



Thermochemischer Aufschluss von Klärschlammmaschen

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

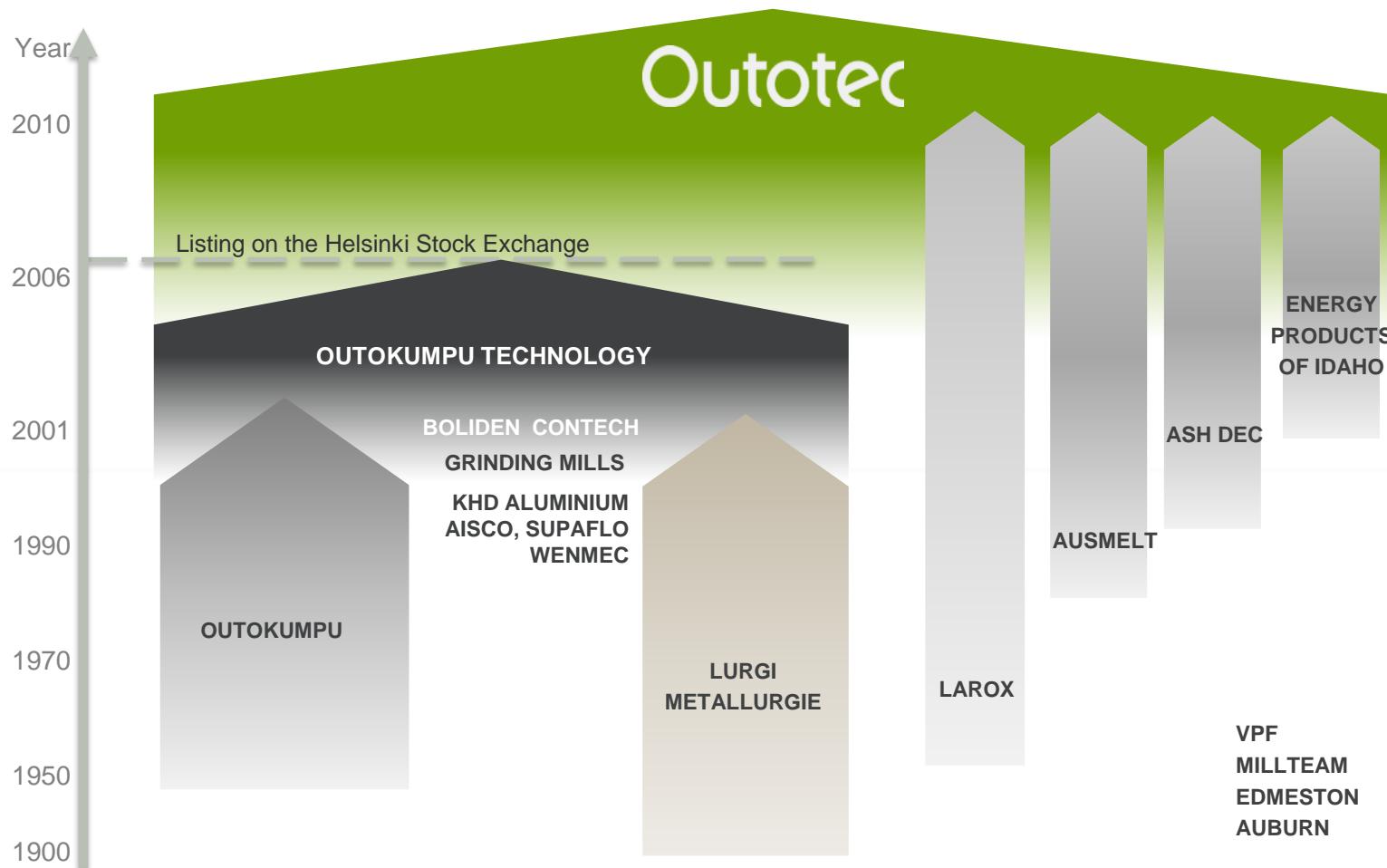
Ludwig Hermann

Outotec

Agenda

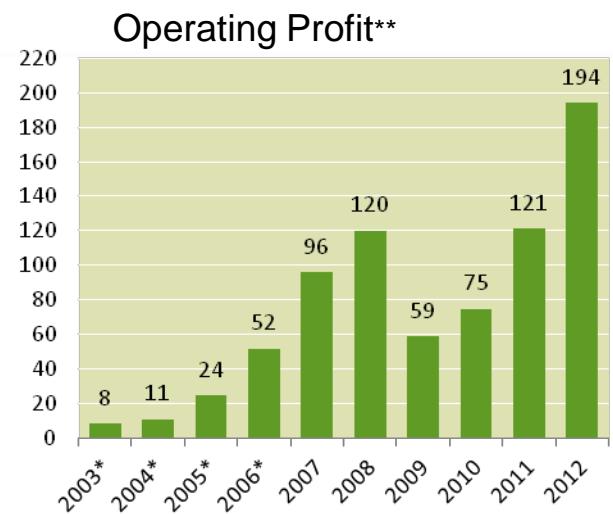
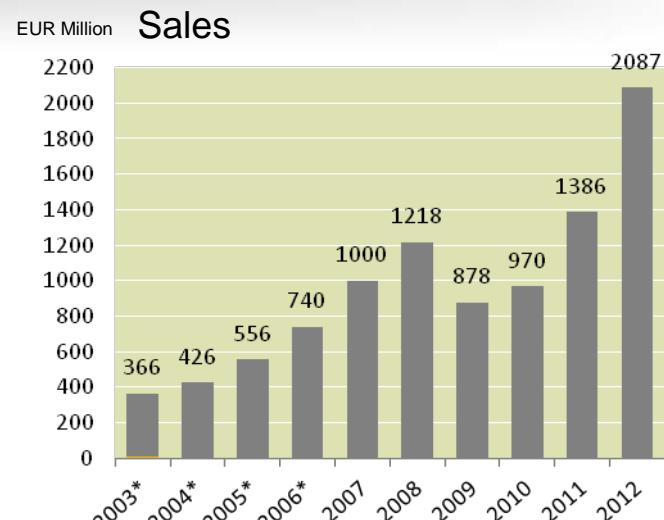
1. Einführung in Outotec
2. Phosphat – Nährstoff oder Schadstoff
3. Verfahren, Referenzen, Ergebnisse
4. Umweltfußabdruck im Vergleich
5. Schlussfolgerungen

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 hydrometallurgischen 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

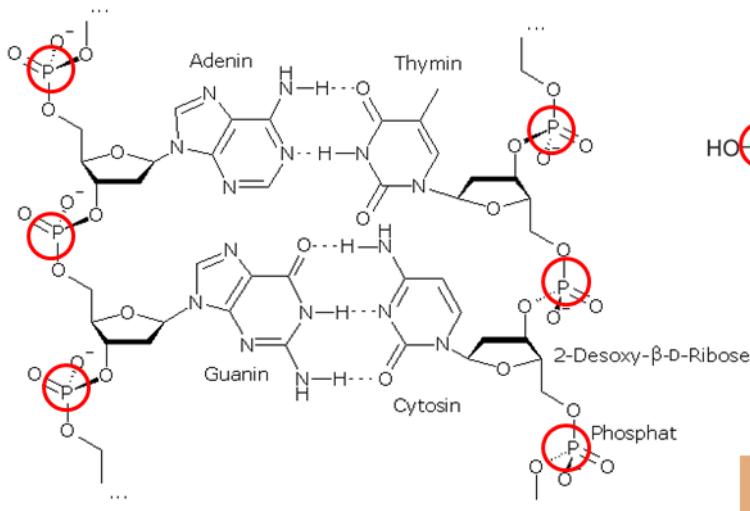
Agenda

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

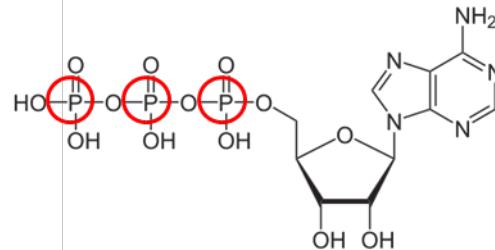
Phosphor

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

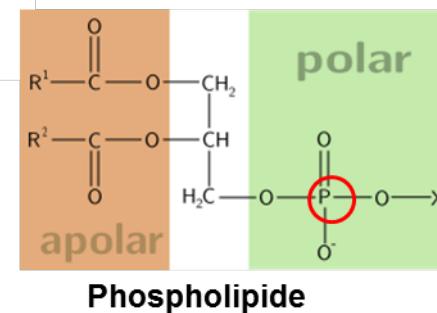
DNA



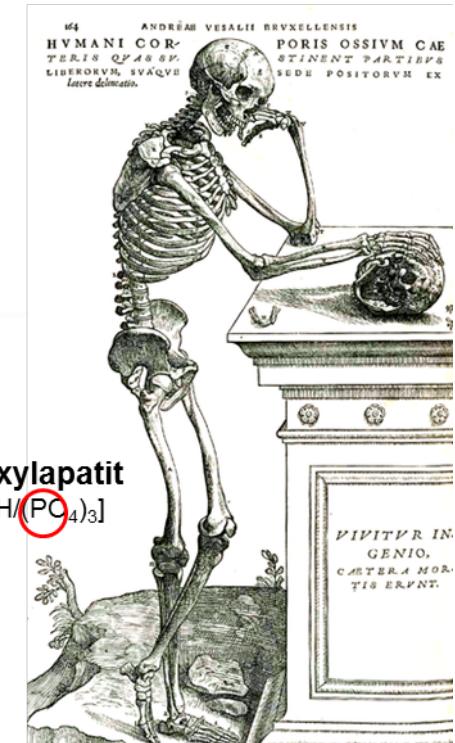
ATP



Zellmembranen



Knochen



Quelle: Kabbe, C., 2012

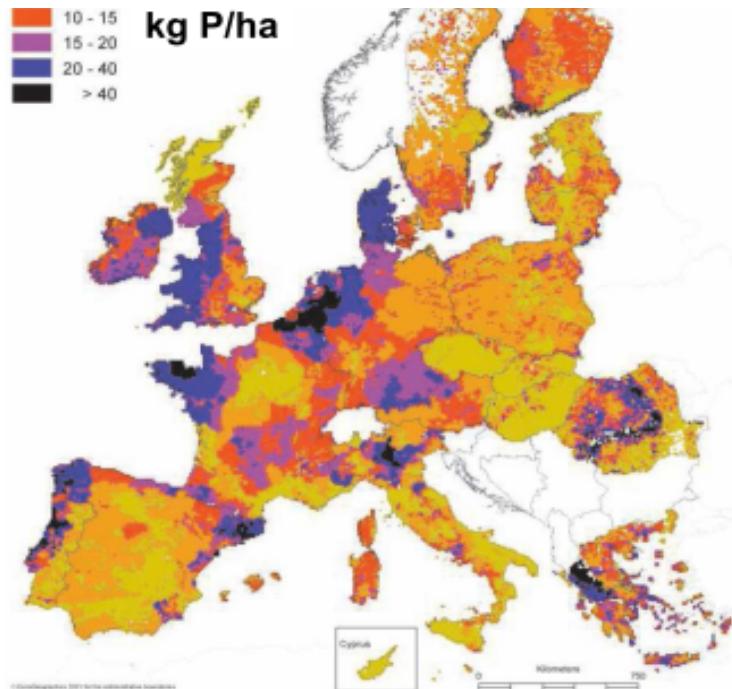
Vorherrschendes Phosphatrecycling in Europa -



- 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!

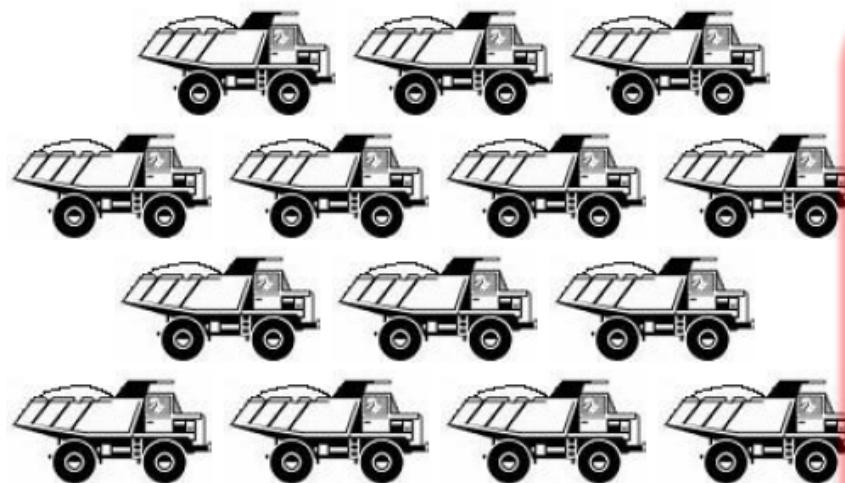


Algenplage in der Bretagne

BBC NEWS

Schlüssel gegen Überdüngung ist P-Konzentration!

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



Entwässerter Schlamm

100 t

1,5 t P₂O₅

Asche

7 t

1,5 t P₂O₅

Outotec

Verfahren Ergebnisse Referenzen



Source: Stucki, 2009

Hintergrund der Schlammbrennung bei Outotec

Periode

1980
-
2001

Thyssen

Lugano / CH
Brabant / NL
Manchester 1 / UK
Elverlingsen / DE

Lurgi

Frankfurt / DE
Dordrecht / NL
London / UK
Belfast 1 / UK

2002
-
2009

BAMAG

Water

Incine-
ration

Stuttgart / DE
St. Petersburg / RF
Belfast 2 / UK
Manchester 2 / UK
Kopenhagen / DK

Umwelt

Metall-
lurgie

Oil
Gas

Air Liquide

Wirbelschicht
Technologie

Referenzen
für Schlammbrennung

Schlüsselkräfte

2010

BAMAG
Int.

BAMAG WTE

Outotec

2011

Narva / Estland
Harmuth / DE
Brabant (Redesign) / NL
St. Petersburg (Study) / RF
Modern / TR

Aktuelle Schlammverbrennung am Beispiel Zürich

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

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

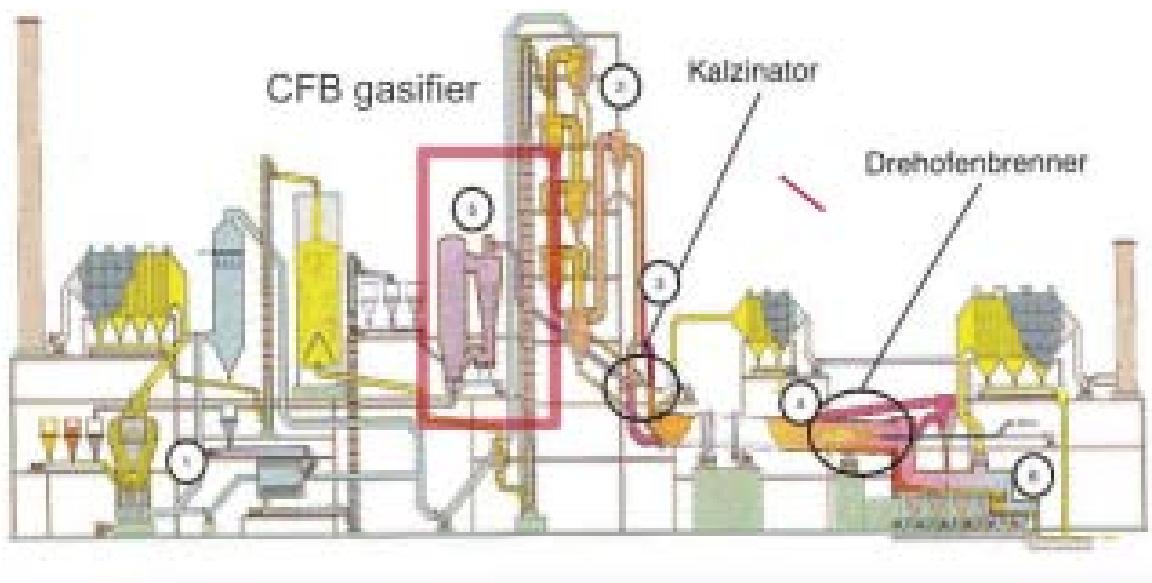
P-Recycling mit
hoher Effizienz
nachrüstbar.



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



Klärschlammäsche vs. Rohphosphatkonzentrat

Substance	Khouribga rock MA	NL WWTP Sludge
P_2O_5 %	32.97	21.30
CaO %	51.34	15.70
SiO_2 %	2.35	21.60
Al_2O_3 %	0.40	10.80
Fe_2O_3 %	0.20	16.30
MgO %	0.30	2.90
Na_2O %	0.80	1.00
K_2O %	0.10	1.00
SO_3 %	1.70	5.00
Cd mg/kg P_2O_5	51.60	13.76
Pb mg/kg P_2O_5	9.10	943.67
Zn mg/kg P_2O_5	700.00	10'239.43

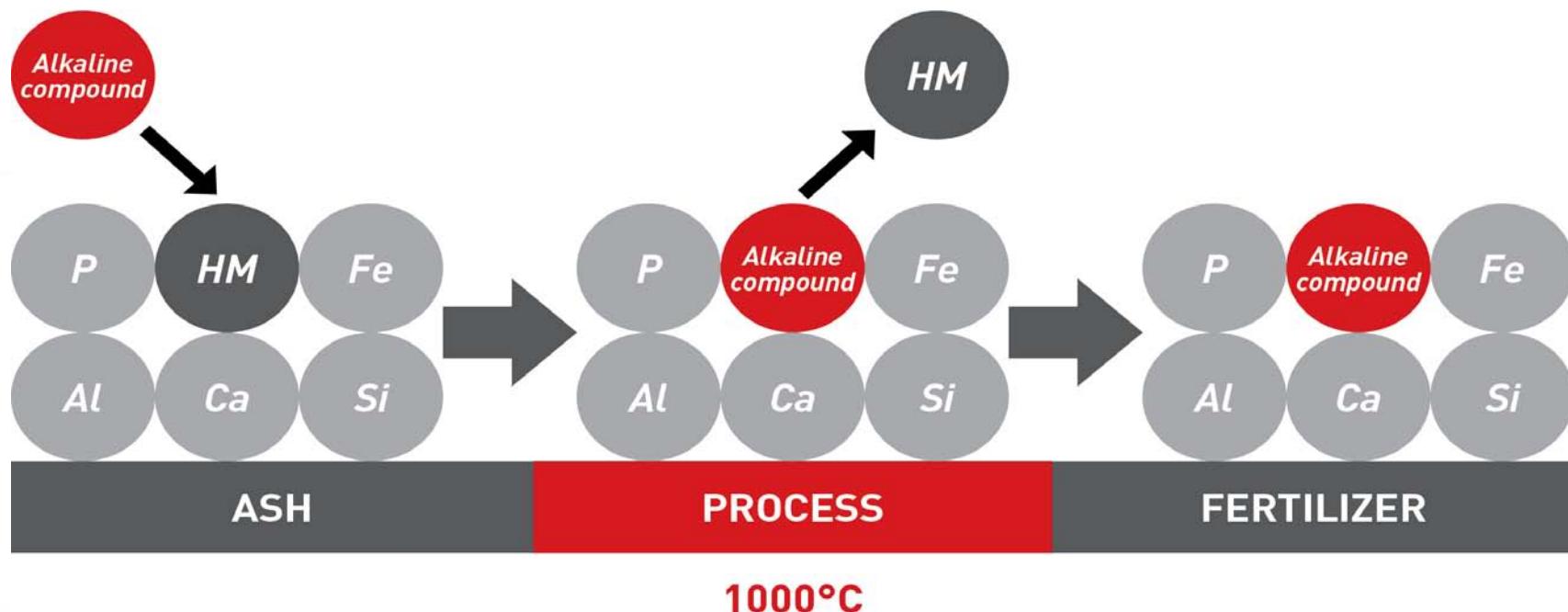
Das thermochemische Verfahren wurde entwickelt um in **einem** Prozess

- Schwermetalle zu entfernen
- Phosphat pflanzenverfügbar zu machen
- Phosphat quantitativ zu gewinnen
- Unabhängig von vorgängigen Fällungsprozessen zu bleiben
- Abfälle zu vermeiden

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 (Rhenaniaphosphat) 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.



Drehrohrofen mit Abgasleitung und Kühlschnecken



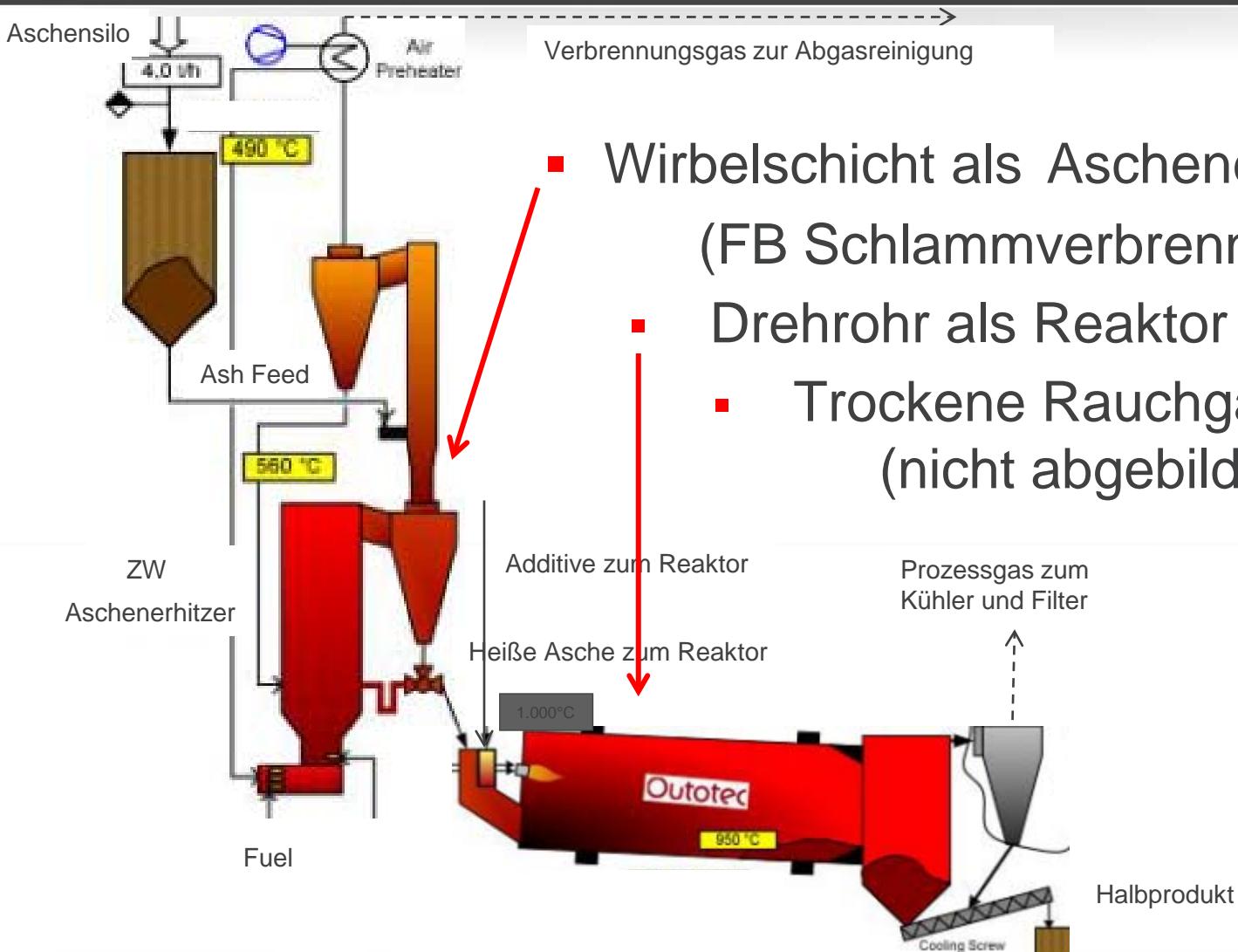
Abgasreinigungssystem

Düngerproduktion im Industriemaßstab

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

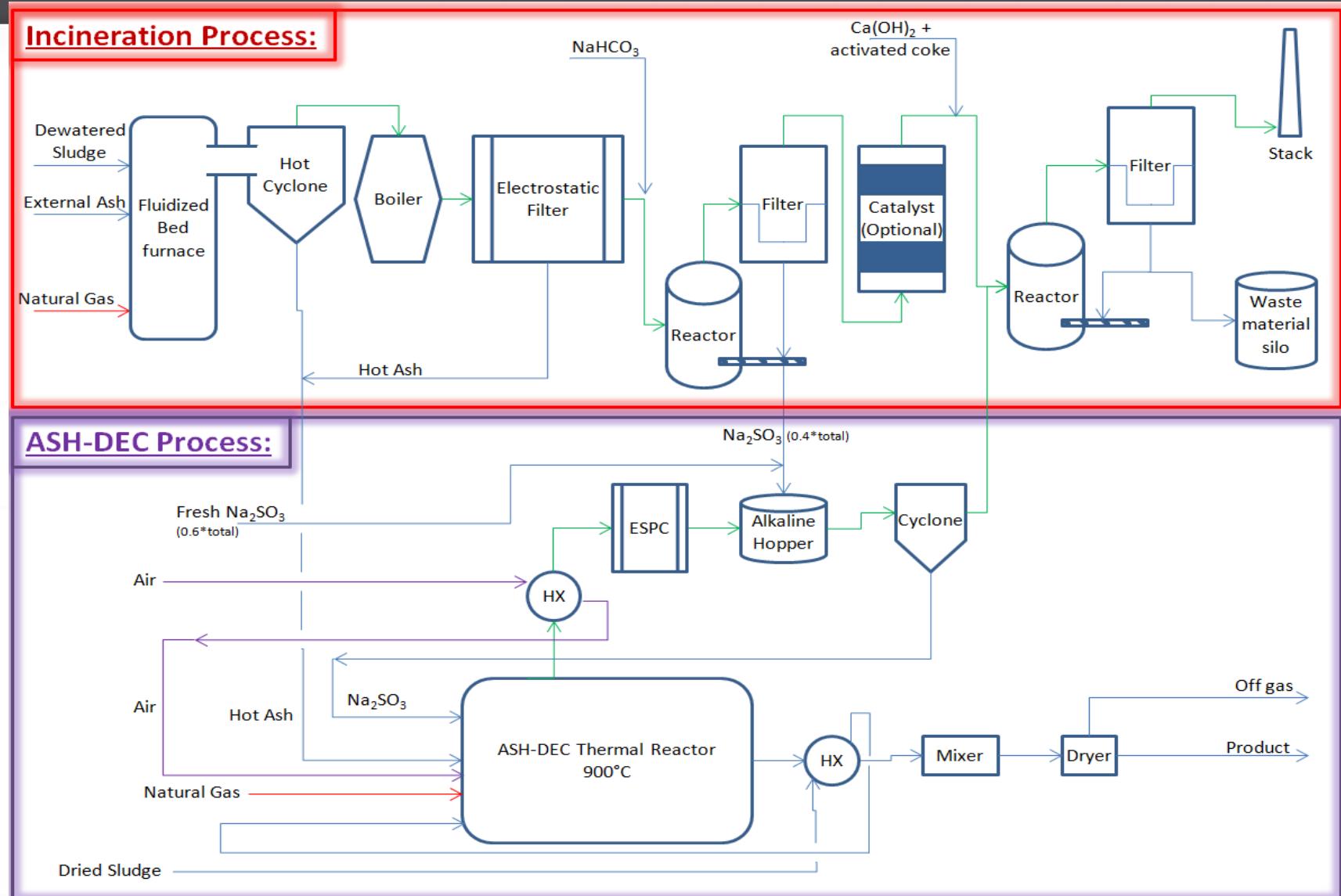


Hauptkomponenten des Verfahrens



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

Fließbild – Schlammverbrennung + ASH DEC



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 P₂O₅

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	Nm ³ /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/Nm ³ (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 Klärschlammmasche (KSA Bonn)
- GP1: Glühphosphat - thermisch + chemischer Aufschluss (BAM 2 Verfahren)
- GP2: Glühphosphat - thermisch + chemischer Aufschluss (BAM 5 Verfahren)
- K+P: Stahlwerkschlacke + Klärschlammmasche
- TSP: Triplesuperphosphat

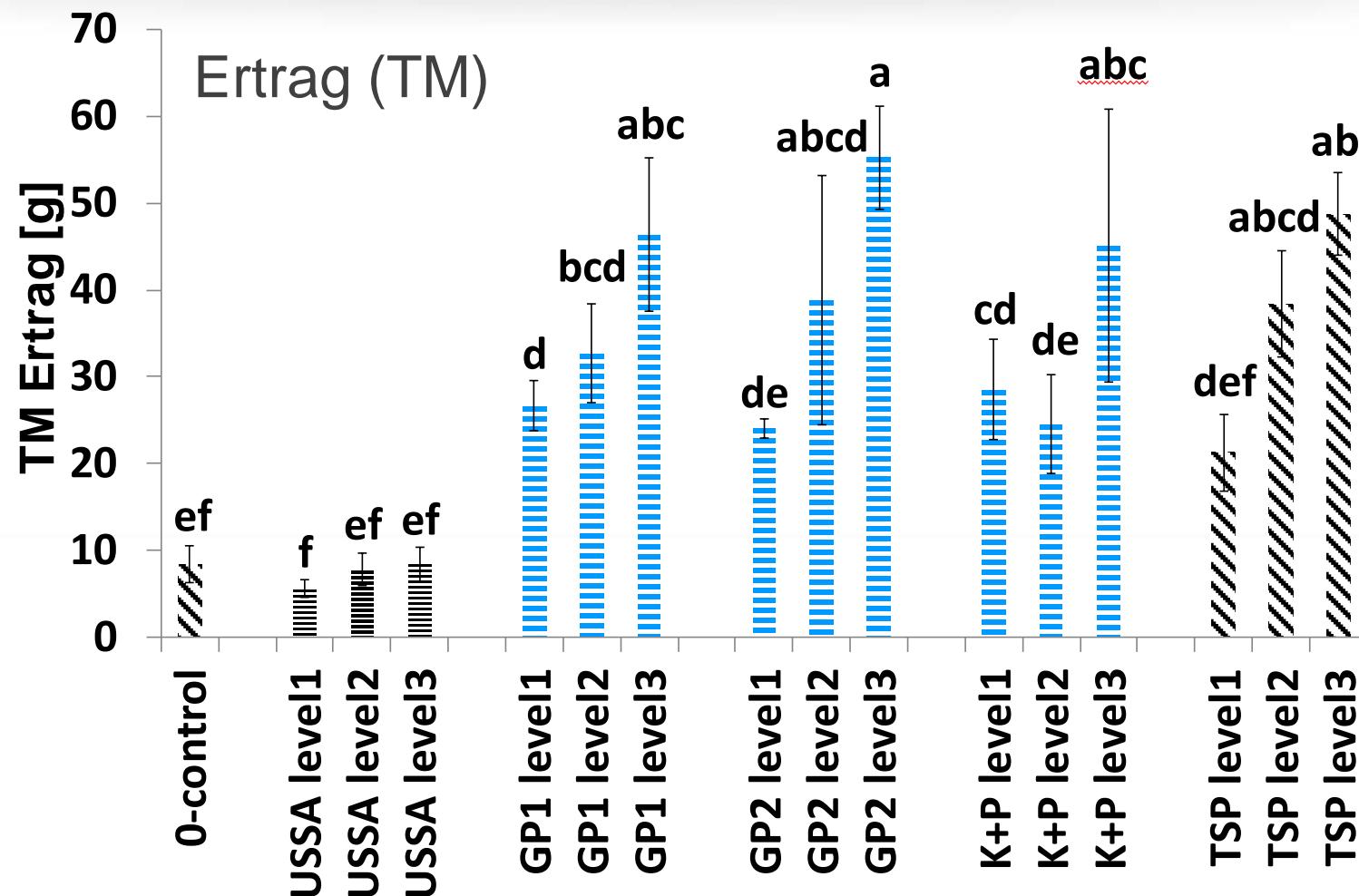
Analytik P-Löslichkeit

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

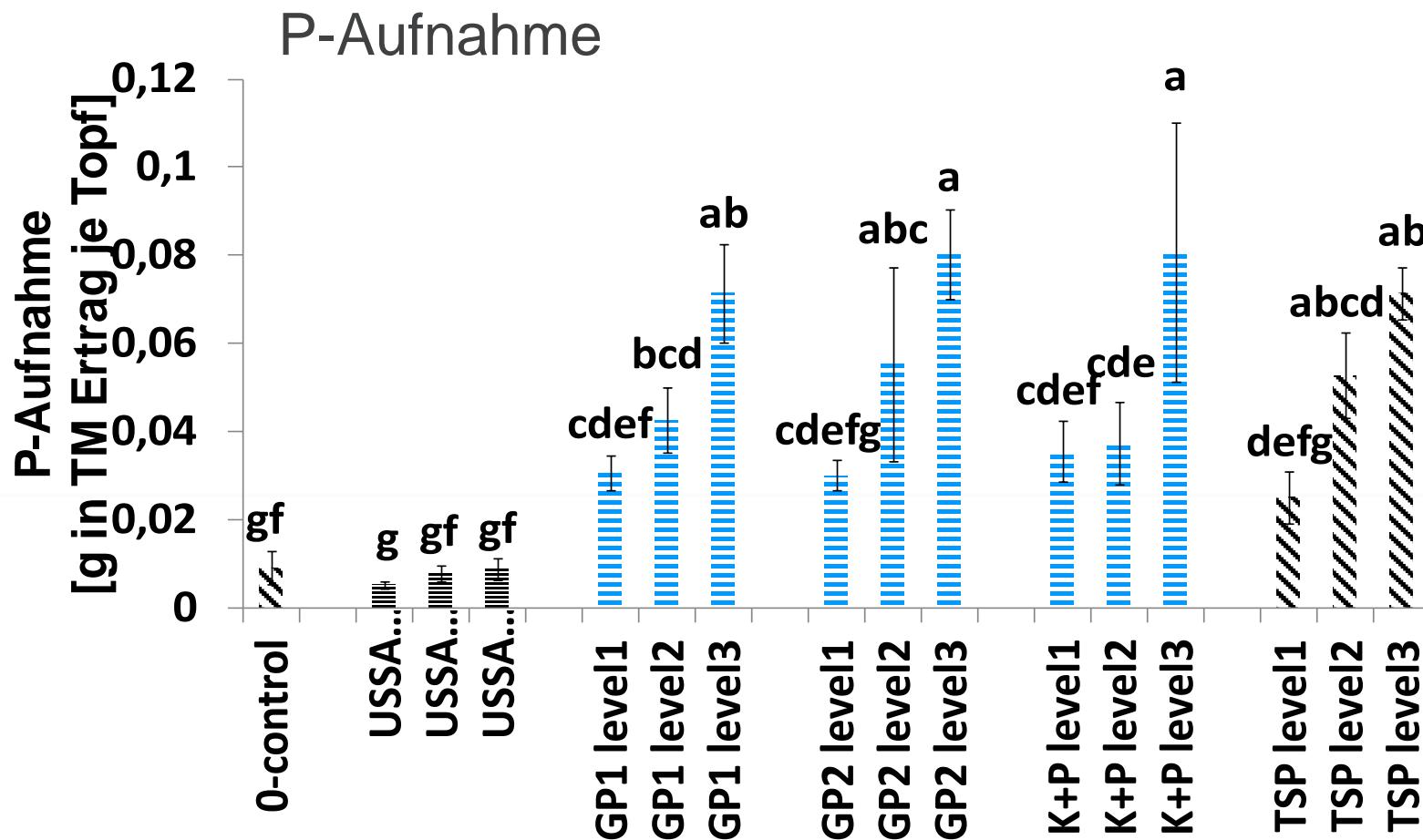
Analytik Boden und Pflanze

- 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)



- 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)

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

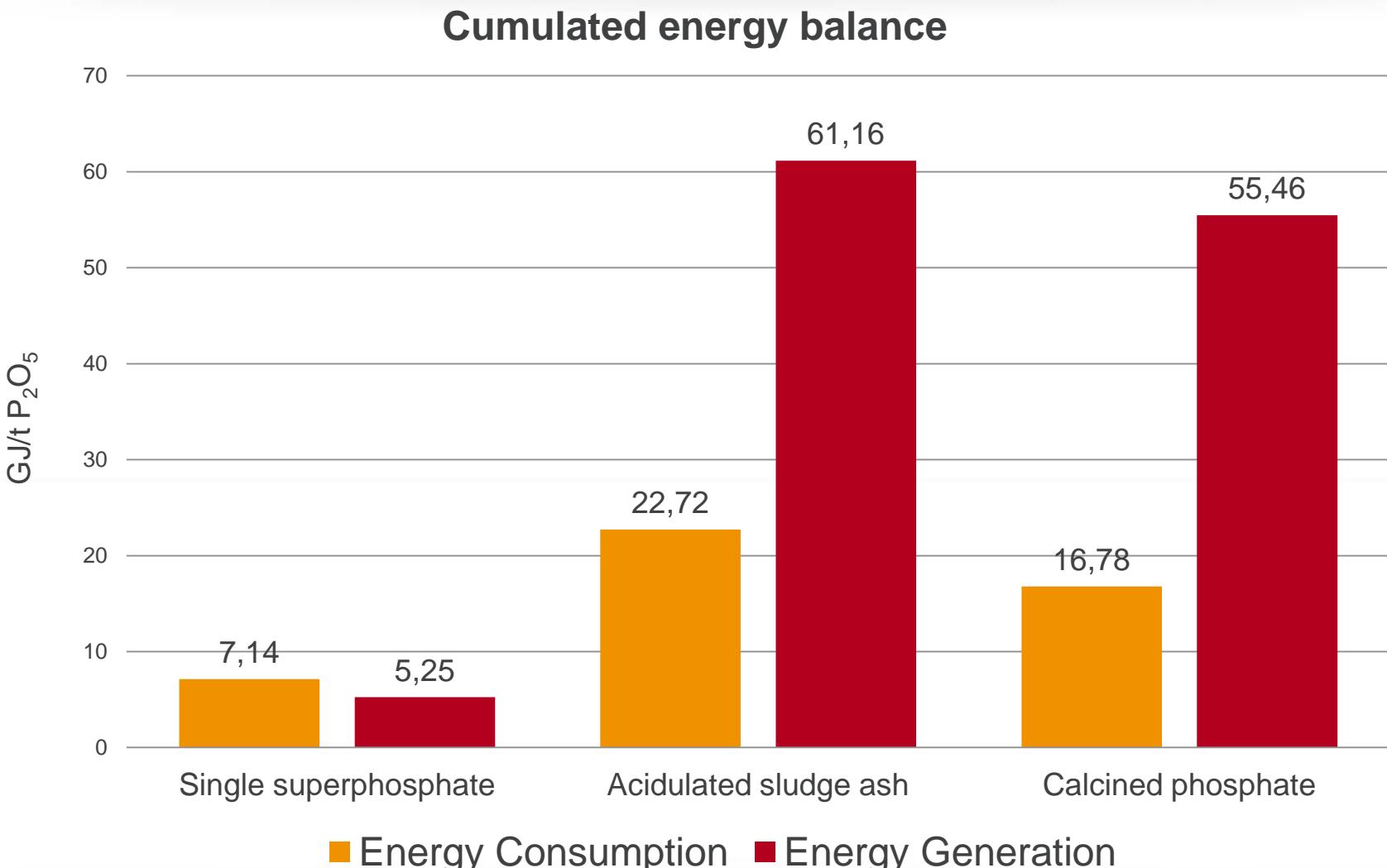
Ist P-Recycling / Outotec Verfahren nachhaltig?

- 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:

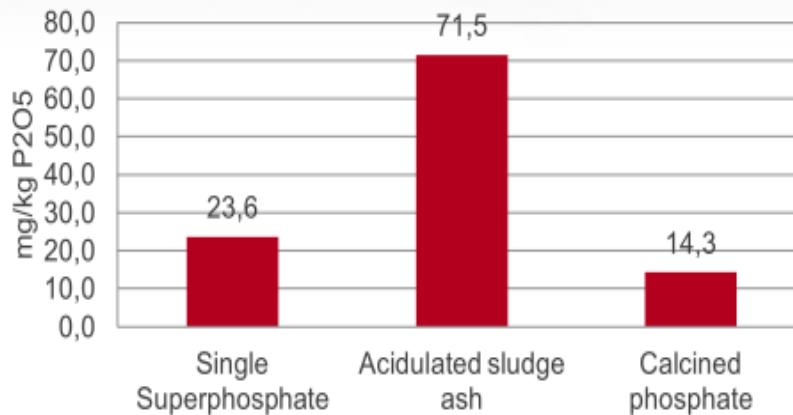
- Ein thermochemisches Verfahren (ASH DEC Prozess)
- Ein nasschemisches Verfahren (sauer aufgeschlossene Asche, z.B. Lieferung von Klärschlammmasche an ICL)

Energiebilanz im Vergleich

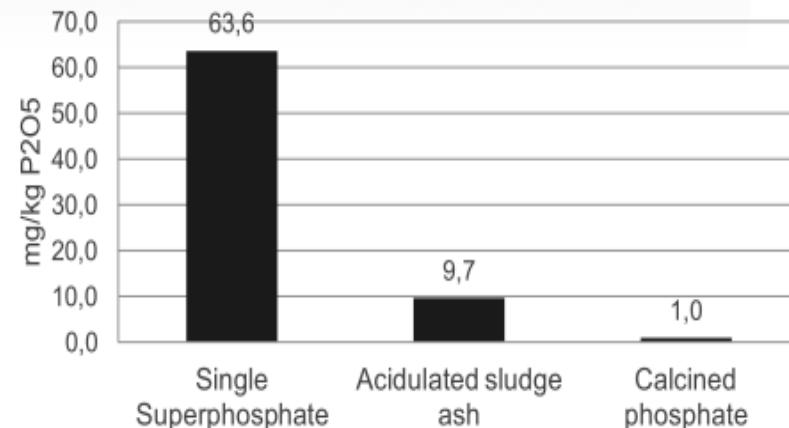


Schadstoffkonzentrationen im Vergleich

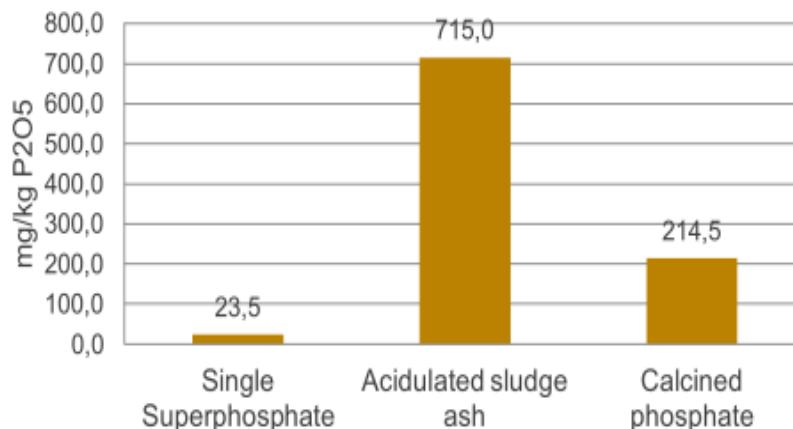
As



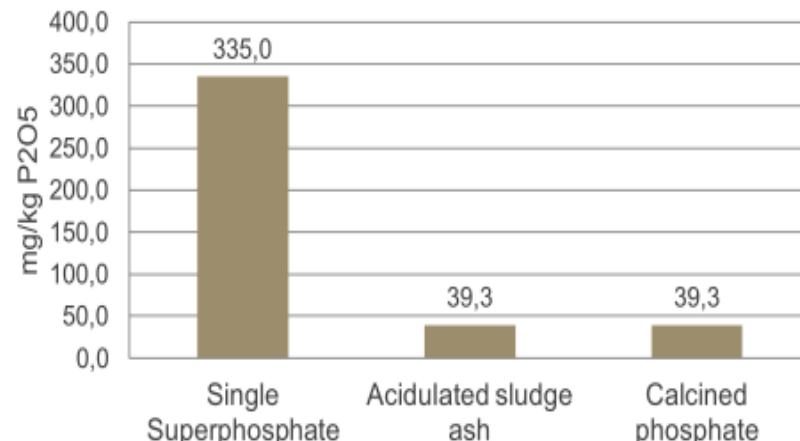
Cd



Pb

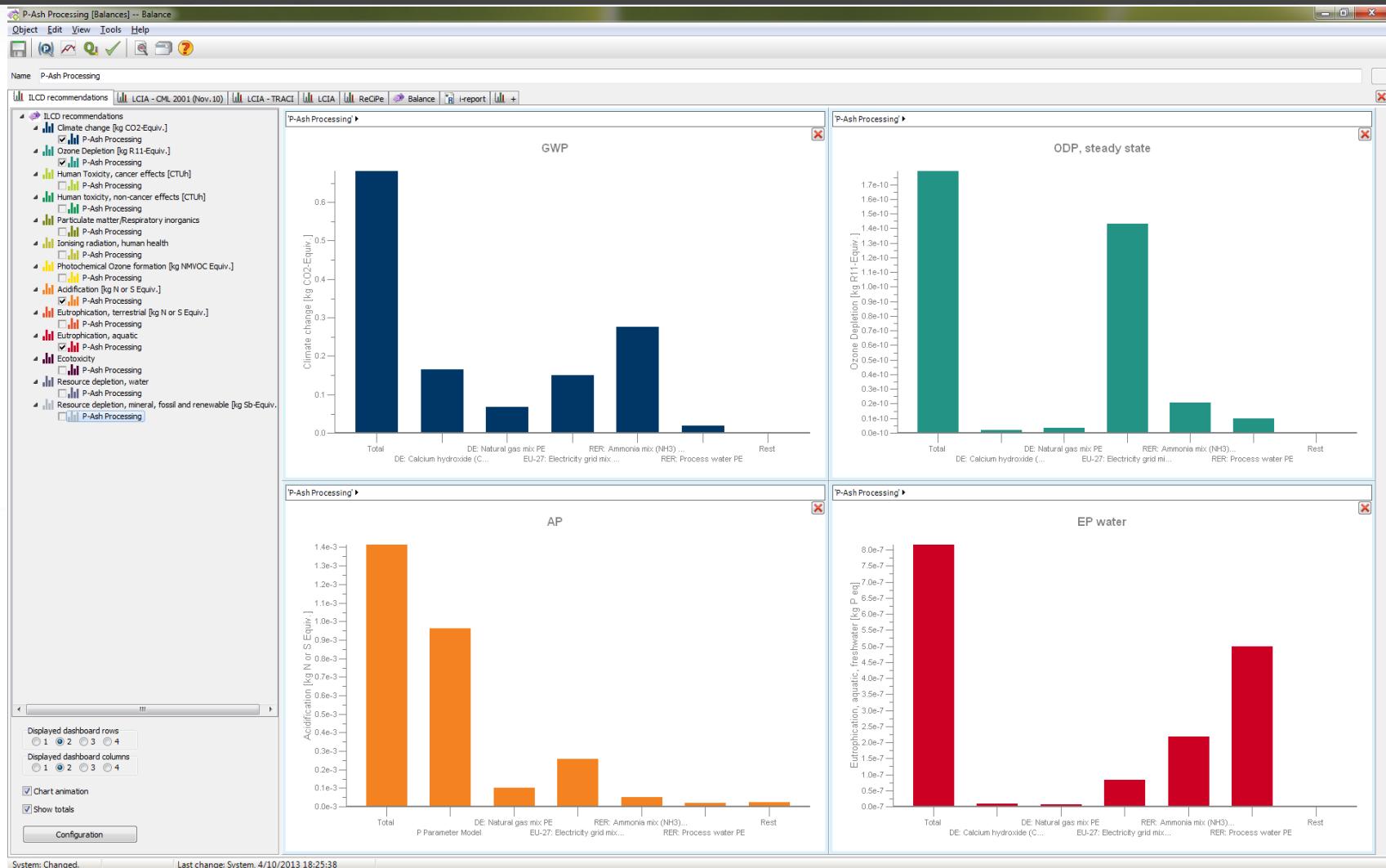


U



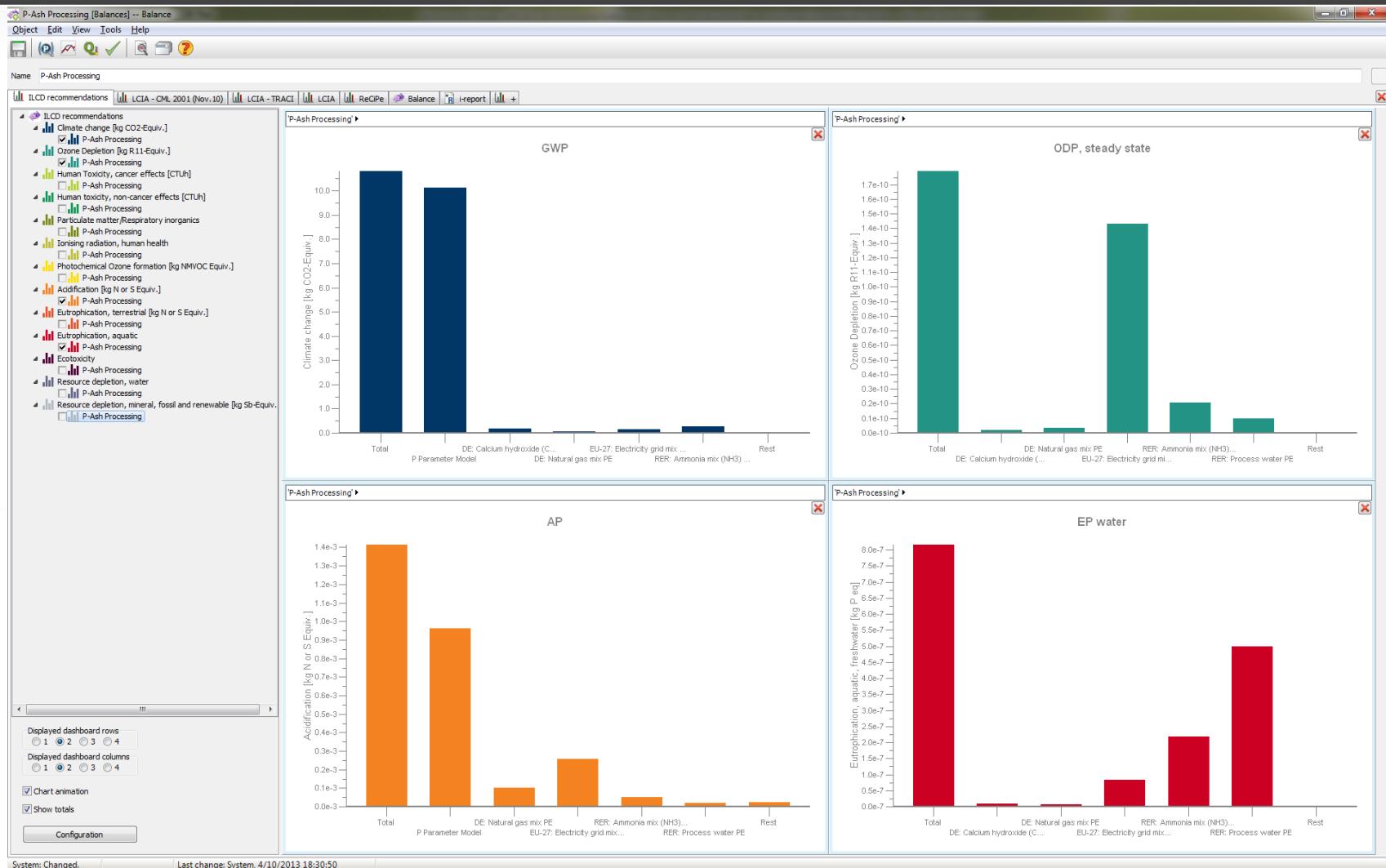
Glühphosphat Fußabdruck in GaBi

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.



Danke!

ludwig.hermann@outotec.com

markus.reuter@outotec.com

41 www.outotec.com schloss von Klasse nach Abschluss

Source: The Guardian