

ASH DEC VERFAHREN – THERMOCHEMISCHER AUFSCHLUSS VON KLÄRSCHLAMMASCHEN

Ludwig Hermann, Outotec, Oberursel

1 ABSTRAKT

Die Rückgewinnung von Phosphor mit dem thermochemischen ASH DEC Verfahren ist – nach den Ergebnissen des P-REX Projekts – die effektivste und kostengünstigste Methode um Phosphor aus Klärschlammaschen mit einer hohen Rückgewinnungsrate von 98% zu recyceln. Sie hat zudem den Vorteil, dass die meisten Spurennährstoffe mit dem Phosphat in den Nährstoffkreislauf zurückgeführt werden (Herzel, et al. 2015).

Weitere günstige Eigenschaften, die auf alle, auf der Rückgewinnung aus Asche basierenden Verfahren zutreffen, sind die hohe Nährstoffkonzentration im Rohstoff, die garantierte Freiheit von Bakterien, Pathogenen, Hormonen und anderen organischen Schadstoffen und die Nutzung des Energiegehalts des Schlammes.

In der verbesserten, auf dem Rhenania-Verfahren basierten, Variante wandelt der Prozess die schwer löslichen Kalzium- und Aluminiumphosphate aus der Klärschlammasche in gut lösliche Kalzium-Natrium-Phosphate um. In der reduzierenden Reaktor-Atmosphäre werden bei rund 900° die Schwermetalle Arsen, Cadmium, Blei und Zink über die Gasphase ausgetrieben, in einem Filtersystem aufgefangen und aus dem Stoffkreislauf ausgeschieden. Die zum Patent angemeldete Energierückgewinnung und – bei in die Schlammverbrennung integrierten Anlagen – die Zufuhr von heißer Asche in den Prozess minimieren den Energieverbrauch, so dass der Gesamtprozess eine deutlich positive Energiebilanz ausweist (Herzel, et al. 2015).

2 EINLEITUNG

Jede Person, die an eine Kläranlage angeschlossen ist, produziert rund 25-30 kg/Jahr Klärschlamm-Trockensubstanz, in Summe rund 12,5 Millionen Tonnen pro Jahr in den EU28 Mitgliedsländern. Im Klärschlamm jeder Person steckt ein Energiegehalt von rund 140 kWh. Darüber hinaus enthalten die Ausscheidungen jeder Person im Durchschnitt täglich 4,1 g Phosphat (P_2O_5) und 11 g Stickstoff (Reichel 2015).

Die 10,6 Millionen Bürger Baden-Württembergs produzieren daher über ihre Ausscheidungen jährlich 15.900 t Phosphat, 42.600 t Stickstoff und rund 1.500 GWh Energie, die in den Kläranlagen gesammelt und sinnvoll verwertet oder verschwendet werden können. 15.900 t Phosphat entsprechen rund 2/3 des jährlichen Verbrauchs an mineralischem Phosphatdünger in Baden-Württemberg. Die Kombination von anaerober Vergärung, Schlammverbrennung und Phosphatrecycling mit den besten verfügbaren

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

Technologien kann einen wesentlichen Beitrag zur energieneutralen Abwasserreinigung und zur Schonung der natürlichen Phosphatressourcen leisten.

Das vorliegende Manuskript erläutert die Methoden wie das Energiepotential gehoben, die natürlichen Ressourcen geschont und die Gewässer vor Eutrophierung und Algenwachstum bewahrt werden können.

3 GRUNDLAGEN

Die in diesem Beitrag dargestellten Informationen basieren auf Literaturquellen und den Leistungsdaten einer neuen Schlamm-Verbrennungsanlage, wie sie Outotec zuletzt für die Stadt und den Kanton Zürich für 1,4 Millionen Bürger konzipiert und gebaut hat, die direkt oder über 72 kleinere Kläranlagen die Anlage mit entwässertem Schlamm mit 30% Trockensubstanz versorgen. Die Integration von Phosphor-Rückgewinnung ist geplant und entsprechende Abklärungen sind im Gang.

Die Angaben zum thermochemischen ASH DEC Prozess wurden im Betrieb einer Demonstrationsanlage und in zahlreichen Versuchen erhoben und zuletzt in einer kontinuierlichen Pilotproduktion im halbindustriellen Maßstab im Rahmen des FP7 Projekts P-REX verifiziert (P-REX Technical Factsheet, February 2015).

4 DIE SCHLAMMVERBRENNUNG

Eine Tonne trockener Klärschlamm enthält 11.000-15.000 MJ (3-4,2 MWh) und rund 60-80 kg Phosphat. Die thermische Verwertung in einer Anlage nach dem letzten Stand der Technik kann rund 1/3 des Energiegehalts zur Erzeugung von Dampf, Wärme und Elektrizität sowie 98% des Phosphats aus der Asche als Dünger nutzbar machen.

Die Energiegewinnung aus Klärschlamm und das Recycling von Phosphat kann eine jener nachhaltigen Investitionen in die öffentliche Infrastruktur sein, die führende Ökonomen nachdrücklich zur Überwindung der wirtschaftlichen Stagnation in Europa fordern (Stiglitz, 2014). Die kombinierte Verwertung ist nachhaltig und macht sich durch die Vermeidung von CO₂ Emissionen, die Schonung der Phosphatreserven und die Ausschaltung des Risikos von Infektionen mit Pathogenen (z.B. EHEC) bezahlt.

Die Trends in der Abwasserreinigung gehen zu umfassenderer Klärung einschließlich der Eliminierung von Mikroverunreinigungen. Die Schweiz hat mit dem Gewässerschutzgesetz 2014 (GSchG) entsprechende politische Vorgaben eingeleitet und plant die Ausrüstung von 100 Kläranlagen in dicht besiedelten Gebieten. Auch in sensiblen Gebieten in Deutschland, z.B. in Ulm, wurde bereits die vierte Reinigungsstufe installiert. Eine weit verbreitete Technologie ist die Filterung mit Aktivkohle, die zusätzlich organische Schadstoffe und mehr Kohlenstoff - gleichbedeutend mit mehr Heizwert - in den Klärschlamm transferiert.



Abbildung 1) Klärschlamm-Monoverbrennung Zürich

Es ist nicht sinnvoll, Hormone und Pathogene aus dem Abwasser zu entfernen (genau gesagt, aus dem Abfluss der Kläranlage) und sie dann über den Boden wieder in den Kreislauf zu bringen. Die thermische Verwertung ist der einzige sichere Weg, das zu verhindern. Folglich wird der Nutzen der Klärschlammverbrennung steigen und innovative Nährstoffrückgewinnungs-Technologien werden die direkte Ausbringung von Klärschlamm verdrängen. So wird der Nährstoffkreislauf wieder geschlossen und werden Mehrwert, Wachstum und Jobs geschaffen.

5 VERWERTUNG DER ASCHE ALS PHOSPHATDÜNGER UND AUSSONDERUNG VON SCHWERMETALLEN

Am Beginn der Entwicklung des thermochemischen Verfahrens bei der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) und kurze Zeit später auch bei der ASH DEC Umwelt AG, standen die weitgehende Verwertung der Aschen-Inhaltsstoffe, die Vermeidung von Sekundärabfall und die Absonderung der Schwermetalle im Lastenheft. Man hat ein Verfahren entwickelt, das den Rohstoff Klärschlamm-Asche optimal verwertet und als Abfall lediglich Schadstoffe in konzentrierter Form, die sich auch zur Rückgewinnung der Schwermetalle eignet, hinterlässt (Adam, et al. 2009).

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

Die Asche enthält als Verbrennungsrückstand keine brennbaren Bestandteile (TOC<0,5%). Ihre Hauptbestandteile sind - in Abhängigkeit von der Herkunft der verbrannten Klärschlämme und den in der Abwasserbehandlungsanlage eingesetzten Fällmitteln - Phosphat-, Calcium-, Silizium-, Eisen- und Aluminiumverbindungen. Nebenbestandteile sind Schwermetalle wie Arsen, Blei, Cadmium und Chrom und Spurennährstoffe wie Kupfer, Nickel und Zink, die – je nach Standpunkt – auch als Schwermetalle gesehen und gesetzlich limitiert werden.

Die Asche aus der Verbrennung von kommunalen Klärschlämmen ist unbehandelt wegen erhöhter Schwermetallbelastungen und wegen der schlechten Pflanzenverfügbarkeit der Phosphate als Dünger ungeeignet (Severin, 2012). Klärschlammaschen haben vergleichbar hohe Phosphatgehalte wie Rohphosphat, unterscheiden sich aber in Ihrer sonstigen Zusammensetzung beträchtlich. Aus diesem Grund kann man Klärschlammaschen nicht ohne weiteres mit den bekannten Aufschlüssen für Düngemittel behandeln und Rohphosphat durch Aschen substituieren (Hermann, 2011).

Tabelle 1) Rohphosphat im Vergleich mit phosphatreichen Sekundärrohstoffen

Substance	Khouribga rock MA	D ¹⁾ Animal by-products	NL ²⁾ Poultry manure	NL Pig manure 1	NL Pig manure 2	NL WWTP Sludge
P ₂ O ₅ %	32.97	32.50	22.71	23.60	22.00	21.30
CaO %	51.34	44.10	37.19	17.90	16.80	15.70
SiO ₂ %	2.35	1.80	3.19	15.70	10.90	21.60
Al ₂ O ₃ %	0.40	1.10	0.79	1.70	1.00	10.80
Fe ₂ O ₃ %	0.20	1.00	1.05	2.10	11.90	16.30
MgO %	0.30	3.00	6.67	13.10	11.00	2.90
Na ₂ O %	0.80	7.90	3.59	1.60	1.80	1.00
K ₂ O %	0.10	2.90	17.17	6.80	7.70	1.00
SO ₃ %	1.70	4.30	6.71	6.10	11.70	5.00
Cd mg/kg P ₂ O ₅	51.60	0.92	21.09	10.17	12.72	13.76
Pb mg/kg P ₂ O ₅	9.10	26.77	475.56	33.89	36.36	943.67
Zn mg/kg P ₂ O ₅	700.00	1'415.38	12'091.59	31'355.93	25'000.00	10'239.43

6 DER THERMOCHEMISCHE AUFSCHLUSS MIT DEM ASH DEC VERFAHREN

Der ASH DEC Prozess ist ein physikalisch-chemisches Verfahren, bei dem der phosphatreiche (~20% P₂O₅) Rohstoff und mineralische Hilfsstoffe vermischt und bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Mischung thermisch behandelt werden. Dabei werden die im Dünger unerwünschten und teilweise toxischen Schwermetalle verdampft. Bedingt durch die niedrigen Kupfer-Grenzwerte in den Düngemittelverordnungen Deutschlands und der Schweiz war bis 2008 die

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

Abscheidung von Kupfer der Schlüsselparameter für ein den gesetzlichen Anforderungen entsprechendes Verfahren. Die Grenzwerte waren über den Einsatz von festen Additiven wie Kalzium- und -bevorzugt - Magnesiumchlorid erreichbar. Mit der Zugabe von 10-15% Magnesiumchlorid wurden die Schwermetalle Cadmium, Blei, Kupfer und Zink nahezu quantitativ abgeschieden und Kalzium-Magnesium-Phosphate gebildet, die auf tendenziell sauren Böden ($\text{pH} < 7$) sehr gut wirksam waren. Auf alkalischen Böden war die Düngewirkung mangelhaft (Nanzer, et al. 2014).

Nachdem im Dezember 2008 Kupfer und Zink aus der Schadstofftabelle der deutschen Düngemittelverordnung gestrichen worden waren, hat sich der Entwicklungsschwerpunkt von der extremen Schwermetallabscheidung zur Verbesserung der Pflanzenverfügbarkeit verschoben. Der Mangel der schlechten Düngewirkung auf alkalischen Böden wurde durch den Einsatz von Natriumverbindungen um den Preis einer weniger effektiven Schwermetallabscheidung behoben. Das Ergebnis wurde als modifiziertes ASH DEC Verfahren vorgestellt.

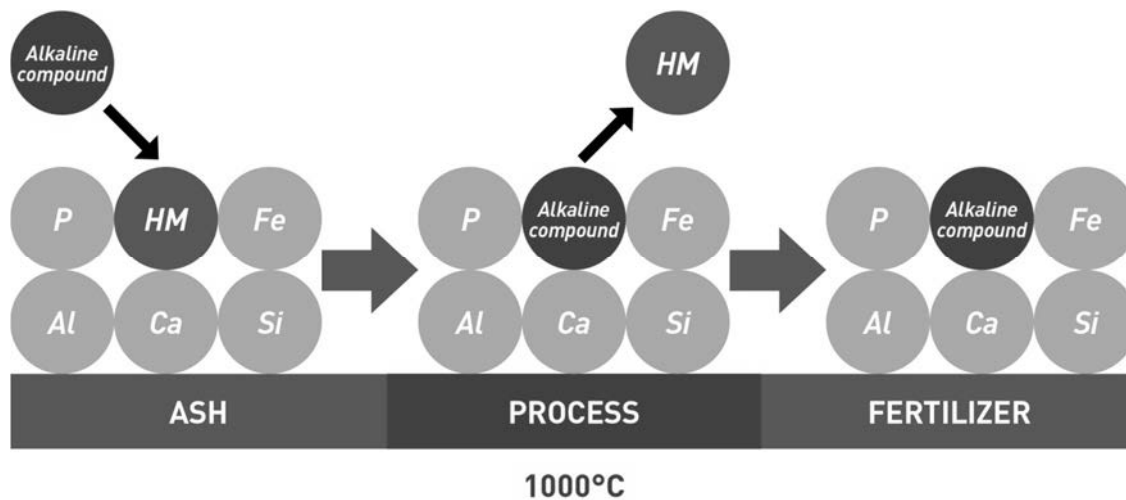


Abbildung 2) Funktionsprinzip des modifizierten ASH DEC Verfahrens

Der thermochemische Aufschluss von Klärschlamm- oder phosphatreichen Biomasseaschen mit dem modifizierten ASH DEC Verfahren ist eine Weiterentwicklung des ursprünglich unter dem Namen „Rhenania“ bekannten Verfahrens zum thermischen Aufschluss von Rohphosphat mit Soda bei Temperaturen im Bereich von 1.000-1.200°C (Werner, 1981). Rhenaniaphosphat ist als Glühphosphat (engl. Calcined Phosphate) in der europäischen Düngemittelverordnung (EC) 2003/2003 als sog. EG-Düngemittel definiert.

Im modifizierten ASH DEC Verfahren wird der Rohstoff mit Soda im Verhältnis von 70:30 ($\text{P}_2\text{O}_5:\text{Na}_2\text{CO}_3$) in einem Drehrohrofen vermischt und auf 850-950°C erhitzt, so dass sich unter dem Einfluss der Temperatur die Natriumverbindung zersetzt und Na-Ionen im Phosphatgitter an die Stelle von Calcium-Ionen treten. Die neue Verbindung ist Calcium-Natrium-Phosphat (CaNaPO_4). Die freien Ca-Ionen gehen Verbindungen mit den in der Klärschlamm-Asche vorhandenen Siliziumoxiden ein und bilden Kalziumsilikate.

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

Während im ursprünglichen ASH DEC Verfahren Schwermetalle durch die Zugabe von Chlorträgern und die Bildung von leicht flüchtigen Schwermetallchloriden abgeschieden wurden, werden im modifizierten Verfahren Schwermetalle in Elementform, durch reduzierende Fahrweise des Reaktors, ausgetrieben. Dabei verschiebt sich der Schwerpunkt der Metallabscheidung auf solche Metalle, die als Element einen hohen Dampfdruck haben, insbesondere Arsen und Cadmium. Blei bildet immer noch Bleichloride mit dem in der Asche vorhandenen Chlor. Zink wird geringfügig und Kupfer nicht mehr abgeschieden. Die Voraussetzungen für die Modifikation hat der deutsche Gesetzgeber geschaffen, indem Kupfer und Zink nicht mehr mit den Gesamtgehalten als Schwermetalle limitiert sind, sondern als Spurennährstoffe behandelt werden.

Die endgültige Abscheidung der Schwermetalle aus der Gasphase erfolgt durch Abkühlung des Abgases und damit einhergehender Kondensation der Metalle zu Feststoffen. Sie werden in einem Elektrofilter bei rund 400°C aus dem Abgas ausgeschieden und können wiederverwertet oder deponiert werden. Mit der Restwärme des Abgases nach dem Filter wird Soda vorgewärmt, so dass es bereits mit knapp 400°C in den Drehrohrofen aufgegeben wird.

Das Produkt ist hoch pflanzenverfügbar, was sich in der Löslichkeit von 80-90% in Ammonicitrat ausdrückt. In der Praxis entspricht das den 80-90% Wasserlöslichkeit von mit Schwefel- oder Salpetersäure aufgeschlossenen Düngerphosphaten. Die Düngewirkung ist auf allen Böden vergleichbar mit konventionellen Phosphatdüngern, was bereits in mehreren Topf- und Feldversuchen gezeigt werden konnte (Severin 2012).

Der Soda-Einsatz liegt in der Praxis über dem in der Literatur empfohlenen, molaren Verhältnis von 1:1,4 ($P_2O_5:Na_2O$). Zudem hat Soda einen hohen Umweltfußabdruck. Im Rahmen von eigenen und gemeinsamen Forschungs- und Entwicklungsprojekten, insbesondere mit der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, ist es gelungen, Soda durch andere Natrium- bzw. Kaliumverbindungen wie Natriumsulfat zu ersetzen. Das senkt die Kosten und den Umweltfußabdruck des Verfahrens. Die gute Wirkung der Produkte wird vom Einsatz anderer Natrium- oder Kaliumverbindungen nicht beeinflusst. Darüber hinaus kann mit dem zum Patent angemeldeten Einsatz von Natrium-Schwefelverbindungen der im Klärschlamm enthaltene Schwefel über den Zusatzstoff in den Dünger zurückgeführt werden, indem die bei der Abgasreinigung entstehenden Natriumsulfate als Additiv recycelt und muss relativ weniger Natriumsulfat als Soda der Asche zugesetzt werden.

Die Weiterentwicklung des Verfahrens bei Outotec hat einerseits die Optimierung des Energieverbrauchs (das ursprüngliche Rhenania Verfahren wurde 1982, nach der ersten Ölkrise, eingestellt) und andererseits die gezielte Aussonderung von Schwermetallen durch eine reduzierende Atmosphäre in Teilbereichen des als Reaktor gewählten Drehrohrofens umfasst. Die Schadstoffe Arsen, Blei und Cadmium werden zu 60-90% aus dem Produkt entfernt, in einem separaten Filter

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

aufgefangen und können – wenn eines Tages der gesamte Kreislauf geschlossen wird – auch recycelt werden.

Die reduzierende Atmosphäre wird durch die Aufgabe eines Reduktionsmittels - bevorzugt trockener Klärschlamm - im Drehrohrofen erzeugt. Über das Reduktionsmittel können rund 10-15 Massenprozent Klärschlamm zusätzlich in dem Verfahren verwertet werden: bei einer Anlage mit 23.000 Jahrestonnen Durchsatz ergibt das 3.000 Tonnen Schlamm, 14.000 Tonnen Asche und 6.000 Tonnen Natriumverbindung. Abhängig von der stofflichen Zusammensetzung der Klärschlammasche können die Einsatzmengen auch abweichen.

7 DÜNGERPRODUKT

Das Produkt aus dem Reaktor ist ein Feinkorn, das für den Einsatz in der Landwirtschaft entsprechend den Anforderungen moderner Düngestreuer zu einer Korngröße von 3-4 mm granuliert werden sollte. Dabei können weitere Primärnährstoffe wie Stickstoff oder Kalium, oder auch Run-of-Pile Triple-Superphosphat zur Erhöhung des Nährstoffgehaltes verwendet werden.

In der von 2008-2010 betriebenen Pilotanlage wurde PK-Dünger hergestellt, der im Düngemittelwerk der LONZA AG in Visp, Schweiz, zu NPK 20-8-8 Mehrnährstoffdünger konfektioniert wurde. Nachdem LONZA reines Ammoniumnitrat mit der von ASH DEC gelieferten PK-Komponente vermischte, wurden aus Sicherheitsgründen sehr hohe Anforderungen an die Reinheit der gelieferten Inhaltsstoffe gestellt, die regelmäßig erfüllt wurden.

Zum Unterschied von konventionellen Phosphatdüngern sind die im thermochemischen Verfahren hergestellten Glühphosphate nicht sauer und tragen daher nicht zur Versauerung der Böden bei. Die Zusatzstoffe sind durchwegs Nebenprodukte anderer Verfahren und haben als solche keinen relevanten Umweltfußabdruck. Der Energieverbrauch bei der Produktion wird weitgehend durch den Energieüberschuss bei der Schlammverbrennung aufgewogen. Das Klimaerwärmungspotential beträgt lediglich 0,64 kg CO₂ Äquivalente (Hermann und Reuter, 2013).

8 SCHLUSSFOLGERUNG

Der thermochemische Aufschluss von Klärschlammaschen steht in der Tradition von thermischen Verfahren, mit denen von 1910 bis 1980 Phosphatdünger in Deutschland produziert wurden. Thomasphosphat und Rhenaniaphosphat waren die meistverkauften Phosphatdünger in Deutschland. Energiekrise und neue Verfahren der Stahlproduktion haben die Lebenszyklen dieser Produkte beendet. An ihre Stelle sind meist hoch konzentrierte Mehrnährstoffdünger getreten, hauptsächlich Di-Ammoniumphosphat (DAP) und Mono-Ammoniumphosphat (MAP, nicht zu verwechseln mit dem auch als MAP bezeichneten Struvit). Im Unterschied zum nasschemischen Aufschluss, der mit großen Abfallmengen zu kämpfen hat, hinterlässt der ASH DEC Prozess nur rund 30-40 kg Abfall pro Tonne

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

Asche. Dagegen sind die Möglichkeiten zur weiteren Aufkonzentration der Nährstoffe limitiert – im Wesentlichen weist das Produkt eine ähnliche Phosphatkonzentration auf, wie die Asche und enthält zusätzlich Schwefel als Sekundärnährstoff. Hinsichtlich der Nährstoff-Gehalte und –Konzentration ist das Produkt vergleichbar mit Single-Superphosphat, das auf dem europäischen Markt eine geringe Bedeutung hat. Die niedrige Nährstoffkonzentration wird heute als Mangel gesehen, könnte sich im Hinblick auf Precision Farming aber auch als Vorteil erweisen: die geringere Konzentration erlaubt eine bessere Dosierung. Schwefel, Kalk und Spurennährstoffe ergänzen den Primärnährstoff, Böden werden nicht versauert und die Wurzelbildung wird stimuliert. Diese Eigenschaften interessieren auch die biologische Landwirtschaft, die eine zunehmend positive Haltung zu diesem Düngertyp einnimmt.

9 REFERENZEN

- Adam, C. et al., 2009. Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. *Waste Management* 29, pp. 1122-1128.
- Hermann, L., 2010. *Phosphatdünger aus dem erneuerbaren Rohstoff Klärschlammasche - Stand der Entwicklung*. s.l., VDI Wissensforum.
- Hermann, L., 2011. How Energy from Livestock Manure can reduce Eutrophication. *Ecoregion Perspectives "Sustainable agriculture in the Baltic Sea Region in times of peak phosphorous and global change"*, pp. 58-62.
- Hermann, L. & Reuter, M., 2013. Environmental Footprint of Thermo-Chemical Phosphate-Recycling. *Journal of Earth Science and Engineering* 3 (2013), pp. 744-749.
- Herzel, H., Krüger, O., Hermann, L. & Adam, C., 2015. Sewage sludge ash – a promising secondary phosphorus source for fertilizer production. *Science of the total environment*, p. in press.
- Nanzer, S. et al., 2014. The plant availability of phosphorus from thermo-chemically treated sewage sludge ashes as studied by ³³P labelling techniques. *Plant Soil*, DOI 10.1007/s11104-013-1968-6.
- Reichel, M., 2015. *Sludge digestion with high dry solid matter - chances, limits, challenges*. Vienna: TU-Vienna.
- Severin, M., 2012. *Phosphatlöslichkeiten und Phosphatdüngewirkung von Stoffen aus der Klärschlammaufbereitung – Betrachtung unterschiedlicher Aufbereitungsverfahren*. Braunschweig: Julius Kühn Institut.
- Stiglitz, J., 2014. *Social Europe*. [Online] Available at: <http://www.socialeurope.eu/> [Zugriff am 12 02 2014].
- Werner, W., 1981. *Der Rhenania Dünger - Monographie über Herstellung, Eigenschaften und Wirkung der Rhenania-Dünger*. Hannover: VERLAG M. & H. SCHAPER.