



Thermochemischer Aufschluss von Klärschlammmaschen

Workshop Abwasser – Phosphor – Dünger
Berlin, 28. und 29. Januar 2014

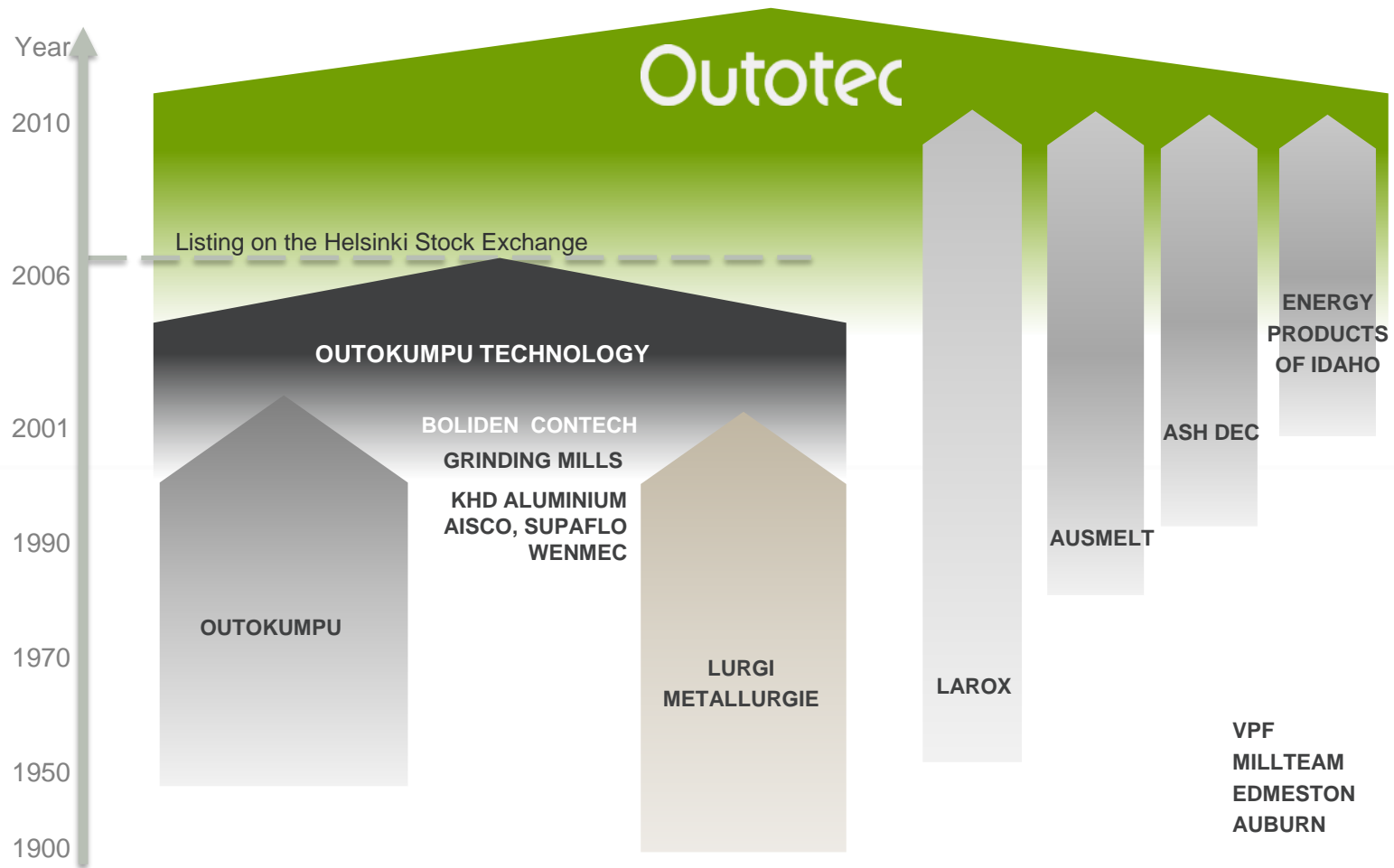
Ludwig Hermann

Outotec

Agenda

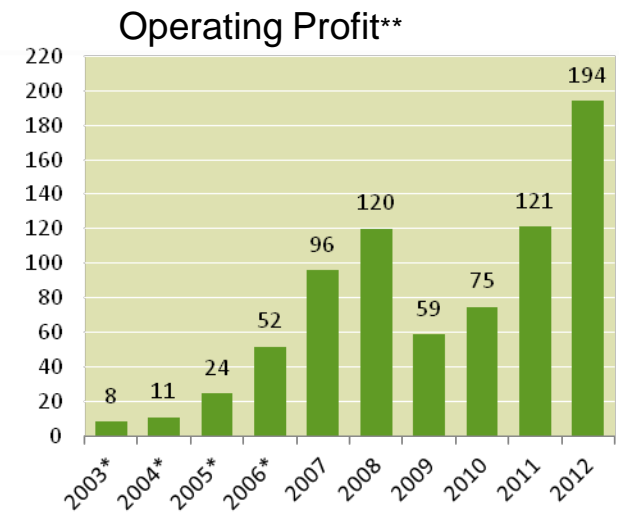
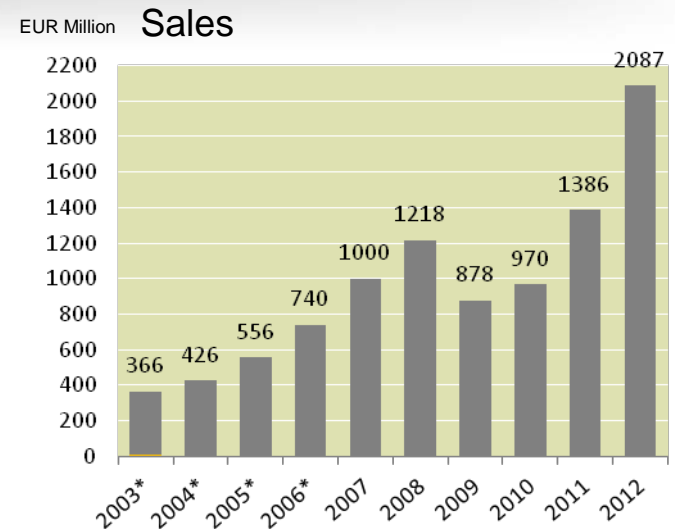
1. Einführung in Outotec
2. Phosphat – Nährstoff oder Schadstoff
3. Verfahren, Referenzen, Ergebnisse
4. Umweltfußabdruck im Vergleich
5. Schlussfolgerungen

Technologieführer seit mehr als 100 Jahren



Outotec in Zahlen (2012)

- Umsatz EUR 2,087 Mrd., davon EUR 476 Mil. aus dem Bereich Service
- 18 Kompetenzzentren, Präsenz in 26 und Lieferung in 80 Länder
- Über 4,800 Mitarbeiter
- Umfangreiches IPR Portfolio
 - Mehr als 5.700 nationale Patente oder Patentanmeldungen, 630 Patentfamilien und 70 Marken
 - F&E Ausgaben EUR 42 Mil.
- Marktkapitalisierung ~ EUR 2.0 Mrd.
- Gelistet an der NASDAQ OMX Helsinki



*) Combined basis, **) excl. One-time items and PPA amortizations

Technologie & Expertise



Der beste ROI mit minimalem Umweltfußabdruck

Unsere nachhaltigen Lösungen garantieren hohe Leistung und Nutzen für die gesamte Anlagenbetriebszeit.

- Leistungsgarantien
- Optimierte Prozesse
- Schnelle und zuverlässige Inbetriebnahme
- Hohe Rückgewinnungsraten
- Effizienter Einsatz von Rohstoffen, Energie und Wasser
- Niedrige Anlagebetriebskosten



Outotec belegt Platz 3 für Nachhaltigkeit unter den gelisteten AGs der Welt! (Corporate Knights, WEF 2014)

Beispiele für Benchmark Technologien

- Die Hälfte der weltweiten pyrometallurgischen Kupferproduktion kommt aus Outotec® Flash Smeltern
- Ein Drittel der globalen hydro-metallurgischen Kupferproduktion kommt aus Outotec® SX-EW Solvent-Extraktions-Anlagen
- Mehr als ein Drittel der weltweit verarbeiteten Schwefelsäure wird in Outotec Anlagen produziert
- Mehr als drei Viertel der global produzierten Eisenerzpellets kommen aus Outotec Anlagen



89%
of the order
intake,
Environmental
Goods and
Services,
OECD

Technologien für die Phosphatindustrie

- Mining Solutions
 - Technologien zur Aufbereitung von Erzen einschließlich Trennungs-, Flotations- und Zerkleinerungsverfahren.
- Abwasserbehandlung
 - In Minen und in der Aufbereitung von Mineralen
- Schwefelsäureanlagen
 - Die größten Schwefelsäureanlagen der Welt wurden von Outotec geliefert.
 - Höchste Effizienz bei der Erzeugung von elektrischer Energie und Dampf
- Kalzinieranlagen
 - Kalzinieranlagen mit mehrfach Energie-Rückgewinnungsstufen für Erze mit Störstoffen und Cadmium-Entfrachtung.
- Services
 - Z.B. Vanadium Katalysator-Screening



Outotec löst das Klärschlamm Dilemma

Statt entweder **Energie** oder **Nährstoffe**



Gewinnung von **Energie** und **Nährstoffen**

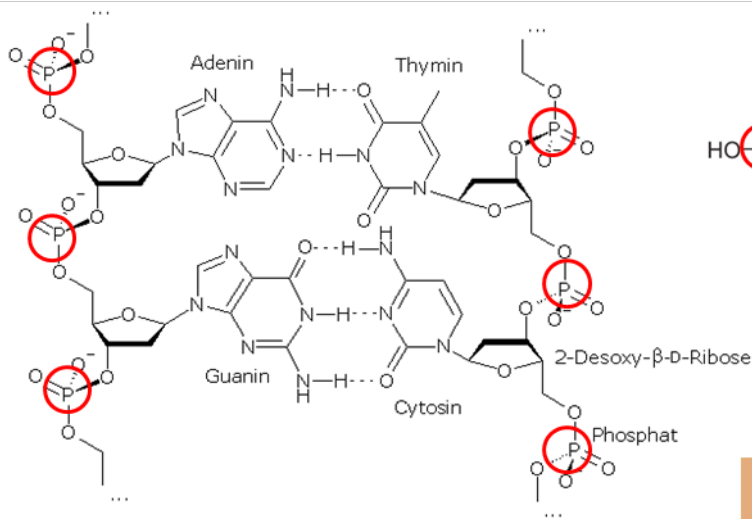
Agenda

1. Einführung in Outotec
2. Phosphat – Nährstoff oder Schadstoff
3. Verfahren, Referenzen, Ergebnisse
4. Umweltfußabdruck im Vergleich
5. Schlussfolgerungen

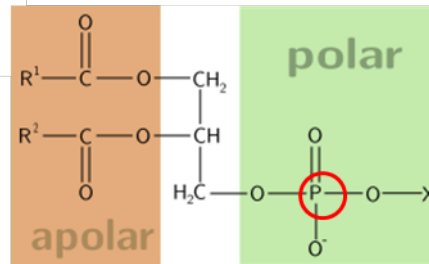
Phosphor

= Essentieller, unersetzbarer Stoff für das Leben.
Ohne Phosphor gibt es keine Nahrungsmittel!

DNA

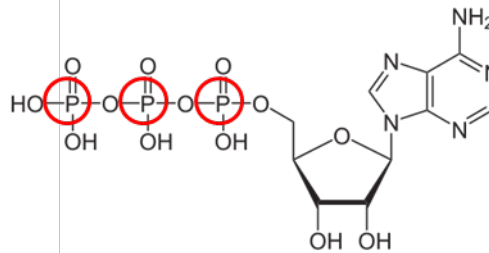


Zellmembranen



Phospholipide

ATP



Knochen

Hydroxylapatit
 $\text{Ca}_5[\text{OH}(\text{PO}_4)_3]$



Quelle: Kabbe, C., 2012

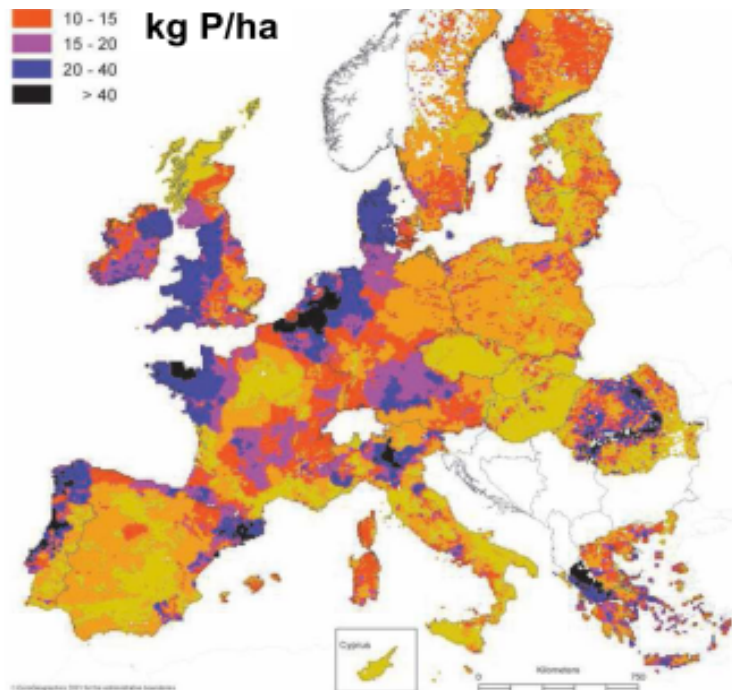
Vorherrschendes Phosphatrecycling in Europa -



- kann in Gebieten mit Intensiv-Tierzucht zum echten Problem werden!

Klärschlamm und Stallabfälle – ein Umweltproblem?

Das Paradoxon: die Regionen mit der höchsten Tierdichte befürworten oft die direkte Ausbringung von Klärschlamm



- Hohe N- und P-Überschüsse in Gebieten mit hoher Tierdichte müssen zurückgefahren werden.
- Es braucht technische Verfahren zur Verarbeitung und Verteilung von Stallabfällen – in die Gebiete mit Phosphormangel!
- Hier gibt es ein beträchtliches Potential für neue Dünger aus Abfallbiomasse!

Lars Stouman Jensen, 2012

Ihr Traumstrand könnte so aussehen!

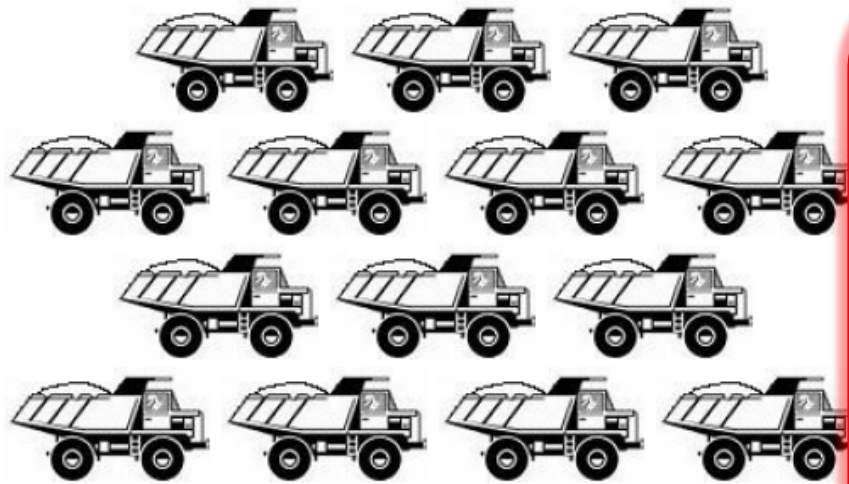


Algenplage in der Bretagne

BBC NEWS

Schlüssel gegen Überdüngung ist P-Konzentration!

Wenn Sie zu viele phosphatreiche Abfälle haben und zu wenig Ackerland – denken Sie an Verbrennung!



Entwässelter Schlamm

100 t

1,5 t P_2O_5

Gasifizierung

Verbrennung

=

Konzentration



Asche

7 t

1,5 t P_2O_5

Verfahren

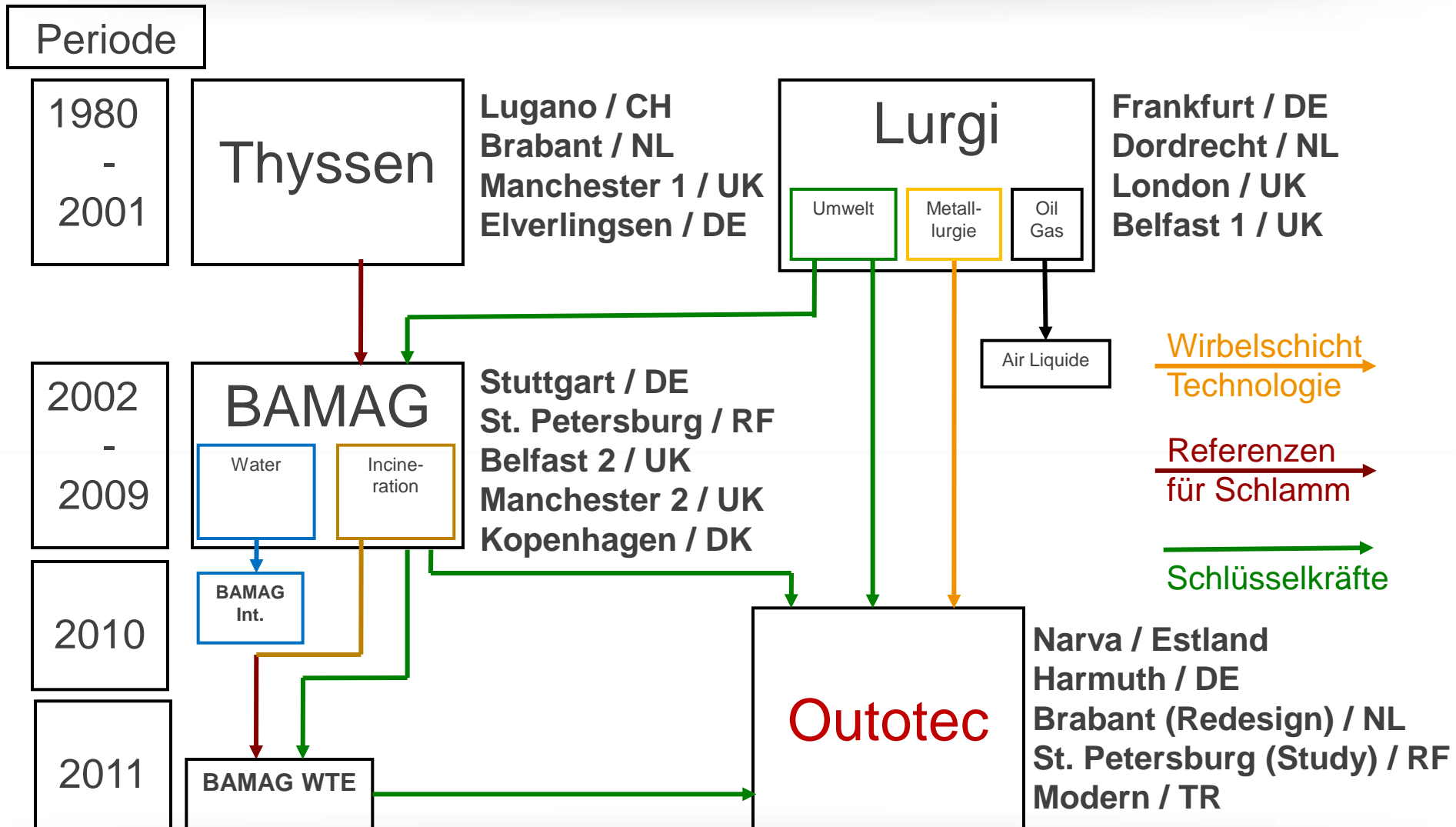
Ergebnisse

Referenzen



Source: Stucki, 2009

Hintergrund der Schlammverbrennung bei Outotec



Aktuelle Schlammverbrennung am Beispiel Zürich

Die Mono-SVA Zürich verwertet energetisch 100'000 t Klärschlamm des Kantons Zürich.

Liefert pro Jahr 7000 MWh Strom und 35'500 MWh Fernwärme ins Netz

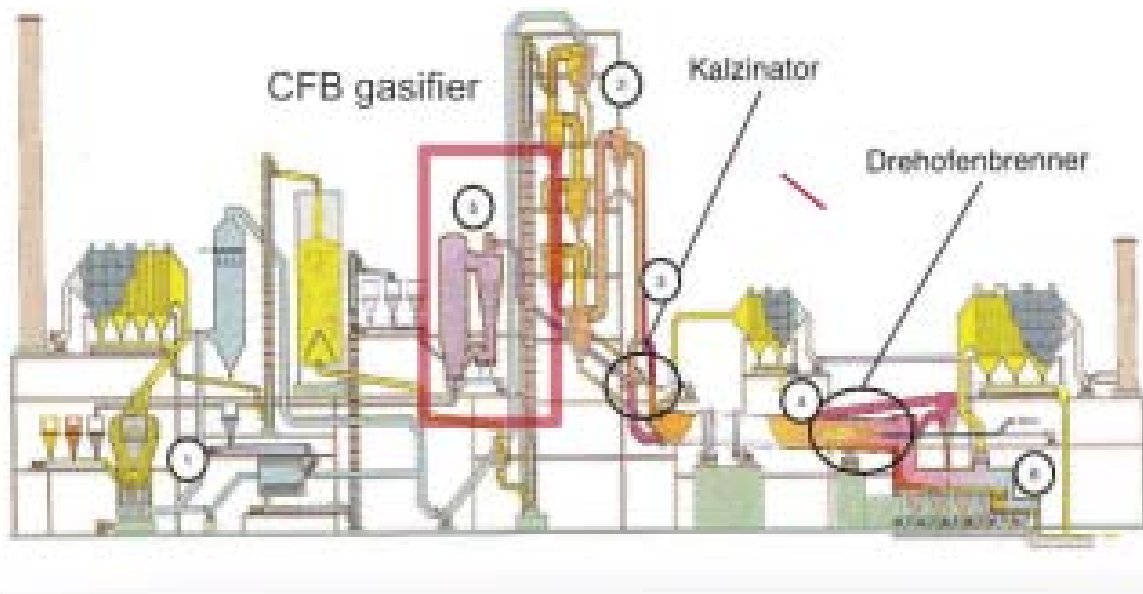
P-Recycling mit hoher Effizienz nachrüstbar.



RDF Vergasung, Anlage Cemex Rüdersdorf

Auslegungsdaten

- Thermische Leistung: 100MW
- Brennstoff: Kohlenstoffhaltige Aschen, Sekundärbrennstoffe, Biomasse
- Produktgas: 60000Nm³/h, 3-5.3MJ/Nm³, 860-920°C
- Asche: <1% Kohlenstoff



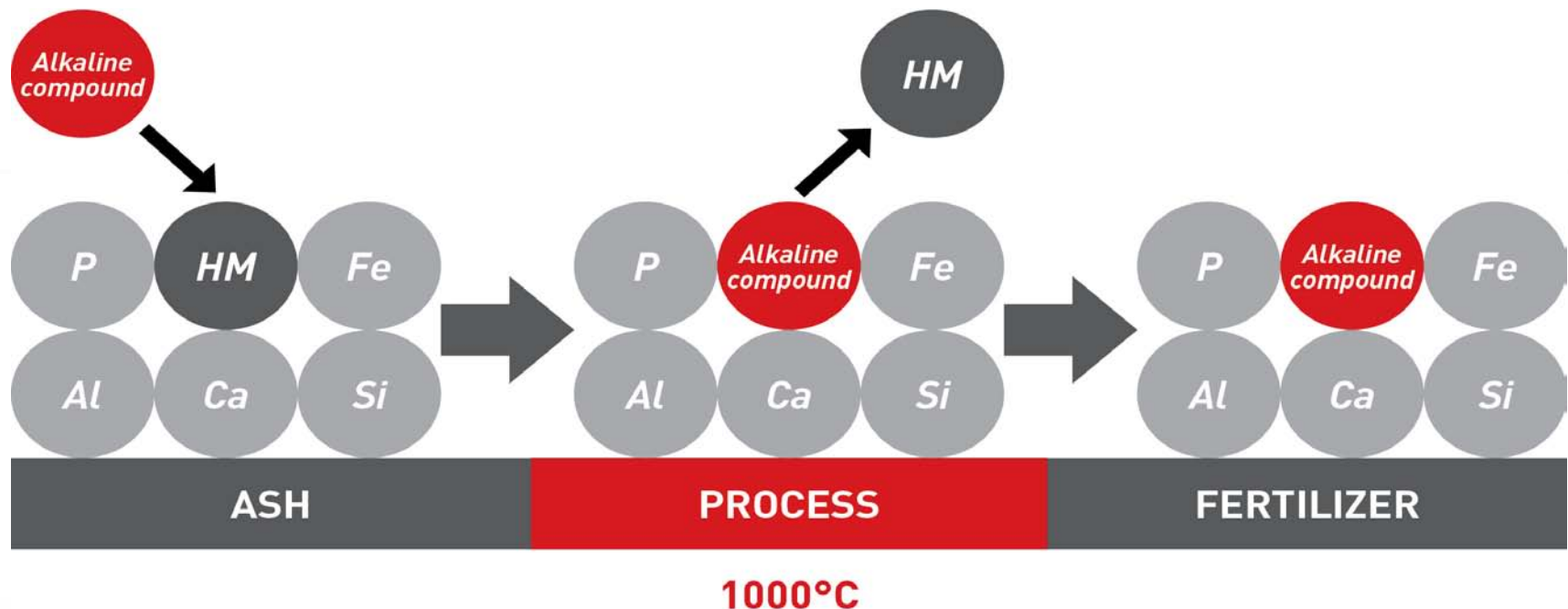
Klärschlammasche vs. Rohphosphatkonzentrat

Substance	Khouribga rock MA		NL WWTP Sludge
P₂O₅ %	32.97	<p>Das thermochemische Verfahren wurde entwickelt um in einem Prozess</p> <ul style="list-style-type: none"> • Schwermetalle zu entfernen • Phosphat pflanzenverfügbar zu machen • Phosphat quantitativ zu gewinnen • Unabhängig von vorgängigen Fällungsprozessen zu bleiben • Abfälle zu vermeiden 	21.30
CaO %	51.34		15.70
SiO ₂ %	2.35		21.60
Al ₂ O ₃ %	0.40		10.80
Fe ₂ O ₃ %	0.20		16.30
MgO %	0.30		2.90
Na ₂ O %	0.80		1.00
K ₂ O %	0.10		1.00
SO ₃ %	1.70		5.00
Cd mg/kg P ₂ O ₅	51.60		13.76
Pb mg/kg P ₂ O ₅	9.10		943.67
Zn mg/kg P ₂ O ₅	700.00		10'239.43

1) Kley, G., 2004 2) <http://www.biodat.eu/>

Wirkungsprinzip des thermochemischen Prozesses

- Thermische Behandlung der Asche mit reaktiven (Na-/K-) Alkaliverbindungen
- Entfrachtung der Schadstoffe (As, Cd, Pb) unter reduzierenden Bedingungen



Das modifizierte Rhenania (Outotec) Verfahren

Verfahren:

- ✓ Cl-Recycling entfällt
- ✓ Alkali-Additive weniger korrosiv
- ✓ Rohphosphat zur Einstellung eines konstanten P-Gehalts
- ✓ CAPEX rund 20% unter denen für das klassische AshDec® Verfahren

Produkt:

- ✓ Glühphosphat (Rhenianaphosphat) mit langjähriger Tradition (1920 bis 1982)
- ✓ EG-Dünger (als PK-NP-NPK) und hoch löslich in Ammoncitrat
- ✓ Gute Wirkung auf sauren und auf alkalischen Böden

Nachteil:

- Keine Entfrachtung von Kupfer und weniger effektiv bei Blei und Zink

Betrieb einer semi-industriellen Pilotanlage

Kontinuierliche Behandlung von 300 kg/h Klärschlammmasche über 2 Jahre.

Voll automatisierte Anlage.



Drehrohrföfen mit Abgasleitung und Kühltaschen



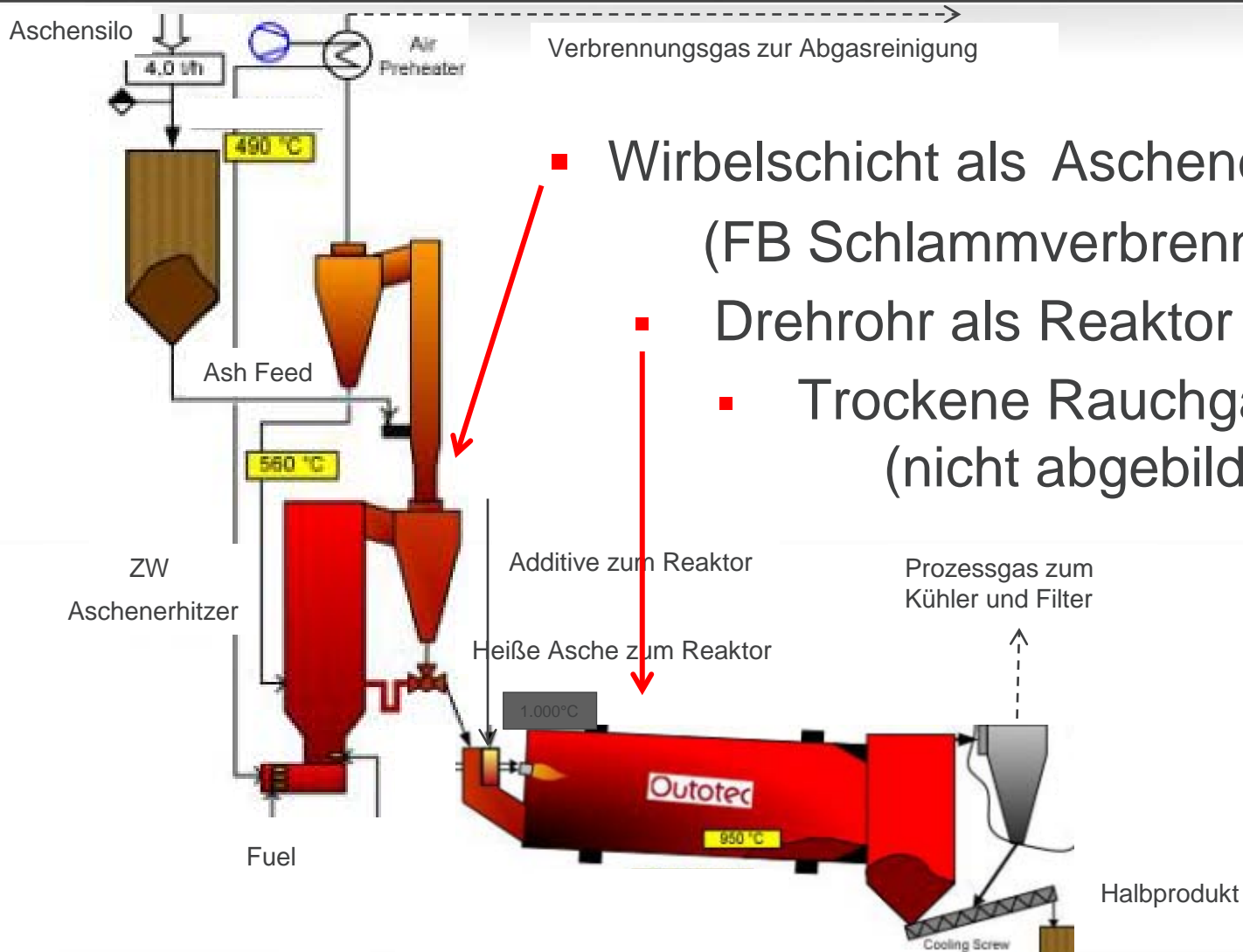
Abgasreinigungssystem

Düngerproduktion im Industriemaßstab

Produktion von NPK Düngern aus erneuerbaren Phosphaten, 12 t/h, LONZA AG, Visp (CH)



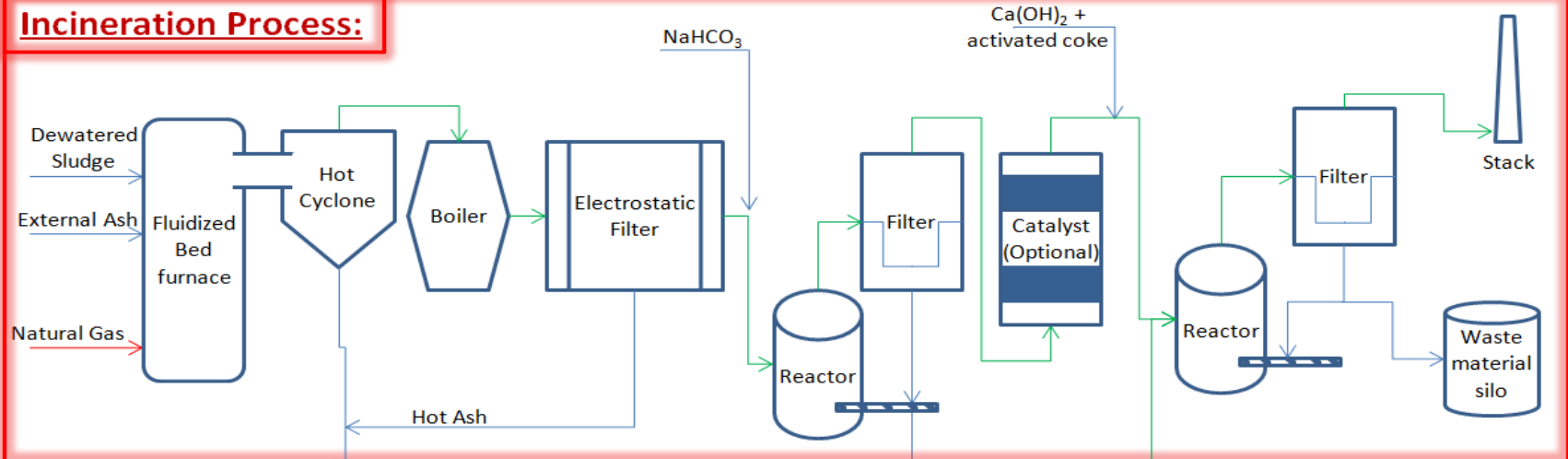
Hauptkomponenten des Verfahrens



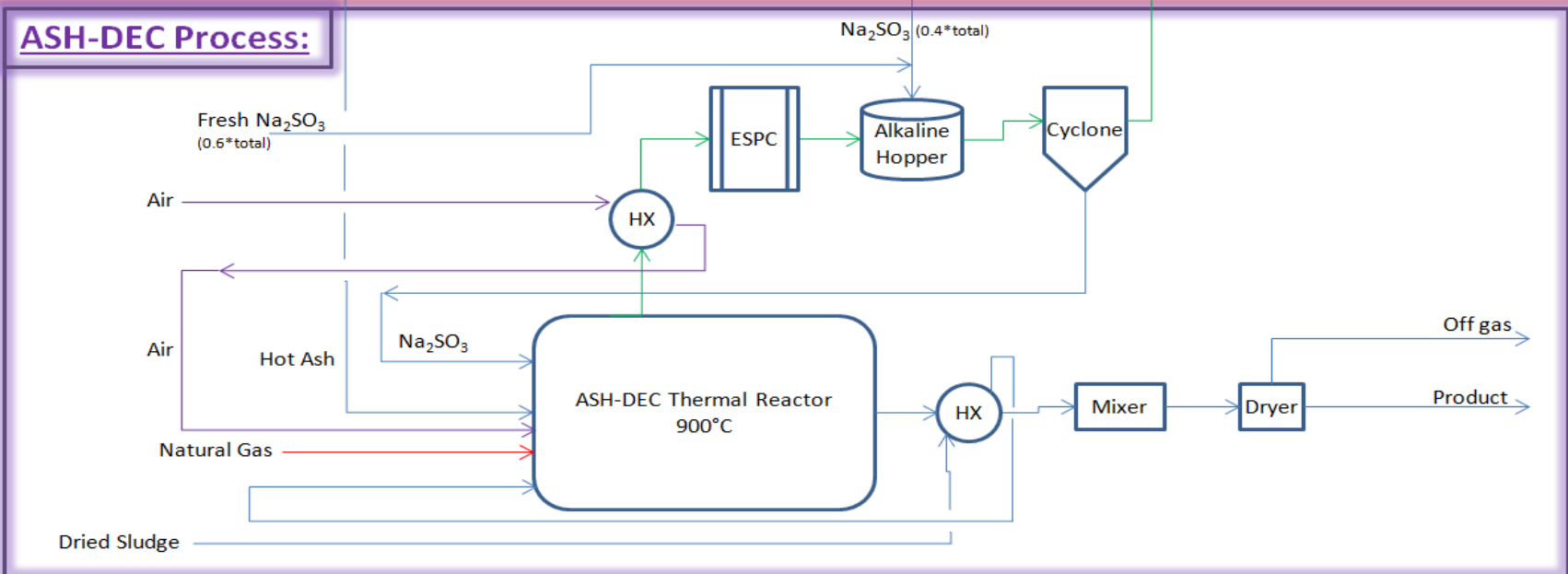
- Wirbelschicht als Aschenerhitzer (FB Schlammverbrennung)
- Drehrohr als Reaktor
- Trockene Rauchgasreinigung (nicht abgebildet)

Fließbild – Schlammverbrennung + ASH DEC

Incineration Process:



ASH-DEC Process:



Vorteile der Düngerproduktion im Anlagenverbund

- Übernahme von schwefelhaltigen Abfällen aus den Wäschern und/oder den Filtern der Verbrennungsanlage kann als Additiv zum Phosphatdünger verwendet werden
 - ✓ Schwefel als Nährstoff im Produkt
 - Einsatzmöglichkeit von Biomasse-Ersatzbrennstoffen im Heater der thermochemischen Anlage im Rahmen der Anlagengenehmigung
 - ✓ Betrieb mit Biomasse-Brennstoff
- bzw. alternativ
- Übernahme von heißer Asche aus der Verbrennungsanlage
 - ✓ Geringerer Energieverbrauch

Ergebnisse mit Bezug auf 13.800 t/a Asche

- Energieverbrauch gesamt 400-850 kWh/t Asche
- Turnkey Anlage CAPEX 15-20 MEUR
- Produktionskosten 900-1.200 €/t P_2O_5

Solid Streams							
Stream ID		ASH-HOT	NA2SO3	SLUDGE	CAO2H2	WASTE	PRODUCT
Total Flow	kg/h	1725.0	639.6	236.5	26.2	6.0	2445.0
P2O5	wt%	19.70	0.00	8.44	0.00	14.17	14.68
K2O_	wt%	0.73	0.00	0.51	0.00	0.55	0.57
S_	wt ppm	6200	240031	11337	800	72713	66170
PB_	wt ppm	272	0	90	0	57371	60
CD_	wt ppm	< 1	0	0	0	20	< 1
HG_	wt ppm	< 1	0	0	0	0	0
Moisture	%wt			< 0.1	9.9		5.0
Temperature	°C	800.0	25.0	25.0	25.0	450.0	100.0

Stream ID		FUELKILN	AIR-KILN	AIR-QUEN	AIR-FLSE	OFFGAS-P
Gas Flow	Nm³/h (wet)	67.4	967.0	1382.4	66.7	2707.4
Gas Flow	kg/h	52.7	1240.9	1774.0	85.6	3465.7
Gas Comp.	%Vol					
H2O			0.837	0.837	0.837	10.009
N2		3.311	78.359	78.359	78.359	70.154
O2			20.775	20.775	20.775	12.420
CO2		0.958	0.030	0.030	0.030	7.393
SO2						
SO3						
HCL						
HF						
CO						< 0.001
CH4		91.136				
C2H6		3.590				
C3H8		0.762				
C4H10		0.191				
C5H12		0.037				
C6H14		0.015				
HG						
Dust	g/Nm³ (wet)					< 0.01
Temperature	°C	25.0	25.0	25.0	120.0	86.3
Pressure	kPa (g)	200.00	0.00	0.00	< 0.01	1.00

Bestätigung:

- Konzeptstudien auf Anfrage von Interessenten
- Testproduktion von rund 5 Tonnen Produkt im Rahmen von P-REX

Material und Methoden

Untersuchte Produkte:

- USSA: unaufbereitete Klärschlammasche (KSA Bonn)
- GP1: Glühphosphat - thermisch + chemischer Aufschluss (BAM 2 Verfahren)
- GP2: Glühphosphat - thermisch + chemischer Aufschluss (BAM 5 Verfahren)
- K+P: Stahlwerkschlacke + Klärschlammasche
- TSP: Triplesuperphosphat

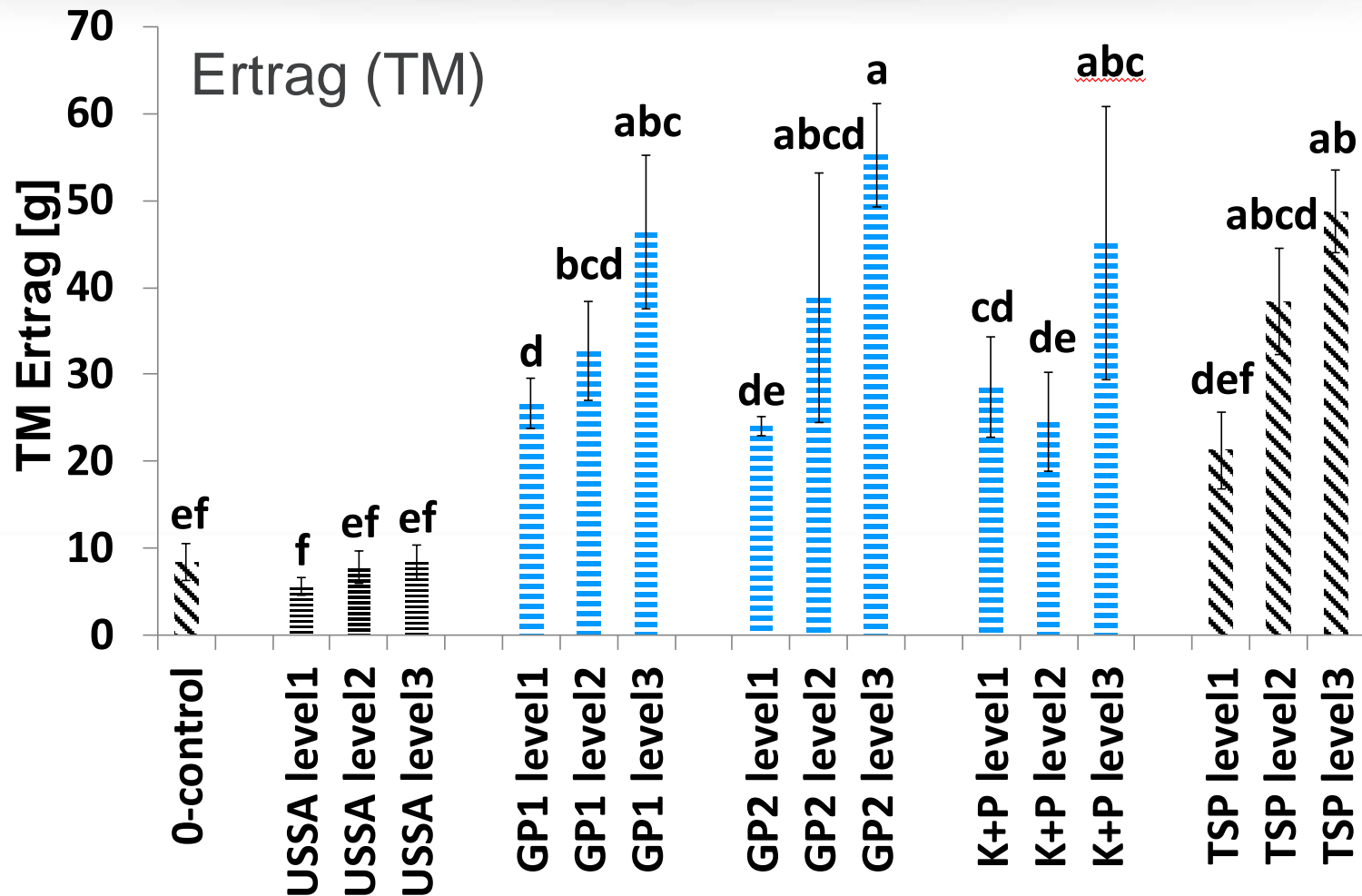
Analytik P-Löslichkeit

- P_{total} → Königswasseraufschluss nach VDLUFA (Methode 5.1.1.1)
- P_{NAC} → Neutralammonocitratlöslichkeit (EU Methode 3.1.4)
- → ICP-OES Analytik der Extrakte nach VDLUFA (Methode 3.2.2.2)

Analytik Boden und Pflanze

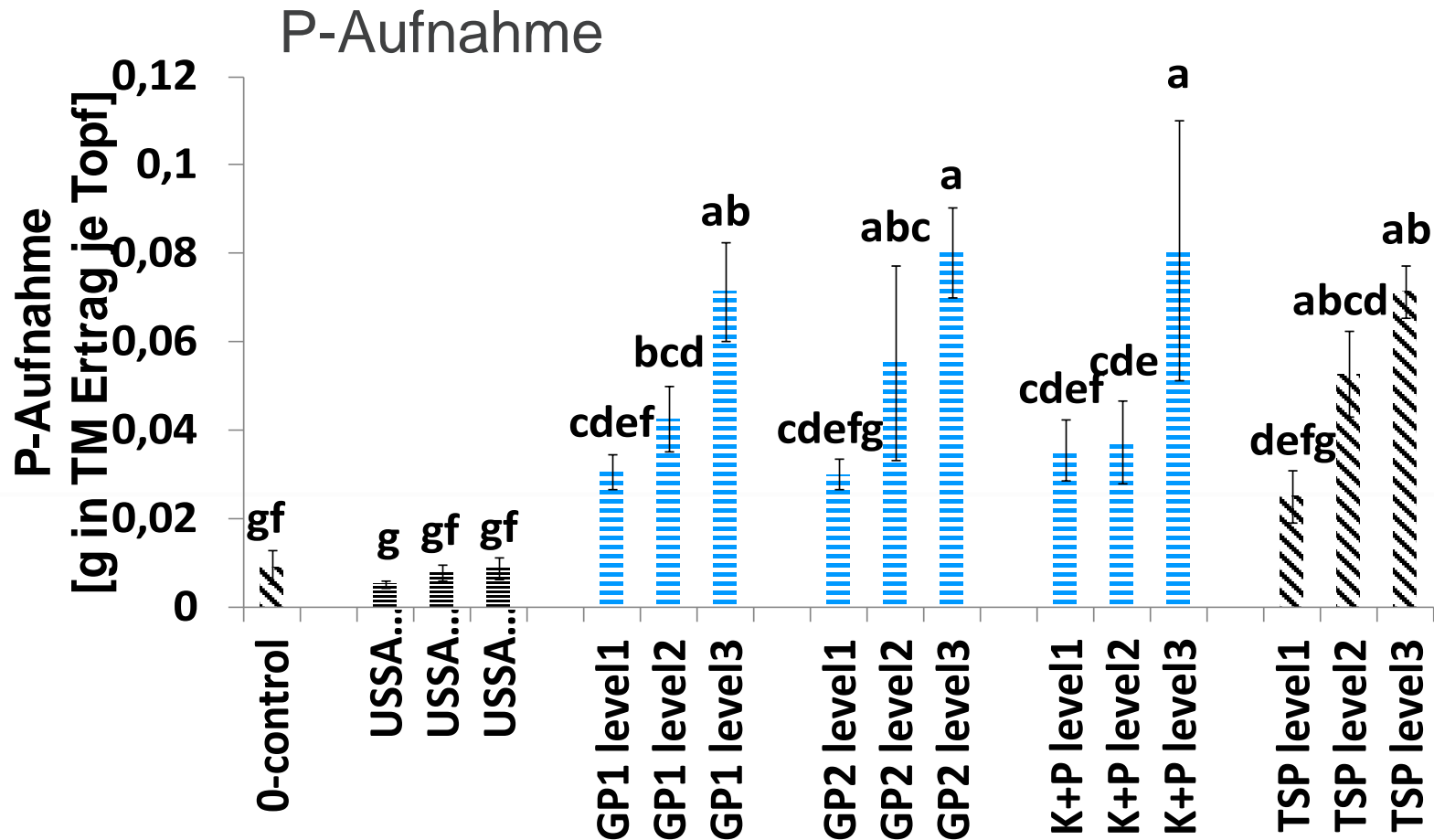
- P-Gehalt im Pflanzenmaterial (VDLUFA Methode 2.1.3 + 3.2.2.2)
- P-Gehalt im Boden – P_{CAL} (VDLUFA Methode 6.2.1.1)

Mais im Topfversuch, Poster M. Severin et al. 2013



- Sandboden, 1,14 mg P/100g Boden, pH 7,0 nach Kalkung, Mitscherlichgefäß 6 kg pro Topf, 9 Pflanzen Mais
- Düngung in 3 Stufen (0,176; 0,352 und 0,528 g P pro Topf)

Mais im Topfversuch, Poster M. Severin et al. 2013



- Sandboden, 1,14 mg P/100g Boden, pH 7,0 nach Kalkung, Mitscherlichgefäß 6 kg pro Topf, 9 Pflanzen Mais
- Düngung in 3 Stufen (0,176; 0,352 und 0,528 g P pro Topf)

Mais im Topfversuch, Poster M. Severin et al. 2013

Gehalte und Korrelationen

	P _{total} (% absolut)	P _{NAC} (% relativ)
USSA	9,59	54,1
GP1	5,44	94
GP2	4,84	86
K+P	1,64	106,4
TSP	19,49	102,6

Korrelation

R

NAC Löslichkeit - P-Aufnahme (mg P uptake)	0,72
P-Aufnahme - Boden P-Gehalt	0,96
P-Gehalt Düngemittel (P _{total}) - Ertrag	0,65
P-Gehalt Düngemittel (P _{total}) - P-Aufnahme	0,67
Fe-Gehalt Düngemittel - Fe-Aufnahme	0,11
Al-Gehalt Düngemittel - Al Aufnahme	0,21

Agenda

1. Einführung in Outotec
2. Phosphat – Nährstoff oder Schadstoff
3. Verfahren, Referenzen, Ergebnisse
4. Umweltfußabdruck im Vergleich
5. Schlussfolgerungen

Ist P-Recycling / Outotec Verfahren nachhaltig?

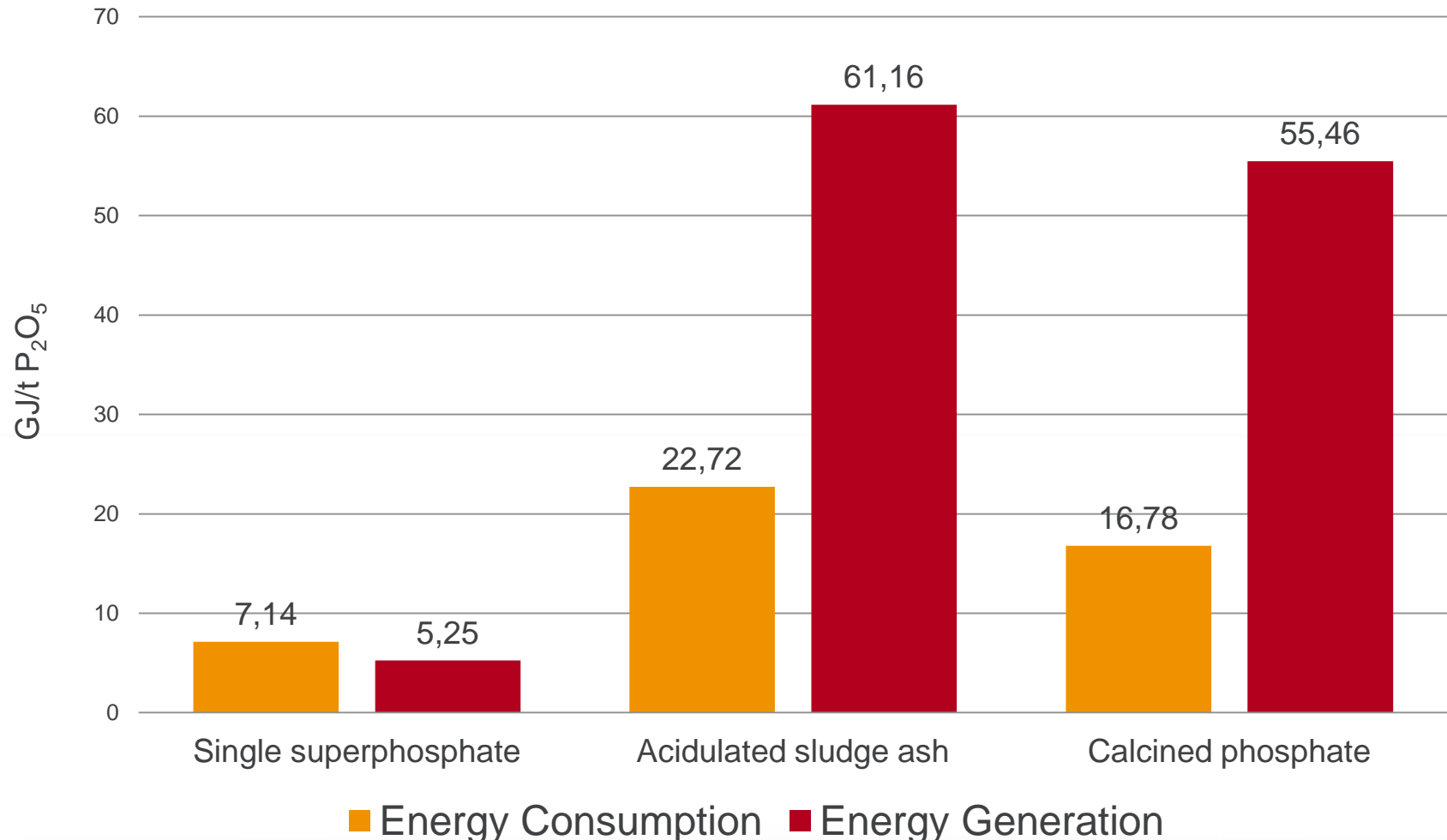
- Mehrere P-Recycling Verfahren stehen vor der industriellen Umsetzung
- Die technische und wirtschaftliche Machbarkeit, sowie die Düngereffizienz wurden bewertet
- Der Umweltfußabdruck ist immer noch Gegenstand von Spekulationen
 - zum Beispiel wurde der thermochemische Prozess für den vermeintlich hohen Energieverbrauch und CO₂ Emissionen kritisiert

So wurden zwei P-Recyclingverfahren im Vergleich mit einem konventionellen Dünger – Single Superphosphat – bewertet:

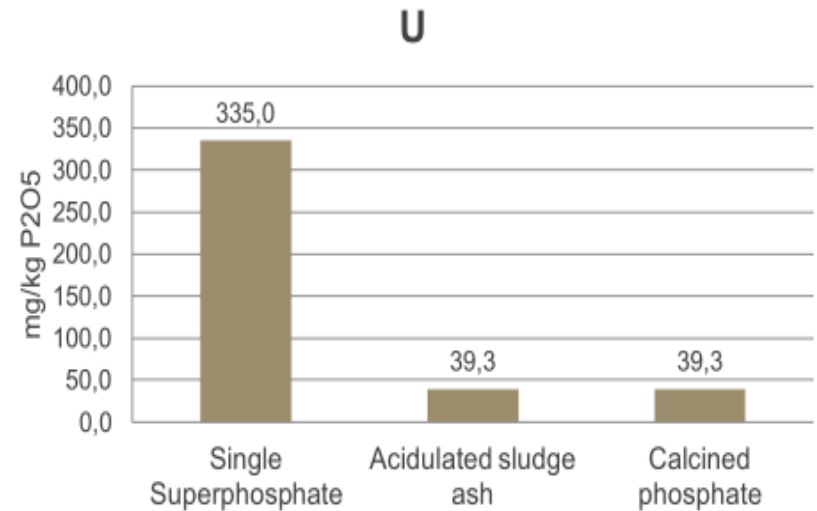
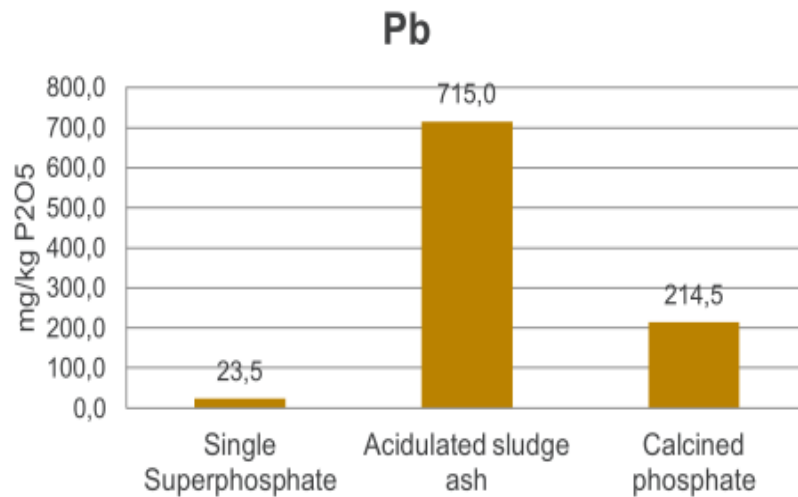
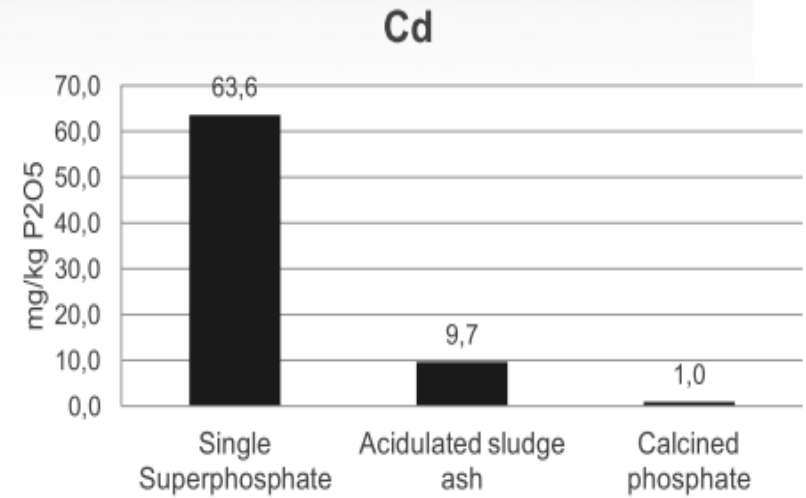
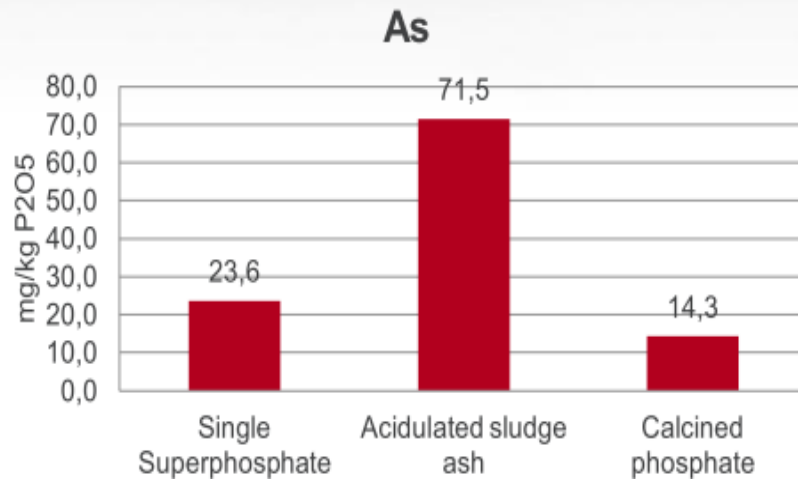
- Ein thermochemisches Verfahren (ASH DEC Prozess)
- Ein nasschemisches Verfahren (sauer aufgeschlossene Asche, z.B. Lieferung von Klärschlammasche an ICL)

Energiebilanz im Vergleich

Cumulated energy balance

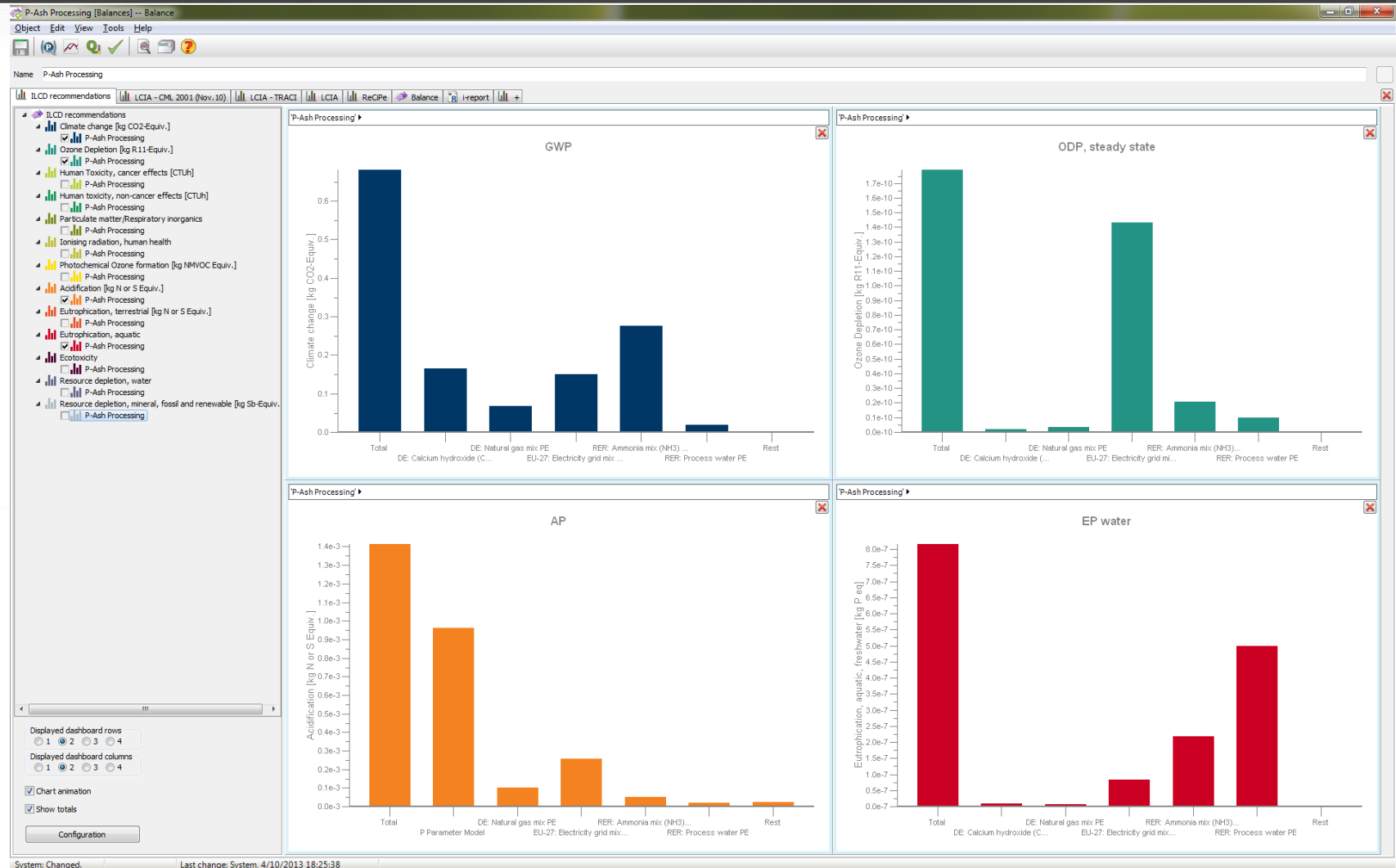


Schadstoffkonzentrationen im Vergleich



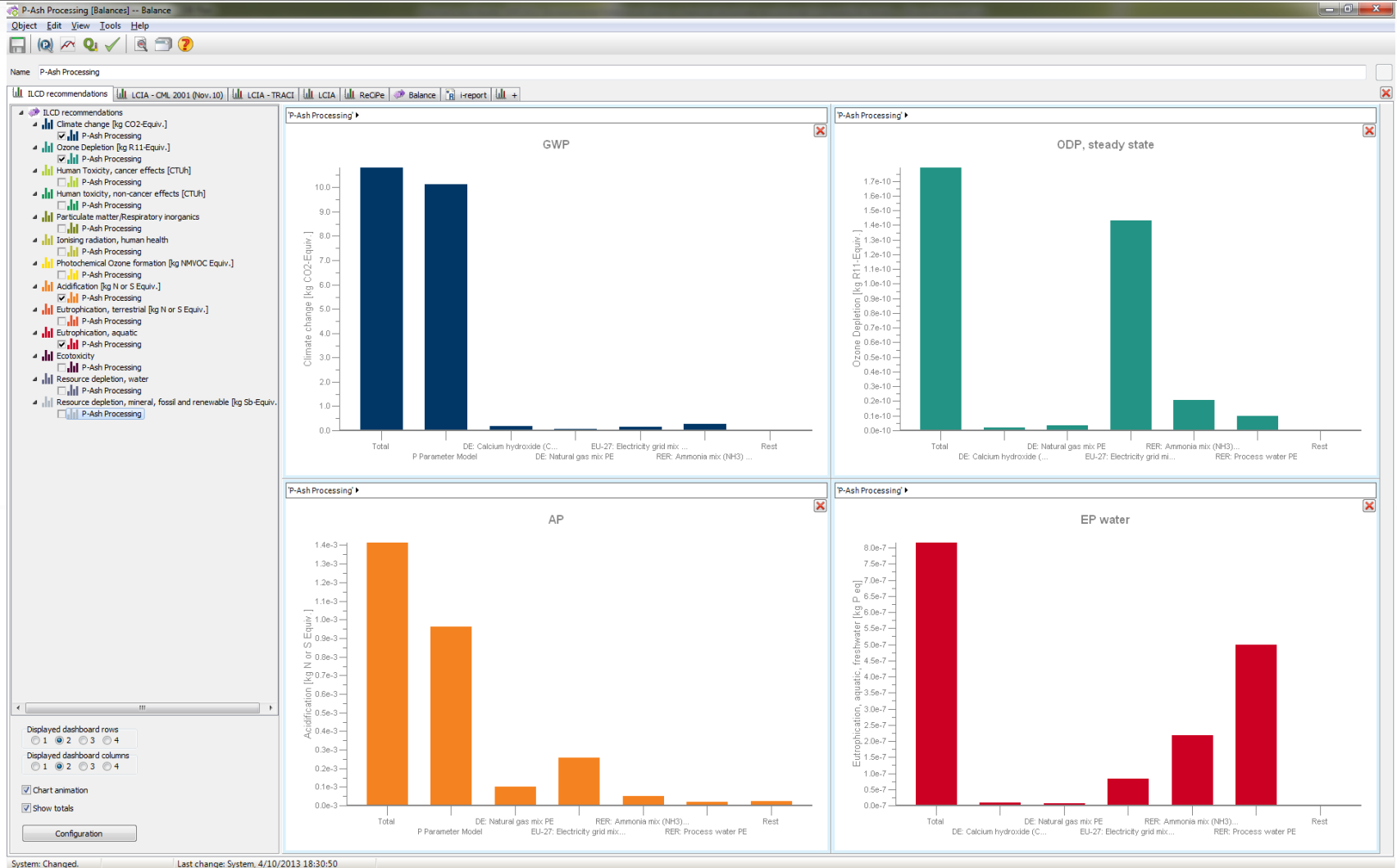
Glühphosphat Fußabdruck in GaBi

CO₂ aus organischen, erneuerbaren Brennstoffen nicht berücksichtigt



Glühphosphat Fußabdruck in GaBi

CO₂ aus organischen, erneuerbaren Brennstoffen als Emission bewertet



Agenda

1. Einführung in Outotec
2. Phosphat – Nährstoff oder Schadstoff
3. Verfahren, Referenzen, Ergebnisse
4. Umweltfußabdruck im Vergleich
5. Schlussfolgerungen

Schlussfolgerungen

- Der Vergleich der direkten Massen- und Energiebilanz ähnlicher Produkte bestätigt
 - Keiner der Prozesse erfordert relevante Mengen fossiler Energie wegen der Energiegutschrift aus der Schwefelverbrennung (SSP/ASA) und aus der Klärschlammverbrennung (vorausgesetzt Schwefel und Schlamm werden in BAT Anlagen verbrannt).
 - Rezyklierte Phosphate zeigen einen deutlich geringeren Gehalt von Cadmium und Uran, einen vergleichbaren Gehalt von Arsen und einen höheren Gehalt von Blei.
 - Der Eintrag der Daten in die GaBi Datenbank bildet nicht gleich den wirklichen Umweltfußabdruck ab – bessere Differenzierung der Hintergrunddaten ist erforderlich.
 - Der Vergleich des Fußabdrucks anderer Recyclingprodukte war nicht möglich wegen nicht ausreichender Datenlage.

A group of people are swimming in a large, shallow pool of water. A long line of white buoys stretches across the pool, forming a boundary. The water is a vibrant green color. The word "Danke!" is written in large, bold, yellow letters in the upper center of the image.

Danke!

ludwig.hermann@outotec.com

markus.reuter@outotec.com

www.outotec.com

Source: The Guardian