Phosphorrückgewinnung:
Aktueller Stand der Verfahrensentwicklung

Bericht aus der DWA-AG KEK-1.3 “Klärschlammentsorgung und Phosphorrecycling”
beim Netzwerktreffen des Klärschlamm-Netzwerks Schleswig-Holstein

14.09.2023 (online)

Hanna Evers (Ruhrverband)

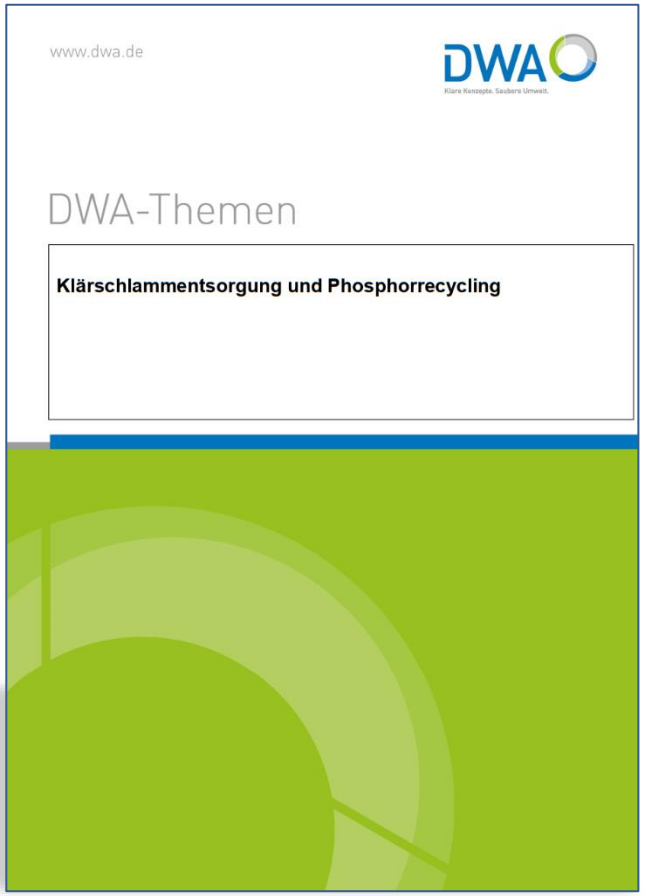
Stefan Ueberschaer (Fischer Teamplan)

Inhalt

- Themenband DWA-AG KEK-1.3
- Phosphorbilanz auf der Kläranlage
- Entwicklungsstand der Phosphor-Rückgewinnungsverfahren
- Umsetzungsbeispiele
- Bericht der Klärschlammerzeuger 2023
- Zusammenfassung

Themenband Phosphorrückgewinnung

Ankündigung DWA-Themenband „Klärschlammentsorgung und Phosphorrecycling“



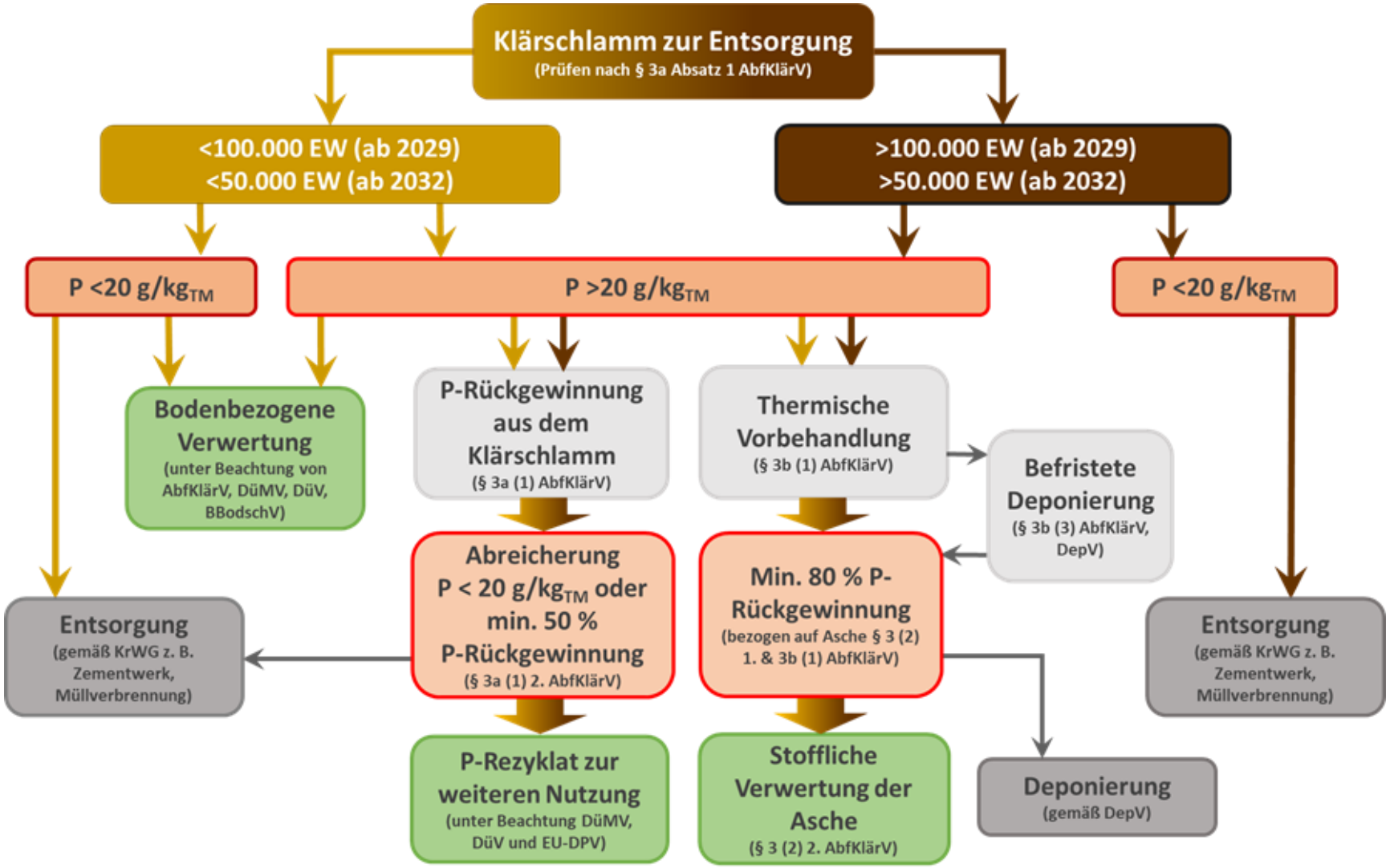
Inhalt

1. Einleitung
2. Definitionen
3. Rahmenbedingungen und Grundlagen
4. Verfahren zur Phosphorrückgewinnung
5. Verfahren zur Direktverwertung der Asche
6. Phosphor-Recyclate
7. Ausschreibungen/Kooperationen
8. Bericht der Klärschlammerzeuger 2023

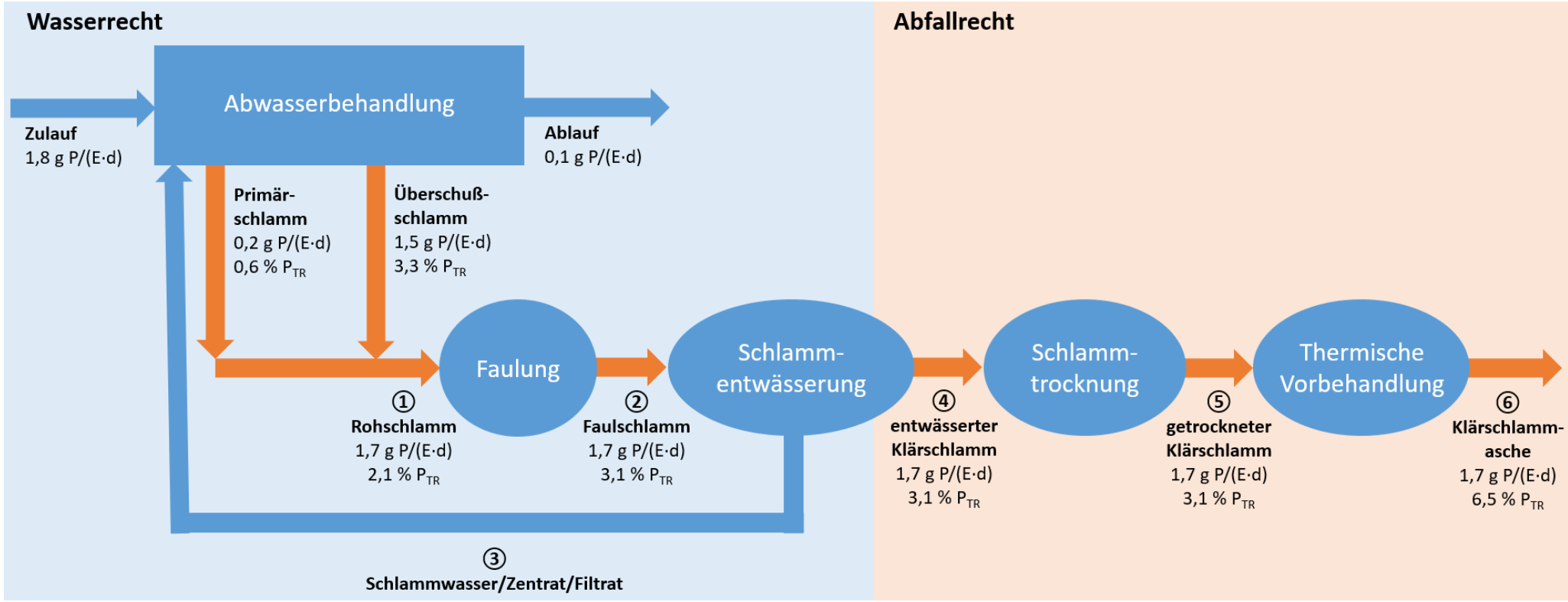
DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.3 „Klärschlammentsorgung und Phosphorrecycling“

Maike Beier, Hanna Evers (stellvertretende Sprecherin), Mareike Demel, Anke Ehbrecht, Till Elgeti, Daniel Frank, Peter Fröhlich, Yvonne Godawa, Patric Heidecke, Albert Heindl, Julia Hiller, Matthias Jasper, Christian Kabbe, Katja Kolodzi, Michael Meyer, David Montag, Andrea Roskosch, Karl-Georg Schmelz, Rudolf Turek, Stefan Ueberschaer (Sprecher); als Gäste haben mitgewirkt: Hartmut Haeming, Michael Oberdörfer, Michael Rakete, Markus Roediger, Erwin Schäfer, Hans-Walter Schneichel

Klärschlammbehandlung und Phosphorrückgewinnung nach AbfKlärv 2017



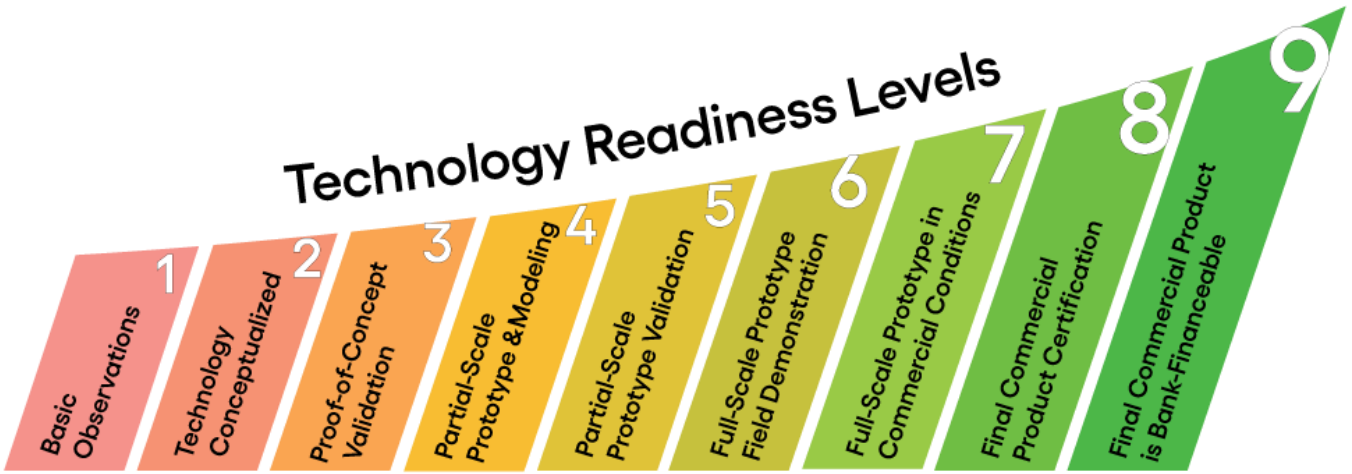
Phosphorströme auf der Kläranlage



Auswahlkriterien für die Verfahren

- keine Berücksichtigung der Genehmigungsfähigkeit
- erprobte Verfahrenstechnologie als Versuchsaufbau in Einsatzumgebung (TRL ≥ 5)

Entwicklungsstand



Definition des Technologischen Reifegrades

TRL 9: Qualifiziertes System mit Nachweis des erfolgreichen Einsatzes

TRL 8: Qualifiziertes System mit Nachweis der Funktionstüchtigkeit im Einsatzbereich

TRL 7: fast maßstabsgetreuer Prototyp im Einsatz

TRL 6: Prototyp in Einsatzumgebung

TRL 5: Versuchsaufbau in Einsatzumgebung

TRL 4: Versuchsaufbau im Labor

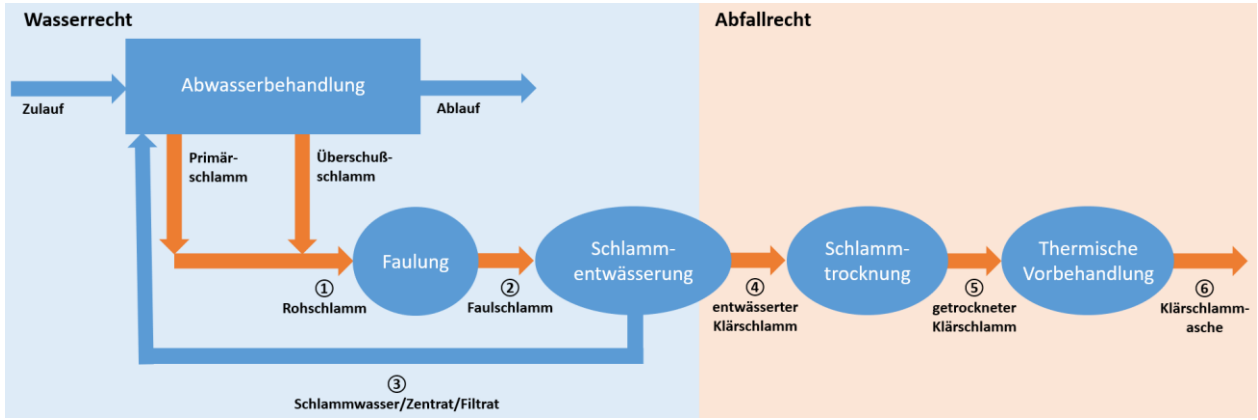
TRL 3: Nachweis Funktionstüchtigkeit der Technologie

TRL 2: Beschreibung des Technologiekonzepts

TRL 1: Beschreibung des Funktionsprinzips

Quellen: https://windharvest.com/blog/faq-items/what-are-technology-readiness-levels-and-where-is-wind-harvest-in-the-process/ ; https://www.ptj.de/lw_resource/datapool/systemfiles/cbox/2373/live/lw_file/definition_des_technologischen_reifegrades.pdf

Phosphorrückgewinnungsverfahren



Wasserrecht

① Rohschlamm	TRL
iPhos	6
PARFORCE	9
Multi-Solid	7

② Faulschlamm	TRL
Airprex	9
Gifhorner Verf.	9
MSE-Verfahren	9
P-RoC	5

③ Schlammwasser /Zentrat/Filtrat	TRL
ANPHOS	8
NuReSys	9
Pearl-Verfahren	9
PhosphoGREEN	9
P-RoC	5
SIMPhos	8
STRUVIA	9

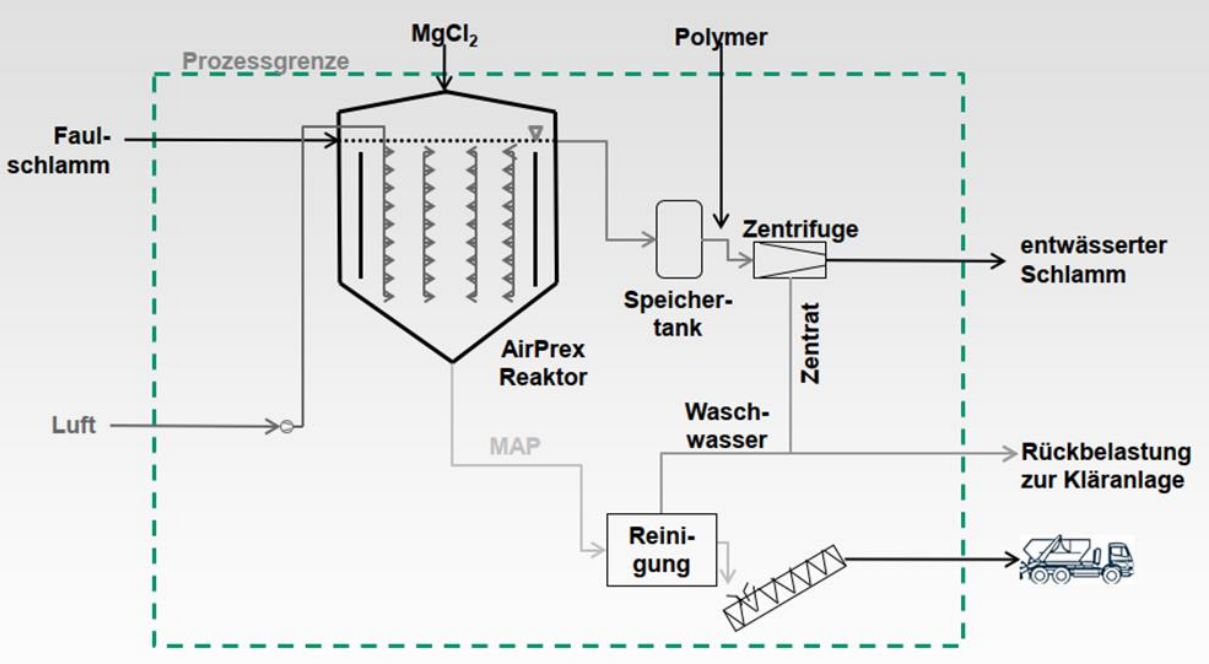
Abfallrecht

④ entwässerter Klärschlamm	TRL
EuPhoRe	8
Grenzebach-Verfahren	9
Kubota KSMF	9
TerraNova Ultra	5

⑤ getrockneter Klärschlamm	TRL
BioMacon	8
EuPhoRe	8
Heating Systems	8
Klärschlamm-reformer	5
PYREG	8
SynGas	8

⑥ Klärschlamm-asche	TRL
AshDec	6
Ash2Phos	6
Metawater	8
PARFORCE	8
Seraplant	9
Tetraphos	8

Beispiel 1: AirPrex®-Verfahren



Verfahrensbeschreibung

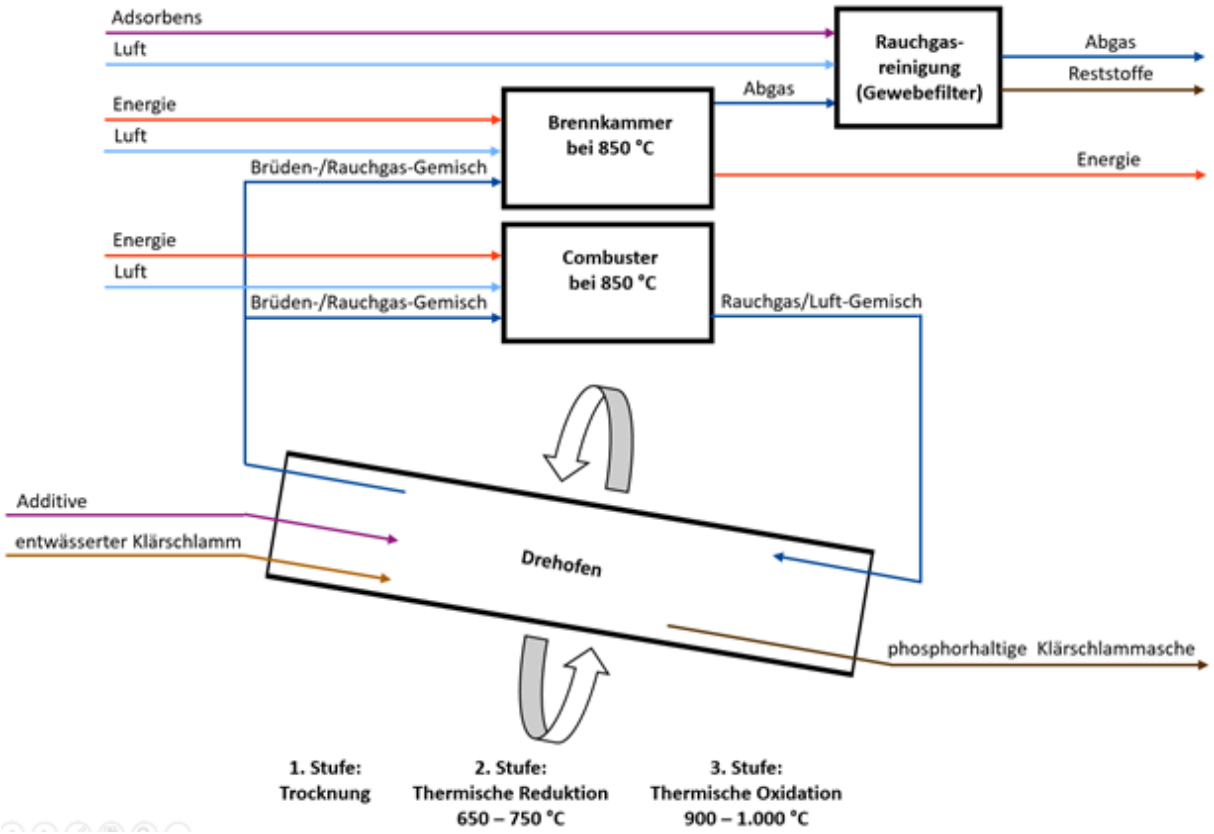
- Luftstrippung des ausgefaulten Schlamms nach dem Faulbehälter im AirPrex®-Reaktor
- CO_2 wird zur pH-Wert Steigerung aus dem Schlamm ausgegast
- Zugabe einer Magnesiumquelle zur kontrollierten Bildung von Magnesium-Ammonium-Phosphat (Struvit)
- Ausschleusung der gebildeten Struvit-Kristalle

Beispiel 1: AirPrex®-Verfahren

Standort	KA Amsterdam (NL)	KA Mönchengladbach	Berlin Waßmannsdorf
Entwicklungsstand	Großtechnische Anlage	Großtechnische Anlage	Großtechnische Anlage
Betriebsphase	Seit 2013	Seit 2009	Seit 2011
Eingangsmaterial	Faulschlamm	Faulschlamm	Faulschlamm
Durchsatzleistung	2.500 m³/d	1.500 m³/d	2.000 m³/d
Produkt	MAP		

Quelle: Pressemitteilung MVV vom 01.04.2022

Beispiel 2: EuPhoRe-Verfahren



Verfahrensbeschreibung

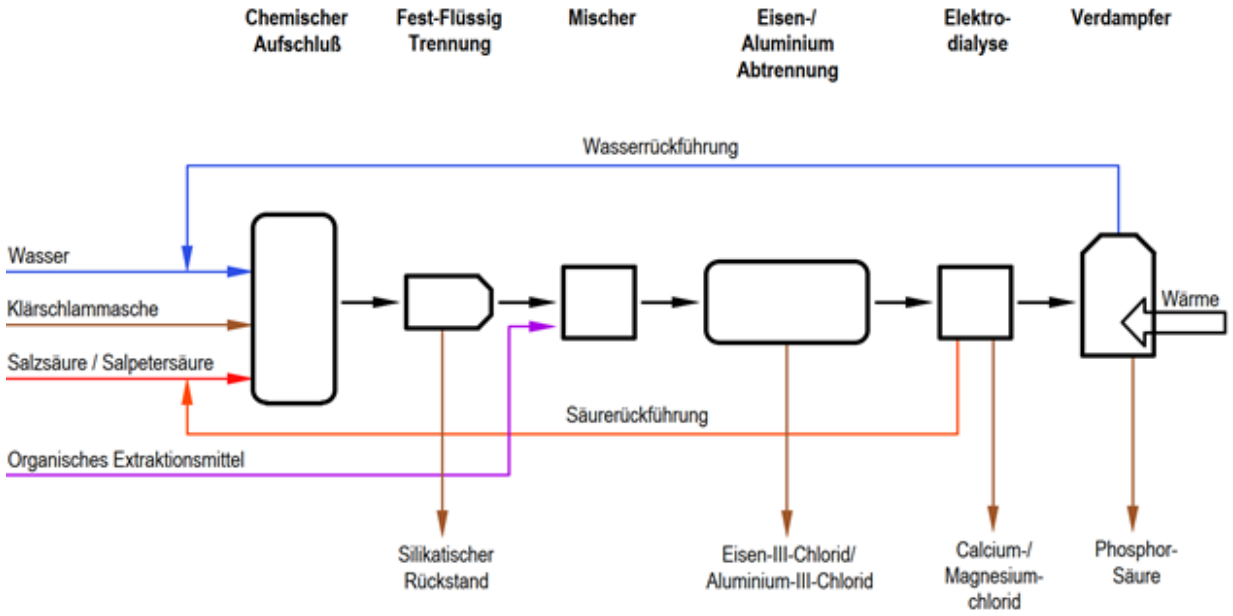
- Trocknung des Klärschlamms durch die heißen Prozeßgase der nachfolgenden Verfahrensstufen
- thermische Reduktion bei ca. 650 – 750 ° C mittels Pyrolyse zu Pyrolysekoks
- thermische Oxidation des Pyrolysekoks durch Zugabe sauerstoffhaltigen Rauchgases bei ca. 900–1.000 ° C
- im Klärschlamm enthaltenen Schwermetalle verbinden sich während der thermischen Behandlung z.T. mit den Chloriden der Additive ($MgCl_2$ oder KCl) und gehen in Gasphase über

Beispiel 2: EuPhoRe-Verfahren

Standort	Offringen (CH)	Uvrier (CH)	KA Dinslaken	Mannheim
Entwicklungsstand	Versuche mit bestehendem Drehrohrofen		Pilotanlage	2 Drehrohröfen, angegliedert an MVA
Betriebsphase	2016-2019	2016-2018	2019-2022	Inbetriebnahme 2023
Eingangsmaterial			KS mit 23-39 % TR	KS mit 23-39 % TR oder > 90 % TR
Durchsatzleistung	4.500 t TS/a	1.800 t TS/a	200 t TS/a	2x 14.000 t TS/a
Produkt	Wird derzeit entsorgt (Schweizer Gesetzgebung, Grenzwert Cu)		wurde teilweise zu Dünger aufbereitet	Ausgangsstoff für Düngemittel-produktion mit ~20 % P_2O_5

Quelle: Pressemitteilung MVV vom 01.04.2022

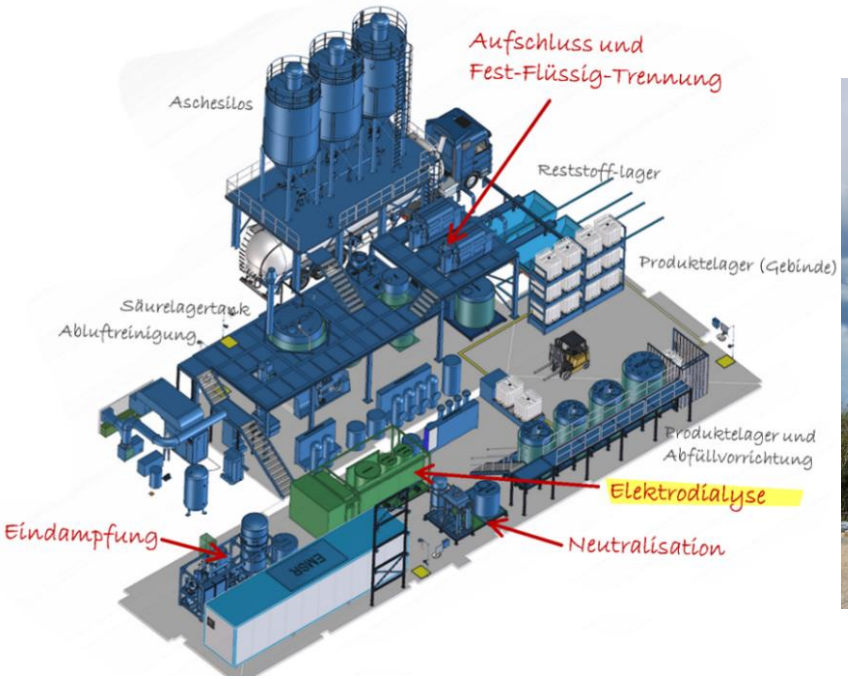
Beispiel 3: PARFORCE-Verfahren



Verfahrensbeschreibung

- Nasschemischer Aufschluß mit Salz- oder Salpetersäure, Bildung von Phosphorsäure
- Fest-Flüssig-Trennung zur Abscheidung unlöslicher silikatischer Bestandteile mit Zentrifuge oder Filtration
- Abtrennung von Eisen- und Aluminiumionen über Ionenaustausch
- Elektrodialyse mit selektiven Kat- und Anionen-tauschermembranen zur Abtrennung von ein- und zweiwertigen Ionen
- Verdampfer zur Reduzierung Wasseranteil

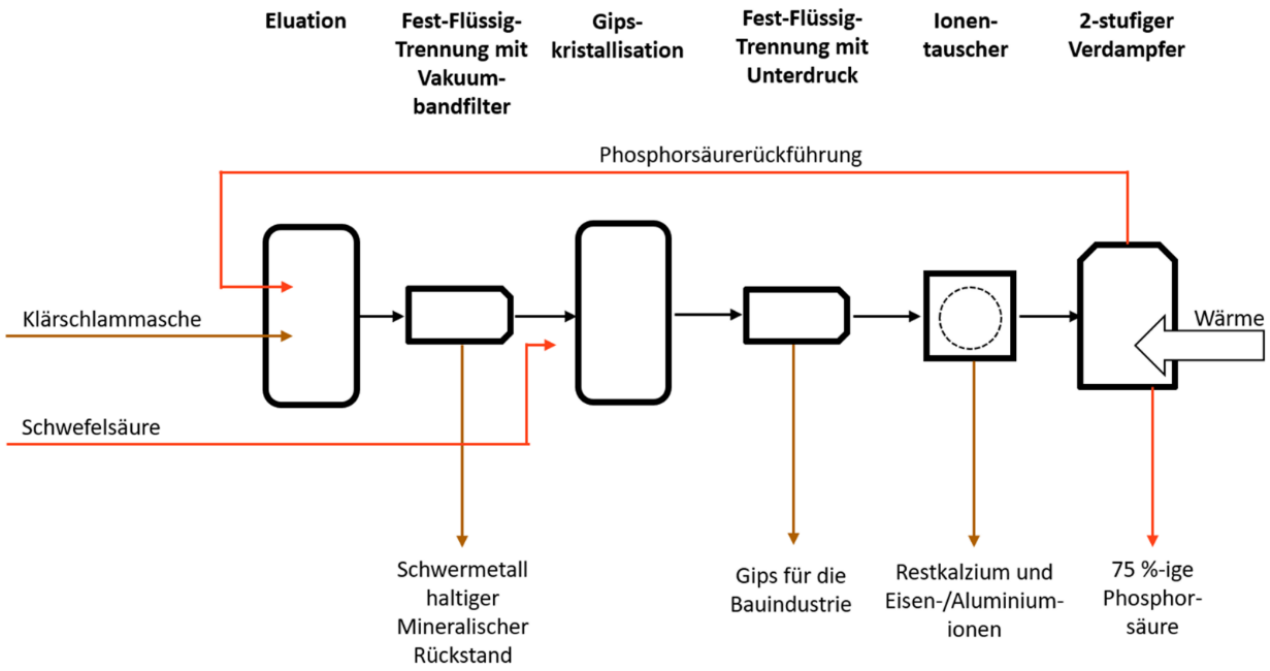
Beispiel 3: PARFORCE-Verfahren



Standort	Freiberg	KA Bottrop
Entwicklungsstand	Pilotanlage	Demonstrationsanlage
Betriebsphase	seit 2017	Inbetriebnahme 2024, für zwei Jahre
Eingangsmaterial	Klärschlammasche, Struvit, Di-/Tri-Calciumphosphat	Klärschlammasche
Durchsatzleistung	1 t TS/d	1.000 t TS/a
Produkt	75 %-ige Phosphorsäure (> 80 % P-Rückgewinnung)	

Quellen: PARFORCE; https://gwf-wasser.de/forschung-und-entwicklung/amphore-projekt-zu-phosphorrecycling-startet-in-zweite-phase/

Beispiel 4: Tetraphos-Verfahren



Verfahrensbeschreibung

- Nasschemischer Aufschluss der in der Klärschlamm-asche enthaltenen Phosphate mit Phosphorsäure
- Abtrennung der schwermetallhaltigen mineralischen Reste in einem Vakuumbandfilter, im Eluat sind noch Kalzium, Eisen und Aluminium enthalten
- Zugabe von Schwefelsäure zu dem Eluat und Bindung des Kalziums in Gipskristallen
- Abtrennung des Gipses von der kalziumarmen Phosphorsäure in einem Vakuumbandfilter
- Abtrennung der Restkalziums und der Eisen-/ Aluminiumionen von der Phosphorsäure in einem Ionentauscher und spätere Nutzung in der Abwasserbehandlung
- Eindampfung und Aufkonzentration der Phosphorsäure

Beispiel 4: Tetraphos-Verfahren

Standort	KA Hamburg	KA Hamburg	KA Lünen
Entwicklungsstand	Pilotanlage	Großtechnische Anlage	Großtechnische Anlage
Betriebsphase	2017-2018	Inbetriebnahme 2023	Inbetriebnahme 2025
Eingangsmaterial	Klärschlammasche	Klärschlammasche	Klärschlammasche
Durchsatzleistung	1 t TS/a	20.000 t TS/a	14.000 t TS/a
Produkt	75 %-ige Phosphorsäure (> 80 % P-Rückgewinnung)		

Quelle: https://www.treffpunkt-kommune.de/kreislauf-geschlossen-in-hamburg/

Bericht der Klärschlammerzeuger 2023

- AbfKlärV verpflichtet Klärschlammerzeuger bis spätestens **31.12.2023** einen Bericht über die eingeleiteten oder künftig vorgesehenen Maßnahmen zur Phosphorrückgewinnung zu erstellen
- Die Umsetzung erfolgt innerhalb der Bundesländer und den zuständigen Behörden individuell

Beispiel: Schleswig-Holstein

- „SüVO-Bericht online“ als Web-Applikation zur Übermittlung verschiedenster Berichte
- Meldungen zur Berichtpflicht naxh § 3 a AbfKlärV soll ebenfalls über diese Web-Applikation erfolgen

KA 2023 (70), Nr. 8:
S. Ueberschaer, M. Oberdörfer, K.-Georg Schmelz

Zusammenfassung

Pilotanlagen

- viele Verfahren wurden bisher als Pilotanlage in Einsatzumgebung (TRL 5) und mit geringer Durchsatzleistung realisiert
- Ziel der Pilotanlagen ist primär zu untersuchen, ob das Verfahren an sich funktioniert und um erste Ansätze zur verfahrenstechnischen Optimierung zu finden
- meistens Mitfinanzierung durch zeitlich befristete Förderprogramme

Hochskalierung zu großtechnischen Anlagen

- wenige Verfahren bisher im großtechnischen Maßstab im Einsatzbereich realisiert
- Verfahrensanpassungen aufgrund zuvor nicht näher beachteter Betriebsproblemen führen zu langen Inbetriebnahmephase
- Bei den weit entwickelten Verfahren basieren Betriebserfahrungen meist auf 1-2 in Betrieb befindliche Anlagen
- Jede Anlage ist ein individuelles Entwicklungsprodukt, noch kein Standardprodukt
- Optimierung in Hinblick auf betriebliche und wirtschaftliche Effizienz steht noch aus, weiterhin hoher Forschungs- und Entwicklungsbedarf

Berichtspflicht nach AbfKlärV

- Abgabe durch Klärschlammerzeuger bis spätestens **31.12.2023** bei der zuständigen Behörde des jeweiligen Bundeslandes

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Hanna Evers, M.Sc.
hev@ruhrverband.de

Dipl.-Ing. Stefan Ueberschaer
stefan.ueberschaer@fischer-teamplan.de