RePhoR
REGIONALES PHOSPHOR-RECYCLING

GEFÖRDERT VOM
Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

BAM
Bundesanstalt für
Materialforschung
und -prüfung

Sicherheit in Technik und Chemie

03.05.2023 – Statusseminar RePhoR

Rhenania

MODIFIZIERTES RHENANIA PHOSPHAT AUS KLÄRSCHLAMMASCHE FÜR BAYERN

Christian Adam und Hannes Herzel

Schwerpunkte im Projekt

Rhenania

BAM

Errichtung/Betrieb einer großtechnischen Demonstrationsanlage

- AshDec®: thermochemischer Prozess zur Behandlung von Klärschlammasche
- Inbetriebnahme Mitte 2024 mit 15.000t/a

Qualität der P-Rezyklate

- Chemisch-/mineralogische Untersuchungen
- Gefäß- und Feldversuche zu Düngewirkung / Pflanzengesundheit (P, Silikate, Spurenstoffe)

Evaluierung und Lebenszyklusanalyse

- Ökobilanzierung
- Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Übertragbarkeit auf weitere Regionen

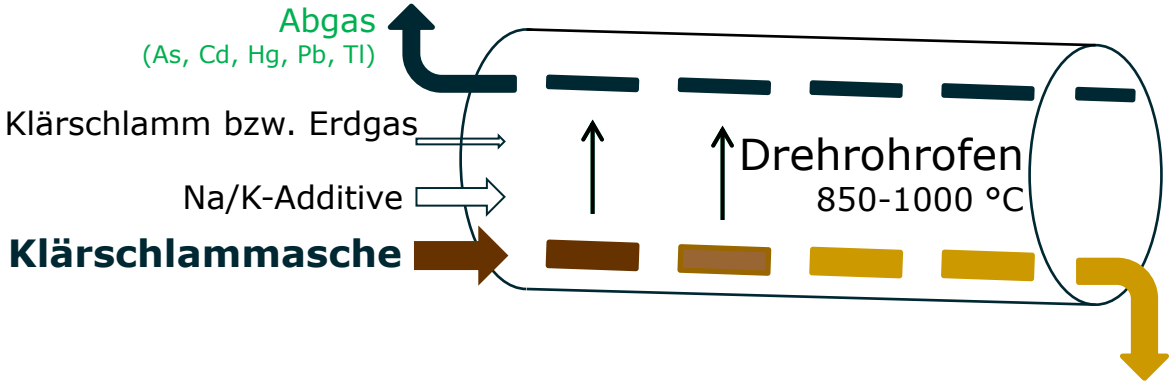
- Akquise Aschen deutscher und europäischer Verbrennungsanlagen
- Untersuchungen an hoch SM-belasteten KSA
- Auslegung großtechn. Anlagen und Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

AshDec® - Verfahren
(adaptiert von Rhenania-Verfahren)

- Thermochemische Behandlung im Drehrohrofen zwischen 850-1000 °C
- **Asche** + **Na/K-Additive** (e.g., Na_2CO_3, Na_2SO_4, K_2SO_4) + reduzierende Bedingungen

→ Verdampfung einiger Metalle (As, Cd, Hg, Pb, Tl)

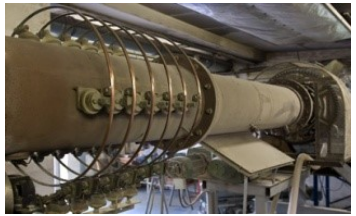
→ P-Phasenumwandlung zu **$CaNaPO_4$ - $CaKPO_4$** (P_{NAC} 90-100%)



AshDec-Produkt
(enthält $CaNaPO_4$-$CaKPO_4$)

AshDec®-Produktionskampagne Nov. 2020
Material für agrarwiss. Untersuchungen

- Produktion ~ **2 t AshDec®-Produkte**
- Variation Temperatur/Atmosphäre (red./ox.)
  - max. 98% P_{NAC}-Löslichkeit (950°C)
  - SM-Entfernung unter red. Bedingungen:
    Pb~65%, Cd~80%, As~50%, (Hg, Tl<BG)
    (keine Entfernung von Cr, Cu, Ni)



1,1 t AshDec®-Produkt
(reduzierende Atmosphäre, 950°C)

→ **Mahlung / Homogenisierung**

→ **1,1 t** LfL

Feldversuche

- Lichtenau
- Landsberg (Lech)
- Viehhausen

→ **40 kg**

Gefäßversuche

INSTITUT FÜR BAUSTOFF FORSCHUNG FEhS UNIVERSITÄT BONN

→ **1 kg**

HGoTECH GmbH

Feldversuche 2021-2023 im ökologischen Landbau

Einmal Düngung für 3 Jahre Versuchsserien

1. Serie 2021-2023:

Mais: keine Unterschiede im TM-Endertrag, aber signifikante Unterschiede beim P-Gehalt und P-Entzug

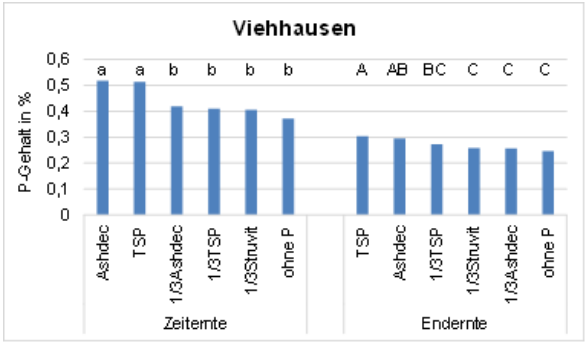
Roggen: geerntet und in Auswertung

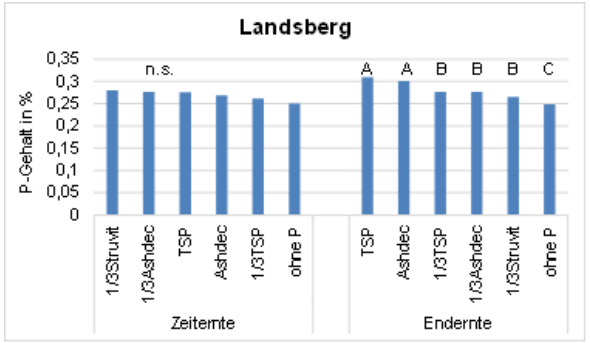
Kleegras: gesät

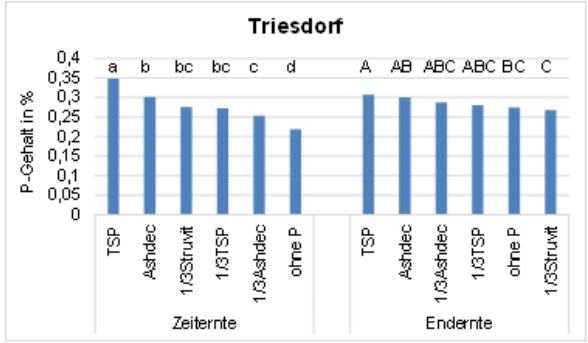
2. Serie 2022-2024:

Mais: geerntet und in Auswertung

Roggen: gesät







P-Gehalte in den Ernten vom Mais 2021 (1.Serie)

Gefäßversuche: Experimenteller Aufbau

P-Düngervarianten
- AshDec-Produkt, Klärschlammasche und Struvit
- Kontrollen: TSP, RP, Null P

P-Düngestufen/P-Level
- (0 g), 0,2 g und 0,4 g Dünger P/Gefäß

Versuchspflanzen
- 2021: Sommerweizen
- 2022: Mais

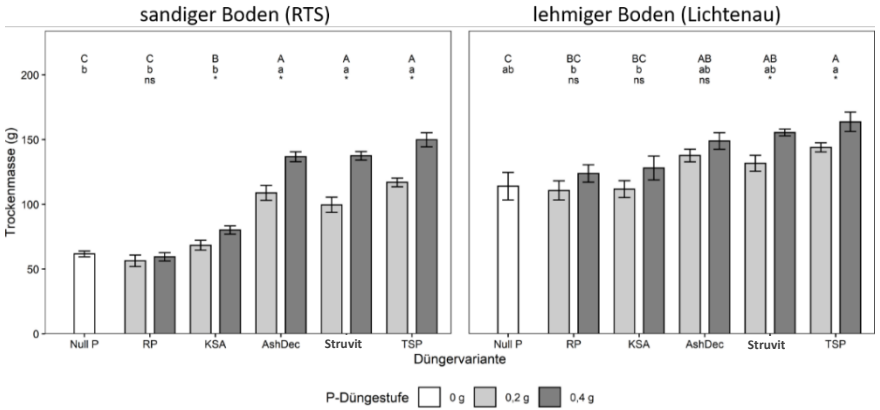
4 Versuchsböden

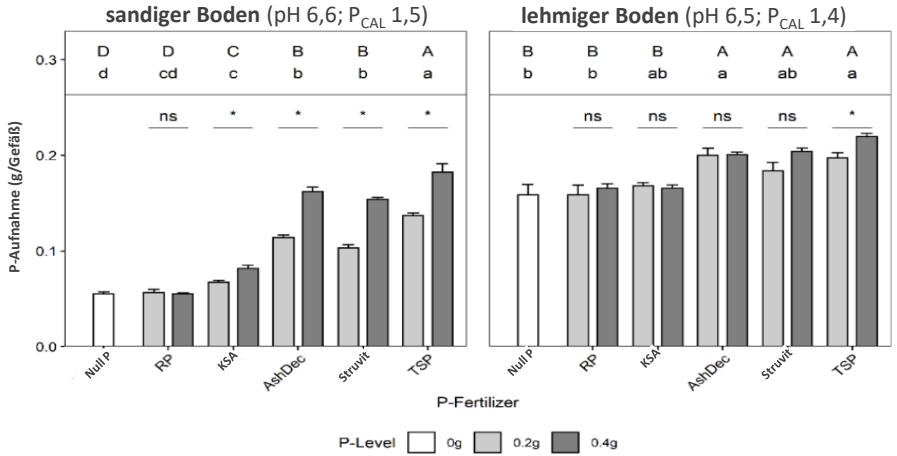
		pH	P_{CAL} [3)]	*Boden-Bezeichnung*
RTS [1)]	Eifel	6,6	1,5	sandig
Bellersen [2)]	NRW	4,8	1,7	sauer schluffig
Lichtenau	Bayern	6,5	1,4	lehmig
Viehhausen[2)]	Bayern	6,7	4,8	neutral schluffig

[1)] RTS=Rasentragschicht; [2)] Nur 2021; [3)] mg/100g

Indikatoren für die Düngewirksamkeit:
1. Pflanzenverfügbares P im Boden (CAL-P) nach Düngung
2. Biomasse
3. P-Aufnahme der Pflanzen

Gefäßversuch 2022:
Trockenmasse und P-Aufnahme von Mais



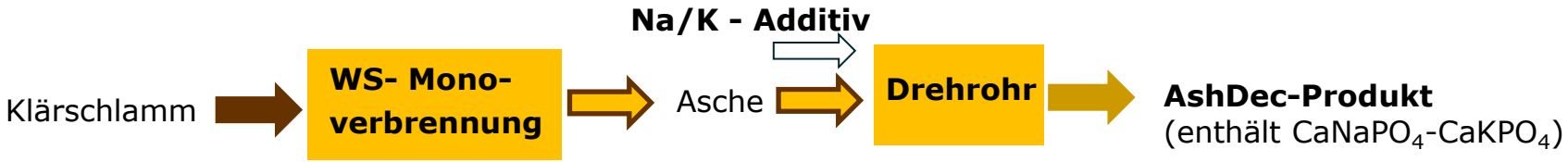


P-Aufnahme Düngung mit AshDec bzw. Struvit:

- Sandiger Boden: niedriger als TSP
- Lehmiger Boden: vergleichbar zu TSP
- Signifikant höhere Düngewirkung als KSA

Verfahrensvarianten in R-Rhenania

Verfahren A mit nachgeschaltetem Drehrohrofen



Verfahren B direkt in der Rostfeuerung

Versuchskampagne Mai 2022

Verfahren B
Versuchskampagne Mai 2022

sePura. Wir machen was draus. Intelligente Lösungen für Industrie und Landwirtschaft.

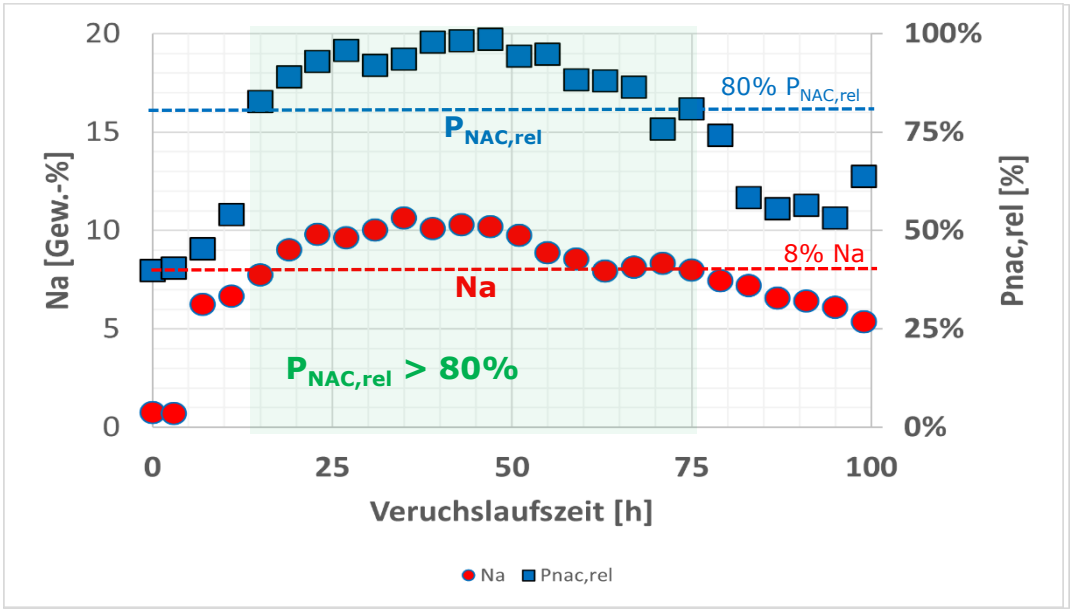
EMTER GmbH

BAM

- Auf einer Linie der Verbrennungsanlage (im laufenden Betrieb der Rostfeuerung)
- Mischen Klärschlamm und Na_2CO_3 vor der Verbrennung
- Verweilzeit auf 20 min erhöht (Drehzahl des Rosts reduziert)
- Reduzierende Fahrweise des Ofens
- Variation: Na_2CO_3-Dosierung

Dauer:	4 Tage (>100 h)		
Probennahme:	alle 4 Stunden	→	26 Proben von Eintrag und Austrag (Produkt)
Eintrag:	~3,0 t/h TS Klärschlamm	→	~300 t TS Klärschlamm
Austrag:	~1,0 t/h Produkt	→	~100 t Produkt

Versuchskampagne Mai 2022
Ergebnisse Produkt: P-Löslichkeit



- $P_{NAC,rel}$ erhöht durch Dosierung von Na_2CO_3
- Von 40% auf 100%
- Plausibler Verlauf:

Na > 10 % korreliert mit $P_{NAC,rel}$ > 95%

Na > 8 % korreliert mit $P_{NAC,rel}$ > 80%

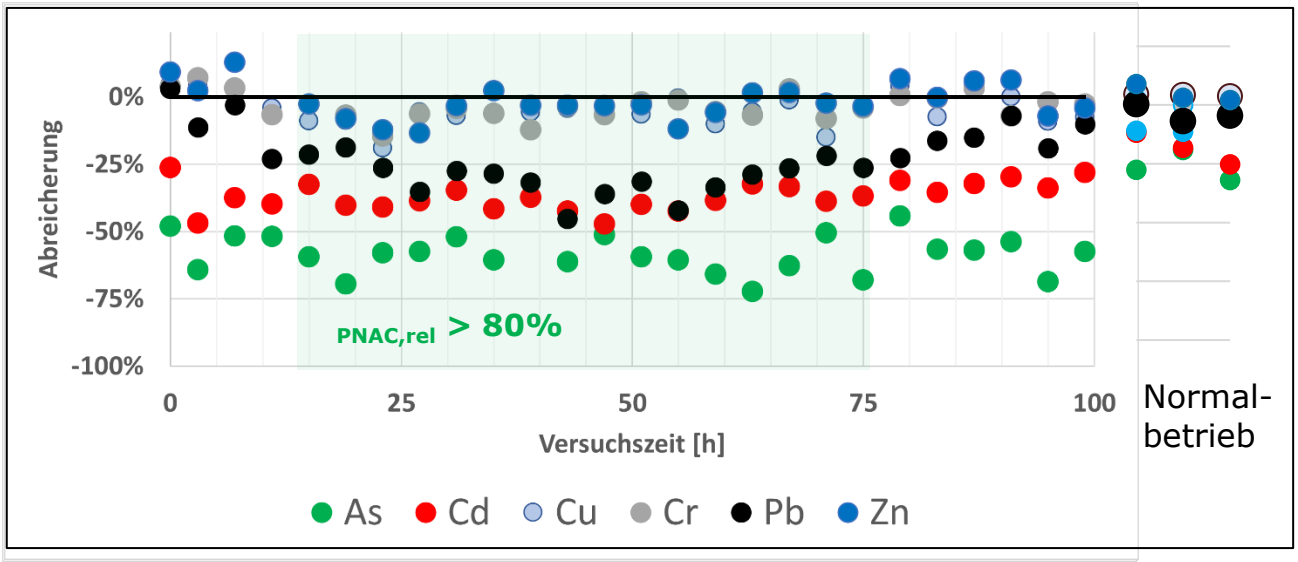
$P_{NAC,rel}$: Indikator für die Pflanzenverfügarbeit
(Löslichkeit in Neutralammoniumcitrate-Lösung bei 65°C/1h)

Vergleich der Ascheprodukte Verfahren A und B

		Probedatum	$P_{NAC,rel}$	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Si
Verfahren				[Gew.-%]								
ohne Behandlung	**Asche Altenstadt**	2020	40%	5,2	12,9	10,0	0,9	2,3	0,6	9,8	0,6	8,8
A	**AshDec**	2020	**89%**	5,9	11,9	9,3	0,7	2,1	**10,5**	8,4	0,4	7,7
B	**Rostfeuerung**	2022	**96%**	6,5	12,1	7,9	0,5	2,2	**10,7**	8,6	**1,2**	7,2

- $P_{NAC,rel}$ – Werte und Korrelation zu Na vergleichbar in beiden Verfahren
- Höherer Schwefelgehalt bei Na-Dosierung in die Rostfeuerung:
  - Verbleib von Schwefel im Produkt anstelle der Abscheidung in der Abluftreinigung
  - Verlust von S: ohne Na-Dosierung 60%; mit Na-Dosierung 30%
  - Reagiert S aus Klärschlamm mit Na-Additiv zu Na_2SO_4 bzw. Na-S-Alumosilikaten?
  - Wasserlöslichkeit von S = 50%

Versuchskampagne Mai 2022
Ergebnisse im Produkt: Schwermetalle



Massenbilanzen Edukt und Produkt

- Ergebnisse plausibel
- Keine Entfrachtung: Cu, Cr, Ni, Zn
- Entfrachtung: As, Cd, Pb
- Maximale Abreicherung: (mit HNO_3/$HClO_4$/HF-Aufschluss)

As 70%	(25%*)
Cd 45%	(20%*)
Pb 40%	(0%*)

*Abreicherungen im Normalbetrieb der Rostfeuerung

Vergleich der Ascheprodukte Verfahren A und B

		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
		[mg/kg]							
		Grenzwerte für Königswasser-Extraktionen [2]							
Grenzwerte[1]		40	10,3 [3]	*300* [4]	900	1	80	150	5000
Verfahren		Extraktion mit $HNO_3/HClO_4/HF$							
ohne Behandlung **Asche Altenstadt**	2020	10,5	1,10	102	552	0,9	56	56	1756
A **AshDec**	2020	**6,8**	**0,25**	96	448	**0,4**	51	**23**	1510
B **Rostfeuerung**	2022	**6,4**	**0,17**	83	449	**0,5**	52	**31**	1752

[1] DüMV – Anlage 1 Abschnitt 4.1.1 für Cu und Zn; Anlage 2 Tabelle 1.4 für As, Cd, Cr, Hg, Ni und Pb
[2] DIN 16174: Methode B Königswasser; Mikrowelle: 175°C
[3] Grenzwert für Cd: 50 mg Cd/P_2O_5; berechnet für 9% P
[4] Kennzeichnungswert

Verfahrensvarianten A und B in R-Rhenania

Verfahren A (AshDec) im nachgeschalteten Drehrohrofen:

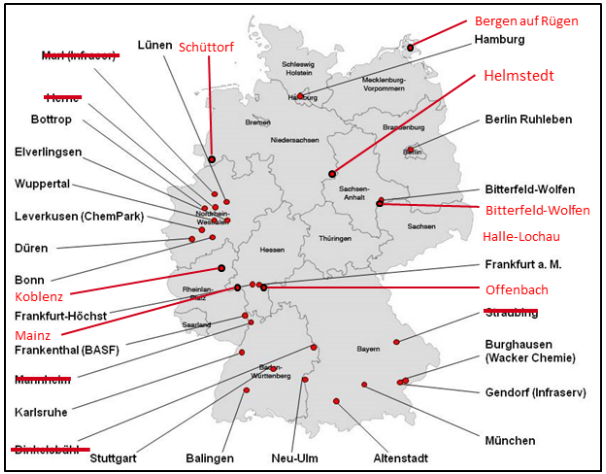
- ✓ Ausgereiftes Verfahren und erprobt im technischen Maßstab
- ✓ Entkoppelt von der Verbrennung
- ✓ Potential für Maßnahmen zur weitergehenden Abtrennung von SM (z.B. Einsatz von Chloriden)
- ✓ Einsetzbar hinter etablierten Wirbelschichtanlagen, höhere Verbreitung in D
- ✓ Bestätigte hohe Pflanzenverfügbarkeit des Phosphates im Produkt
- – Im Vergleich zu B höhere Invest- (Drehrohrofen) und Betriebskosten (Erdgas) + Auswirkung Ökobilanz
- – Keine Realisierung am Standort Altenstadt aufgrund hoher Erdgaspreise, bzw. Verfahren B vorteilhaft

Verfahren B direkt in der Rostfeuerung:

- ✓ Erfolgreicher Testbetrieb über 100h mit 3t/h TS Klärschlamm in der Rostfeuerung Altenstadt
- ✓ Geringe Investitions- (Silos, Mischanlagen) und Betriebskosten (kein Erdgas) + bessere Ökobilanz
- ✓ Chemische Zusammensetzung und $P_{NAC,rel}$ des Produkts vergleichbar zu Verfahren A
- ✓ Höhere S-Gehalte als Verfahren A (wahrscheinlich Bildung von wasserlöslichem Na_2SO_4)
- – Kaum geeignete Feuerungsanlagen in D zur Umrüstung (geringere Verbreitung in D)
- – Prozessschritte nicht unabhängig voneinander (bisher aber keine konkreten Nachteile identifiziert)

Klärschlammasche-Monitoring / Behandlung belasteter Aschen

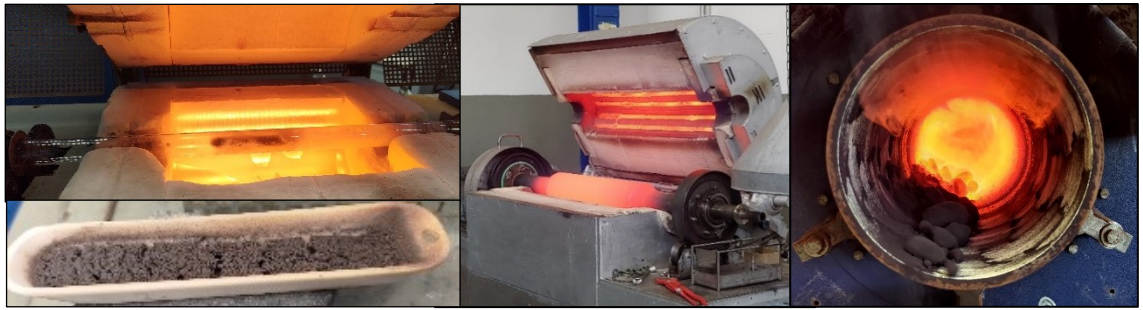
- Bisher von 24 Anlagen jeweils 3 Monatsproben erhalten
- Matrixelemente / Schwermetalle (HNO_3/$HClO_4$/HF; Aqua regia)
- P-Löslichkeiten: P_{NAC} und P_{citr}
- Vergleich mit Monitoring aus 2012/13



Versuche im Labormaßstab mit AshDec-Prozess (Verfahren A):

- Additive für Metallentfernung: NaCl, $MgCl_2$, NH_4Cl, HCl
- Additive für P-Verfügbarkeit: Na_2CO_3, NaOH, K_2CO_3, KOH

Korundtiegel → Pendelrohrofen → Drehrohrofen



- Auslegung einer großtechnischen Anlage zur thermochemischen Behandlung Schwermetall-belasteter Aschen
- „Case Study", Planung Industrieanlage und Vergleich mit anderen Verfahren

Nächste Schritte in Phase 2

- **Errichtung Demonstrationsanlage in Altenstadt: Verfahren B, integriert in Rostfeuerung**
  - Investitionen sehr viel geringer
  - Genehmigung einfacher und schneller
  - Inbetriebnahme Mitte 2024
  - Verlängerung des Gesamtvorhabens (kostenneutral um 1 Jahr)

- **Kleintechnische Untersuchungen zu Verfahren A, nachgeschalteter Drehrohrofen**
  - Fokus: Übertragbarkeit auf weitere Regionen (höhere SM-Belastungen)
  - Aschen aus D und der EU (Monitoring weitgehend abgeschlossen)

- **Agrarwissenschaftliche Untersuchungen zur Düngewirkung**
  - Auswertung der bereits geernteten Feldversuche
  - Zusätzliche Gefäßversuche zum Vergleich der Produkte aus Verfahren A und B
  - Untersuchungen zur Düngewirkung von Kalium als Additiv im thermochemischen Prozess

Herzlichen Dank
für Ihre Aufmerksamkeit!

Kontakt:
Christian Adam
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Telefon: +49 30 8104-5670
Email: christian.adam@bam.de