

## P-RECYCLING AUS KLÄRSCHLAMMASCHEN NACH DEM REMONDIS TETRAPHOS®-VERFAHREN

**Dr. M. Lebek, J. Lehmkuhl, S. Lohmar, A. Rak**

### 1 EINLEITUNG

Wegen der absehbaren Endlichkeit der für die Natur unentbehrlichen Phosphate, wird deren Rückgewinnung aus Reststoffen, z.B. Klärschlamm, immer eindringlicher gefordert. Dieser Stoffstrom enthält Phosphate, die in den Aschen nach der thermischen Verwertung (Monoverbrennung) in vergleichsweise hoher Konzentration von 20% bis 30%  $P_2O_5$  (bzw. 8% bis 12% P) als Phosphat-Salze vorliegen. Für die Rückgewinnung sind in den letzten Jahren diverse Verfahren entwickelt worden, allerdings sind diese zum heutigen Stand nicht wirtschaftlich umsetzbar [1].

Mit dem hier beschriebenen REMONDIS TetraPhos®-Verfahren wird aufgezeigt, dass ein wirtschaftliches Phosphatrecycling aus Klärschlammaschen durchaus möglich ist.

### 2 VERFAHRESENTWICKLUNG

Ein großer Teil der Phosphate aus dem Abwasser wird heute über den Klärschlamm als Klärdünger zurück in die Landwirtschaft verbracht. Weil der Klärschlamm durch Verunreinigungen (Schwermetalle, Organik) in vielen Regionen ein Risikofaktor ist und zudem verfügbare Flächen insbesondere in den Ballungsgebieten knapp werden, soll nach dem Willen der Bundesregierung die landwirtschaftliche Verwertung eingestellt und die Klärschlammverbrennung bevorzugt werden.

Die in der Vergangenheit entwickelten Phosphor - Rückgewinnungsverfahren beruhen zumeist darauf, Phosphate in Form von MAP (Magnesium-Ammonium-Phosphat) oder Calciumphosphat aus Abwässern oder Klärschlämmen direkt in Kläranlagen zu gewinnen und als Düngemittel der Landwirtschaft anzubieten [2]. Ähnlich wie beim Klärdünger ist jedoch erkennbar, dass in der Landwirtschaft solche Produkte nicht angemessen honoriert werden, so dass eine Phosphorrückgewinnung auf diesem Weg ein zusätzlicher Kostenfaktor für den Betreiber sein wird und nur über höhere Abwassergebühren zu finanzieren ist.

Besser wäre es, wenn beim Phosphorrecycling Produkte entstehen, die in der Industrie als Rohstoffe mit adäquater Wertigkeit akzeptiert und dort in verkaufsfähige Produkte umgewandelt werden können. Jahrzehntelange Erfahrung in der Kreislaufwirtschaft zeigen, dass Sekundärrohstoffe nur eine Marktchance haben, wenn sie

Kongress "Phosphor-Rückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik"  
am 24. und 25.06.2015 im Kursaal Stuttgart Bad Cannstatt

- a.) in gleich bleibender Qualität und Verfügbarkeit
- b.) in einer möglichst flexibel einsetzbaren Form für die abnehmende Industrie
- c.) zu marktfähigen Kosten

produziert werden.

Diese Rahmenbedingungen können dezentral auf vielen großen und kleinen Kläranlagen bei der Herstellung von Düngesalzen nicht gewährleistet werden.

Der wichtigste Rohstoff für die Phosphatindustrie ist die **Phosphorsäure**, mit der nicht nur Düngemittel wie TripleSuperphosphat oder Ammoniumphosphat hergestellt werden, sondern auch Calcium- und Natriumphosphate für Futtermittel und Lebensmittel, so wie Industriephosphate, z.B. Beiz- und Korrosionsschutzmittel für die Oberflächenbehandlung von Metallen.

In Klärschlammaschen liegen die Phosphate hauptsächlich als Ca-, Al- oder Fe-Phosphat vor und lassen sich grundsätzlich in Mineralsäure lösen. Ausführliche Untersuchungen sind z.B. im Rahmen der PASCH-Studie [3] durchgeführt worden. Hier wird u.a. das Löseverhalten von Aschen aus Mono-Klärschlammverbrennungsanlagen in verschiedenen Mineralsäuren beschrieben. Im Ergebnis konnten folgende Elutionsraten ermittelt werden:

- mit 8%iger HCl = 94% P-Rücklösung
- mit 8%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 92% P-Rücklösung
- mit 8%iger H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 57% P-Rücklösung

Grundsätzlich ist die Phosphatrücklösung von Aschen aus der Mono- Klärschlammverbrennung erstaunlich hoch, obwohl insbesondere das Eisenphosphat eine sehr stabile chemische Verbindung ist. Aus eigenen Untersuchungen geht aber hervor, dass im Laufe des Verbrennungsprozesses, der bei heutigen Monoklärschlamm-verbrennungsanlagen in Wirbelschichtöfen mit einem deutlichen Sauerstoffüberschuss gefahren wird, eine Umkristallisation der Eisen- in Calciumphosphate erfolgt. Erst dieser Prozess macht eine Säureelution mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> der Phosphate aus Aschen in ausreichender Menge möglich.

Gemeinsam mit den Phosphaten werden bei der Elution auch Calcium (>90%), Magnesium (ca. 65%), Eisen (ca. 9%), Aluminium (ca. 55%) und Schwermetalle rückgelöst. Um die in der Säure gelösten Phosphate nun in den Wertstoffkreislauf zurückführen zu können, sind sehr aufwändige Reinigungsschritte erforderlich, die die Wirtschaftlichkeit bisheriger Verfahren maßgeblich verschlechtern haben. Hinzu kommt ein enormer Säurebedarf, der -insbesondere bei Verwendung von Salzsäure - zu ebenso hohen Abfallströmen für die Säureanionen (Chlorid) führt.

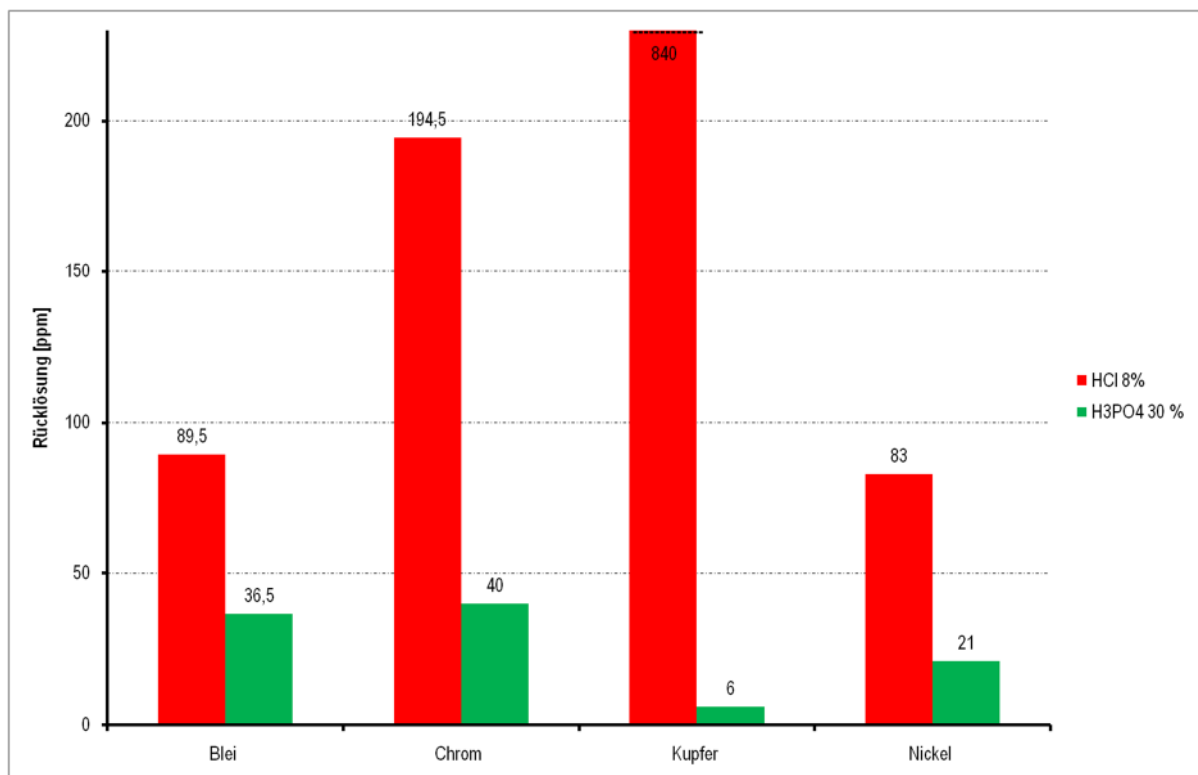
Weil die Phosphorsäure mit einer P-Rücklösung von nur 57% in o.g. Studie eine deutlich geringere Wirksamkeit zeigt und die Säure auch viel teurer ist, wurde diese Alternative bisher nicht weiter

Kongress "Phosphor-Rückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik"  
am 24. und 25.06.2015 im Kursaal Stuttgart Bad Cannstatt

beleuchtet. Das hier beschriebene Verfahren beruht nun aber genau auf der Nutzung der (teuren) Phosphorsäure als das in vielerlei Hinsicht optimale Elutionsmittel.

Die Effektivität einer Säure resultiert aus ihrer Acidität bzw. der Säurestärke, ausgedrückt durch den pKs-Wert, der für Salzsäure -6, für Schwefelsäure -3 und für die schwächere Phosphorsäure +2,13 beträgt. Dieser "Nachteil" kann allerdings dadurch kompensiert werden, dass die Phosphorsäurekonzentration erhöht wird, z.B. von 8% auf 30%. Mit einer 25 bis 30%igen  $H_3PO_4$ -Konzentration wird eine ähnlich hohe P-Rücklöserate wie mit 8%iger Salzsäure erreicht. Weil durch weitere innovative Schritte im beschriebenen Verfahren, wie z.B. Schwermetallfixierung in der Asche, nur wenige Schwermetalle rückgelöst werden, eignet sich die Rohphosphorsäure nach dem Ascheaufschluss bereits sehr gut als Basisprodukt für z.B. die Düngemittelindustrie.

In der folgenden Abbildung ist zu erkennen, dass die Elution von Asche in 30%iger Phosphorsäure deutlich weniger Schwermetalle aus der Asche löst, als beispielsweise die Elution mit nur 8%iger Salzsäure.



**Abbildung 1: Schwermetallrücklösung in ppm aus 1kg Asche im Vergleich mit Salzsäure und Phosphorsäure nach dem REMONDIS TetraPhos®-Verfahren**

Insbesondere die Rücklösung von Kupfer ist durch Phosphorsäure in Kombination mit einer Schwermetallfixierung um den Faktor 140 geringer.

Kongress "Phosphor-Rückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik"  
am 24. und 25.06.2015 im Kursaal Stuttgart Bad Cannstatt

Insgesamt wurden Aschen aus fünf Klärschlammverbrennungsanlagen mit unterschiedlicher Zusammensetzung getestet. Die Unterschiede bei der Zusammensetzung dieser Aschen bestanden vor allem darin, dass durch den Einsatz von eisen- bzw. aluminiumhaltigen Fällmitteln die Konzentrationen dieser Metalle in den Aschen deutlich abweichen (**Tabelle 1**). Die Elution der Aschen wurde jeweils mit 400 g 30 %iger Phosphorsäure durchgeführt, nach der Elution wurde die Suspension filtriert und der verbleibende (abgereicherte) Filterkuchen mit Wasser gewaschen. Die in folgender Tabelle angegebenen Phosphormengen im Eluat beinhalten somit auch die durch die Aufschlussäure eingetragene P - Fracht (38g P).

**Tabelle 1: Phosphorausbeute beim REMONDIS TetraPhos® Verfahren mit unterschiedlichen Aschen**

		<b>Hamburg</b>	<b>Asche 2</b>	<b>Asche 3</b>	<b>Asche 4</b>	<b>Asche 5</b>
<b>in 100 g Asche</b>						
P	[g]	<b>10,4</b>	<b>8,7</b>	<b>11,1</b>	<b>8,2</b>	<b>7,5</b>
Ca	[g]	12,3	8,0	11,5	14,0	12,8
Al	[g]	3,7	5,3	9,9	6,3	10,1
Fe	[g]	16,0	14,8	6,8	5,5	2,6
<b>im Filterkuchen</b>						
P	[g]	1,3	1,1	0,5	0,9	1,0
Ca	[g]	2,6	0,3	0,1	1,8	0,7
Al	[g]	1,7	2,1	4,4	2,8	3,7
Fe	[g]	13,7	13,5	6,0	4,1	1,7
<b>im Eluat</b>						
P	[g]	47,1	45,6	48,5	45,2	44,5
Ca	[g]	9,7	7,7	11,4	12,2	12,1
Al	[g]	2,0	3,2	5,5	3,5	6,4
Fe	[g]	2,3	1,3	0,8	1,4	0,9
<b>P recycelt</b>	[g]	<b>9,1</b>	<b>7,6</b>	<b>10,6</b>	<b>7,3</b>	<b>6,5</b>
<b>Ausbeute/Elution</b>						
<b>P</b>	[%]	<b>88</b>	<b>88</b>	<b>95</b>	<b>89</b>	<b>87</b>
Ca	[%]	79	96	99	87	95
Al	[%]	54	60	56	56	63
Fe	[%]	14	9	12	25	35

Durch Optimierung der Elutionsbedingungen (z.B. Elutionszeit, Säurekonzentration) sind mit allen Aschen Phosphat-Rückgewinnungsraten von etwa 90% erzielt worden.

Bei einem durchschnittlichen Phosphorgehalt deutscher Klärschlammaschen (Mono-verbrennung) von 9 % [4] bedeutet dies modellhaft, dass aus 1.000 kg Asche 81 kg P gewonnen werden können. Ein Kilogramm Phosphorsäure enthält 0,32 kg P, das bedeutet aus o.g. Aschemenge können ca. 340 kg 75% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> gewonnen werden.

### 3 VERFAHRENSPRINZIP

Das Prinzip des neuen Verfahrens ist, Klärschlammasche in verdünnter Phosphorsäure zu eluieren und die gewonnene Roh-Säure in vier Schritten so zu reinigen, dass die Rein-Säure einerseits als Aufschluss-Säure "im Kreis" gefahren, andererseits als hochwertige Phosphorsäure ( Markename RePacid®) vermarktet werden kann.

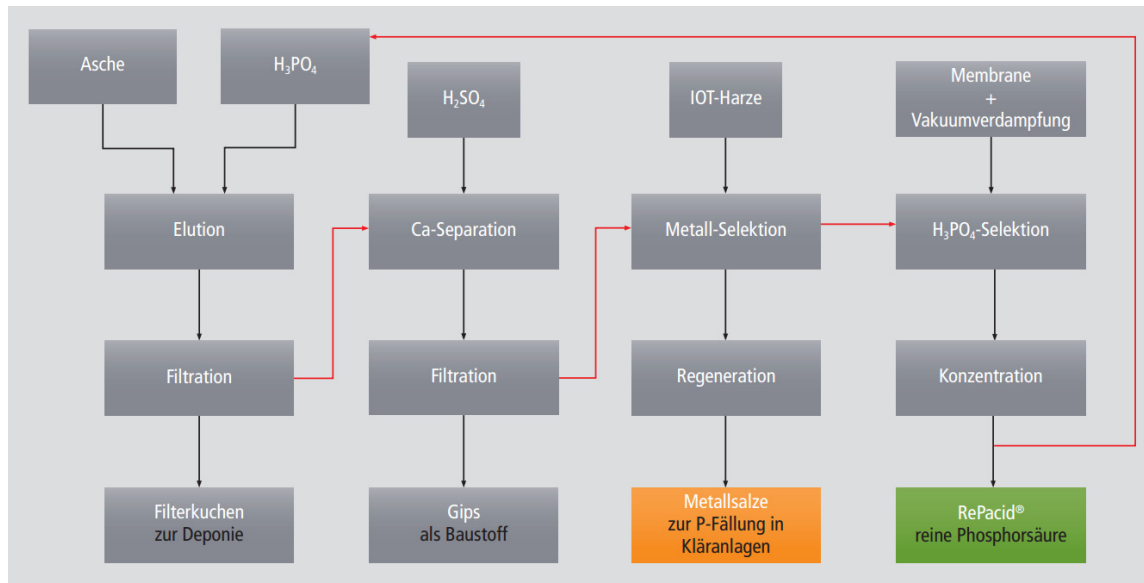


Abbildung 2: Das TetraPhos Prinzip

#### Schritt 1:

Asche wird in einem Reaktor mit 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. Der gewaschene Filterkuchen ist stichfest und wird deponiert (i.d.R. Deponieklasse 1 oder 2). Die Menge des verbleibenden Filterkuchens (in t) entspricht in etwa der Menge an eingesetzter Asche, so dass für die Deponierung keine zusätzlichen Kosten im Vergleich zur reinen Entsorgung entstehen.

#### Schritt 2:

Das aus der Asche gelöste Calcium wird durch Zugabe von Schwefelsäure aus der Roh-Phosphorsäure gefällt. Es bildet sich Calciumsulfat, das als Gips aus der Phosphorsäure abfiltriert wird. Zusätzlich wird mit den H-Ionen der Schwefelsäure durch Protolyse Phosphorsäure gebildet:



Kongress "Phosphor-Rückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik"  
am 24. und 25.06.2015 im Kursaal Stuttgart Bad Cannstatt

Insofern sind die H-Ionen der Schwefelsäure (H+) die eigentliche "Wirksubstanz", mit der aus dem Phosphat ( $PO_4^{3-}$ ) der Asche Phosphorsäure ( $H_3PO_4$ ) entsteht. Der gewaschene Gips wird ähnlich wie REA-Gips aus Rauchgasentschwefelungsanlagen als Baustoff verwertet.

**Schritt 3:**

Mit Hilfe von speziellen, sehr selektiven Ionentauscherharzen werden die restlichen Metalle wie Magnesium, Aluminium und Eisen entfernt. Durch Regeneration der Ionentauscherharze mit Säure (HCl oder auch  $HNO_3$ ) entsteht eine Metallsalzlösung, die wieder zur Phosphatfällung in Kläranlagen eingesetzt wird. Das bedeutet praktisch, dass ein Großteil des in der Kläranlage zur Fixierung des Phosphates im Klärschlamm eingesetzte Eisen bzw. Aluminium wieder verwendet werden kann. Dies bedeutet einen enormen Kostenvorteil für den Betrieb der Kläranlage.

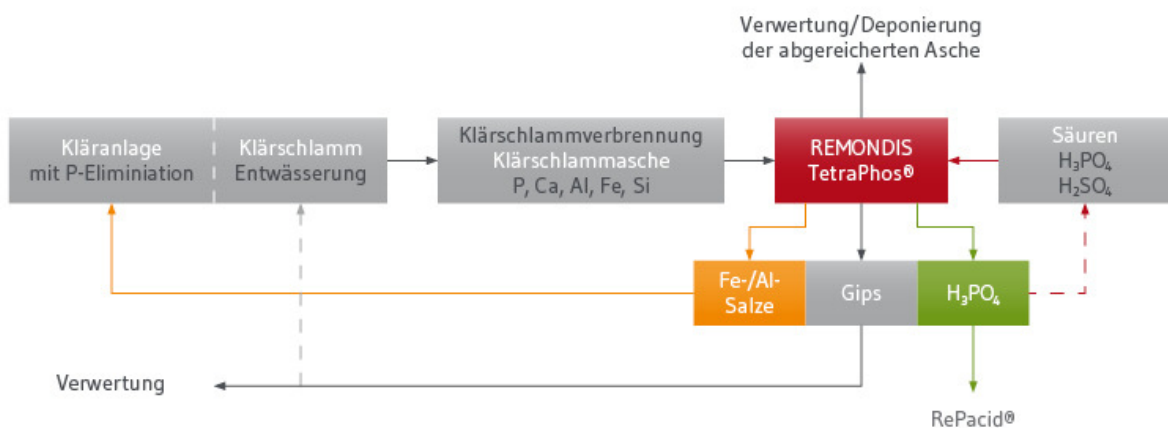
**Schritt 4:**

In einer Endstufe wird die metallarme Rohphosphorsäure auf RePacid® - Qualität gereinigt und auf ca. 75% konzentriert. Die erzeugte Phosphorsäure-Qualität ist erheblich reiner als die in der Phosphorindustrie eingesetzte Roh-Phosphorsäure (Merchant Grade Acid; MGA).

**Tabelle 2: Qualität der Recyclingsäure im Vergleich zur Rohsäure MGA**

[mg/kg]	Ca	Mg	Na	K	As	Fe	Al	Cu	Ni	Cr	Zn	Mn	Pb	Cd	U	F	Cl	SO <sub>4</sub>
MGA (74 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	500	2440	350	880	< 1	1440	1800	26	22	95	290	30	< 1	9	192	7.500	<500	19.000
RePacid® Konzentrat (70 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	20	<1	32	46	<1	172	42	<1	<0,1	<1	<1	<1	<0,1	<0,1	<0,1	18	185	13.500

Die Einbindung des Verfahrens in die gesamte Verfahrenskette Kläranlage – Verbrennung-Phosphorsäure zeigt die folgende Abbildung.



**Abbildung 4: Integration in die kommunale Abwasserreinigung**

## 4 FAZIT

Mit dem neuen REMONDIS TetraPhos®-Verfahren lässt sich aus Klärschlammasche auf relativ einfache Weise reine Phosphorsäure gewinnen, indem die Asche mit verdünnter Phosphorsäure zunächst eluiert und das Eluat in vier Stufen gereinigt wird. Das Verfahren ist durch Kreislaufführung der erzeugten Phosphorsäure in einzigartiger Weise wirtschaftlich, wobei zusätzlich Metallsalze von Aluminium und Eisen als Fällungsmittel für die simultane Phosphatfällung in Kläranlagen zurückgewonnen werden. Die gewonnene Phosphorsäure ist frei von Schwermetallen und somit prädestiniert zur Herstellung von Futtermitteln (DCP und MCP = Calciumphosphate) und reinen Düngemitteln. Mit dem REMONDIS TetraPhos® Verfahren schließt sich der Stoff- und Wirtschaftskreislauf für Phosphor erstmalig insgesamt und nachhaltig.

## 5 LITERATUR

- [1] Pinnekamp, J.; Weinfurtner, K.; Satorius, Ch.; Gäth, St.; u.a.:  
Phosphorrecycling - Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklungen eines strategischen Verwertungskonzeptes für Deutschland (PhoBe). Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung, Abschlussbericht 2011.
- [2] Lebek, M.; Ristow, R.; u.a.:  
Phosphorrückgewinnung aus industriellen Abwässern, das RePhos®-Verfahren; GWF Wasser/Abwasser 09/2009
- [3] Montag, D.; Doetsch, P.; Pinnekamp, J.; u.a.:  
Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen, insbesondere Phosphor aus der Asche von Klärschlamm; Abschlussbericht PASCH 2010.
- [4] Krüger, O.; Adam, Ch.:  
Monitoring von Klärschlammmonoverbrennungsaschen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Ermittlung ihrer Rohstoffrückgewinnungspotentiale und zur Erstellung von Referenzmaterial für die Überwachungsanalytik; Abschlussbericht im Auftrag des Umweltbundesamtes, Februar 2014