraten

Element	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Elimination	10-30%	50-80%	50-80%	50-90%	70-90%	>95%	70-90%

- Schwermetallgehalte der Rohphosphorsäuren

Mikros	As mg/kg TS	Cd mg/kg TS	Cr mg/kg TS	Cu mg/kg TS	Ni mg/kg TS	Pb mg/kg TS	Zn mg/kg TS	P mg/kg TS
P-Rezyklate	14-22	1-5	20-120	200-800	20-50	1-6	500-900	80.000-140.000
Grenzwert DüMV Anlage 2	40	50mg/kg P_2O_5	Kennzeichnung ab 300mg/kg	900	80	150	5000	Kein GW
EU V 2019	40	40mg/kg P_2O_5	Kein GW	600	100	120	1500	Kein GW

Rezyklate & Abnahmemärkte

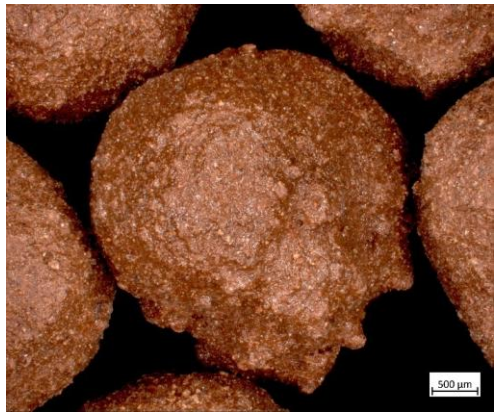
RePhoRM
Regionales Phosphorrecycling Rhein-Main

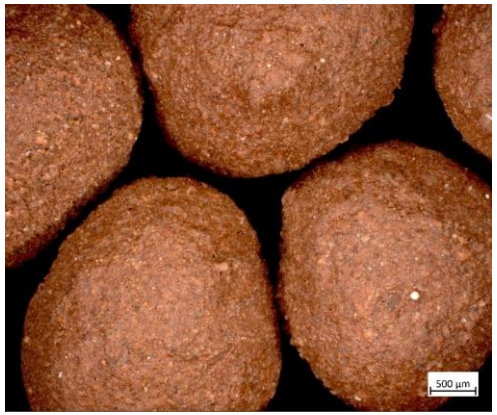
Intermediat:

- Roh-Phosphorsäure (P-Gehalt ca. 80.000–140.000 mg/kg TR)
- Entspricht Anforderungen an Schwermetalle nach DüMV

Düngemittelgranulate:

- P30 (31 – 33 % P_2O_5)
- NPS 7-24-9 (20 – 26 % P_2O_5)
- Ggf. Kennzeichnungspflicht für
  Kupfer (ab 500 mg/kg TR)
  Nickel (ab 50 mg/kg TR)
- Ggf. Vermarktungsverbot nach EU-Düngeverordnung für
  Zink (Grenzwert 1.500 mg/kg TR)
- Erzielbare Marktpreise
  (Schätzung nach Nährstoffwertigkeit)
  P30 um 330 €/t
  NPS um 340 €/t





Element	P30		NPS 7-24-9	
(mg/kg TR)	KöWa-Extrakt	H_2O-Extrakt	KöWa-Extrakt	H_2O-Extrakt
Aluminium	39.620	8.930	37.440	5.550
Arsen	8,42	6,22	11,0	5,27
Calcium	49.290	12.890	52.080	8.320
Cadmium	<3	<3	<3	<3
Chrom	222	<5	183	<5
Kupfer	363	122	432	125
Eisen	51.250	2.150	45.680	761
Kalium	4.160	820	3.810	751
Magnesium	10.620	6.210	10.660	4.980
Mangan	593	330	433	303
Natrium	3.080	1.330	2.170	1.525
Nickel	73	13	68	9,9
Phosphor	134.460	67.940	87.600	63.700
P_2O_5 (%)	31	15,6	20	14,6
Blei	36	<3	21	<3
Schwefel	20.700	4.360	90.400	67.310
Schwefel (%)	2,07	0,44	9,0	6,73
SO_3 (%)	5,17	1,09	22,56	16,8
Zink	1.360	488	941	421

Ökonomische und Betriebliche Aspekte

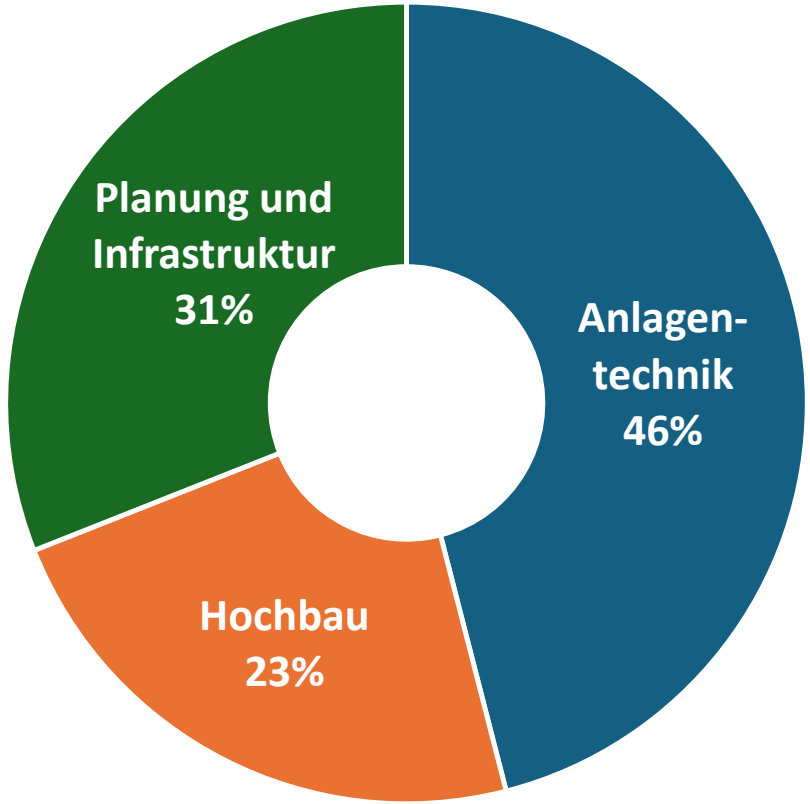
Investitionskosten

∑ Anlagentechnik, Planung, Infrastruktur, Hochbau

80 – 100 Mio. Euro

Betriebskonzept

- Verhältnis $KSA_{behandelt}/KSA_{DüMV}$ = 1,5:1
- Verfügbarkeit 8000 h/a, 24/7
- Rezyklatlager bei Vertriebspartner
- Wechsel von Produktionskampagnen für Rezyklate (P30, NPS) mit Lagerkapazitäten von Asche, Rohphosphorsäure und Zuschlagsstoffen
- Nutzung von Prozessabwärme in Form von Dampf aus KVA und EBS-Anlage

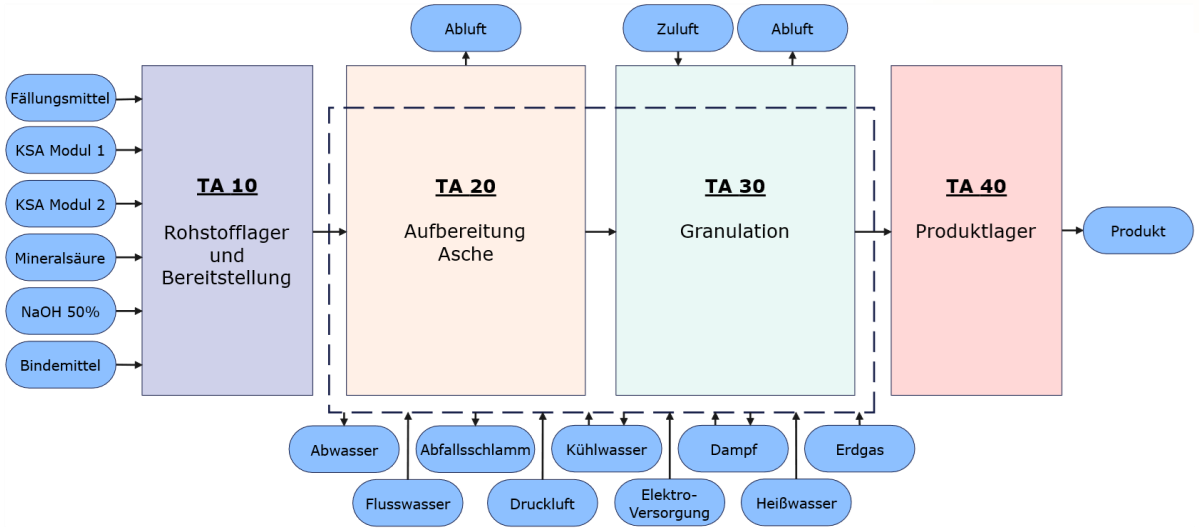


Übertragbarkeit der Technologielösung

RePhoRM
Regionales
Phosphorrecycling
Rhein-Main

Übertragbarkeit der P-Rückgewinnungstechnologie

- Stoffströme – Klärschlamm, Asche, P-Mengen
- Akteursstruktur – Kommunal, Privat, Industrie
- Infrastruktur – Bestehende Anlagen & Standorte
- Rechtlicher Rahmen – AbfKlärV, DüMV



Technische Umsetzung im Verbund

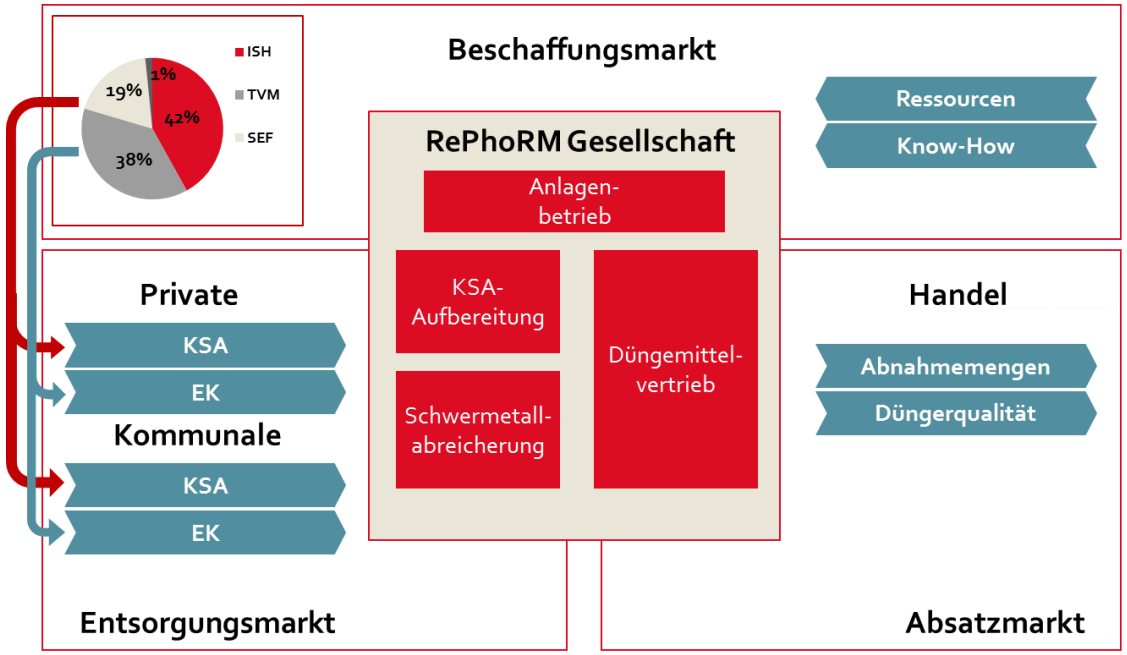
- Technologiewahl - Auswahl geeigneter Verfahren zur Phosphorrückgewinnung unter Berücksichtigung der Aschequalitäten
- Qualitätsanforderungen - Einhaltung gesetzlicher Schwermetallgrenzwerte gemäß DüMV
- Vorbehandlung - Aufbereitungs- und Abreicherungsschritte bei belasteten Klärschlammaschen
- Integration - Einbindung der Recyclinganlage in bestehende Infrastrukturen



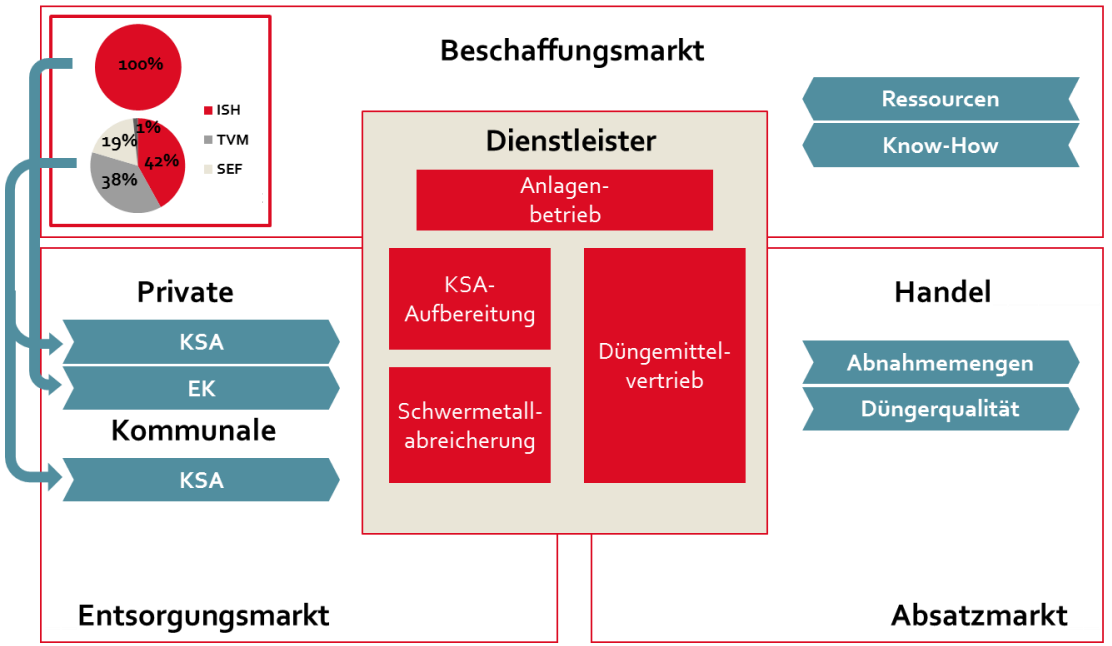
Geschäftsmodelle

Komplexe Akteursstrukturen (öffentlich / privat)

Kooperationsmodell
Öffentlich-Private-Partnerschaft (ÖPP)
mit quotaler / disquotaler Beteiligung
und Eigenkapitaleinlage

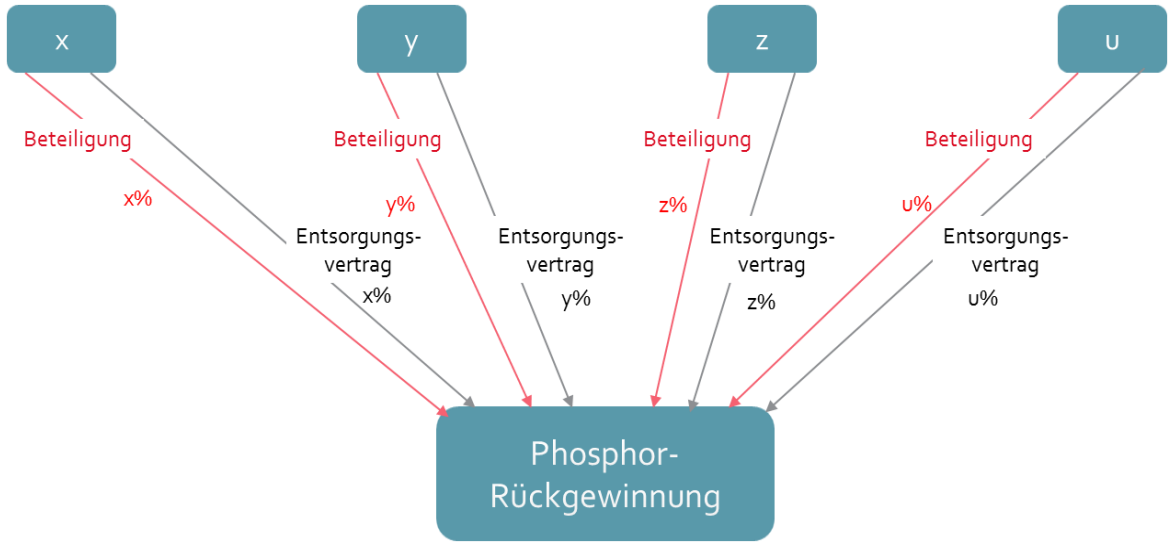


Dienstleistungsmodell
(Private Gesellschaft)
mit laufzeitbeschränkten Verträgen
und Vergabeverfahren (Marktpreise)



Hürden auf dem Weg zur RePhoR-Rezyklat GmbH & Co. KG

- Keine gesicherte Versorgung mit DüMV-konformer Asche
  ⇨ Grundvoraussetzung für die Umsetzung bisher nicht gegeben
- Beteiligungsmodell an Phosphor-Rückgewinnungsgesellschaft (Herausforderung: Eigenkapitaleinlage)
- Investitionskostensteigerung Faktor 3 - 4
  ⇨ ursprünglicher Business-Plan aus Konzeptphase nicht umsetzbar

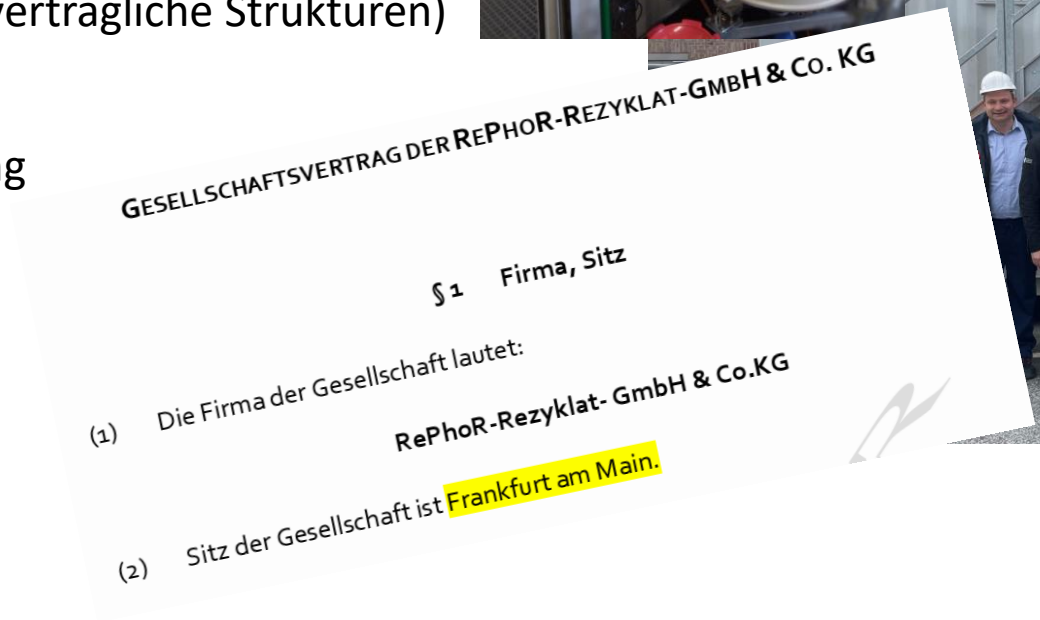


Fazit / Empfehlungen

Drei Empfehlungen für die Praxis

- Frühzeitige Einbindung aller relevanten Akteure (Behörden, Betreiber u.a.)
- Flexible und anpassungsfähige Technologie für variable Aschezusammensetzungen
- Verbund früh absichern (klare organisatorische und vertragliche Strukturen)
  - Kostentransparenz
  - Vertragslaufzeit
  - Kooperation / Dienstleistung
  - Aschequalitäten







Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

RePhoRM
Regionales Phosphorrecycling Rhein-Main

Prof. Dr.-Ing. Markus Engelhart
TU Darmstadt, Institut IWAR, FG Abwassertechnik
Franziska-Braun-Straße 7, 64287 Darmstadt
E-Mail: markus.engelhart@tu-darmstadt.de

Gefördert durch das BMFTR
(FKZ 02WPR1545A-F)

Gefördert durch:
Bundesministerium für Forschung, Technologie und Raumfahrt
FONA Forschung für Nachhaltigkeit
RePhoR REGIONALES PHOSPHOR-RECYCLING
Glatt
infraserv höchst
STADTENTWÄSSERUNG FRANKFURT AM MAIN Gemeinsam für sauberes Wasser.
bbh BECKER BÜTTNER HELD
TVM Thermische Verwertung Mainz
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT