

Thermischer Aufschluß von Aschen zur Phosphor- Rückgewinnung

- Vergangenheit und Zukunft -

Willem Schipper



Consulting

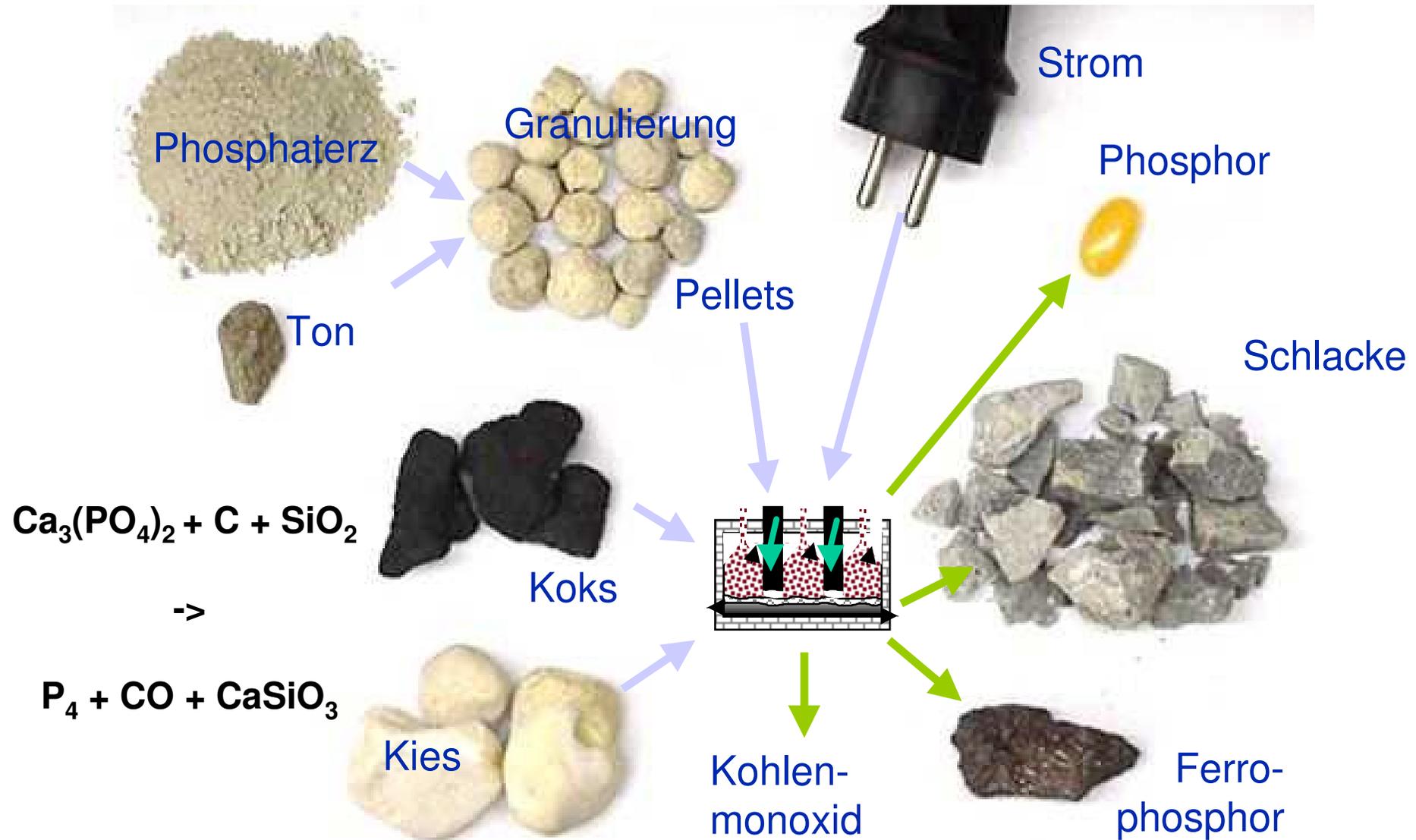
Diese Presentation

- das Thermphos - Verfahren und das Projekt P-Recycling
- Potential und Erfahrungen
- Situation > 2012
- Verfahren “P₄ 2.0”

Thermphos

- einziger Phosphorhersteller ohne Erz (weltweit)
- Erfahrungen mit unterschiedlichen Erzen
- Erzpreise waren zunehmend unzuverlässig > 2008
- daher: Suche nach neuen Rohstoffen
- Idee: Sekundärrohstoffe wie Aschen aus Verbrennungsanlagen

klassisches Phosphorverfahren



“Wöhler” - Submerged Arc Furnace (Lichtbogenofen) - seit 1895

Thermphos-Recyclingprojekt

Kernpunkte

- Qualitätsanforderungen für Rohstoffe festgelegt
- Kartierung des Potentials in NW-Europa
- Berechnung der ökonomischen Konsequenzen
- Abfallverarbeitungsgenehmigung (2008)
- Verfahrensumbau (Stufen; > 2006)
- Logistik / Lager (2008)
- « Werbung » - Lieferanten, Wissenschaft, Politik, Behörden...

potentielle Rohstoffe

- Klärschlammasche
- Knochenmehlasche
- Düngerasche

Aschen statt Erz

- trocken (wie Erz)
- relativ konzentriert ($> 7\%$ P)

zu betrachten:

- Verunreinigungen: Fe, K, Cl, Zn, Cu
- Granulierbarkeit

Verunreinigungen

- EISEN wird mit dem Phosphor reduziert
- es bildet sich eine Legierung FeP/Fe₂P
- niedrigere Ausbeute an P₄, unerwünschte Mengen an Beiprodukt
- ZINK wird als Staub abgetrennt und bildet eine verfahrenstechnische Herausforderung sowie eine Entsorgungsaufgabe

Klärschlammmasche vs Erz

	P_2O_5	Fe	Zn
Phosphaterz	30-38%	< 1%	10-100 ppm
Klärschlamm- asche	18-19%	10%	3000 ppm

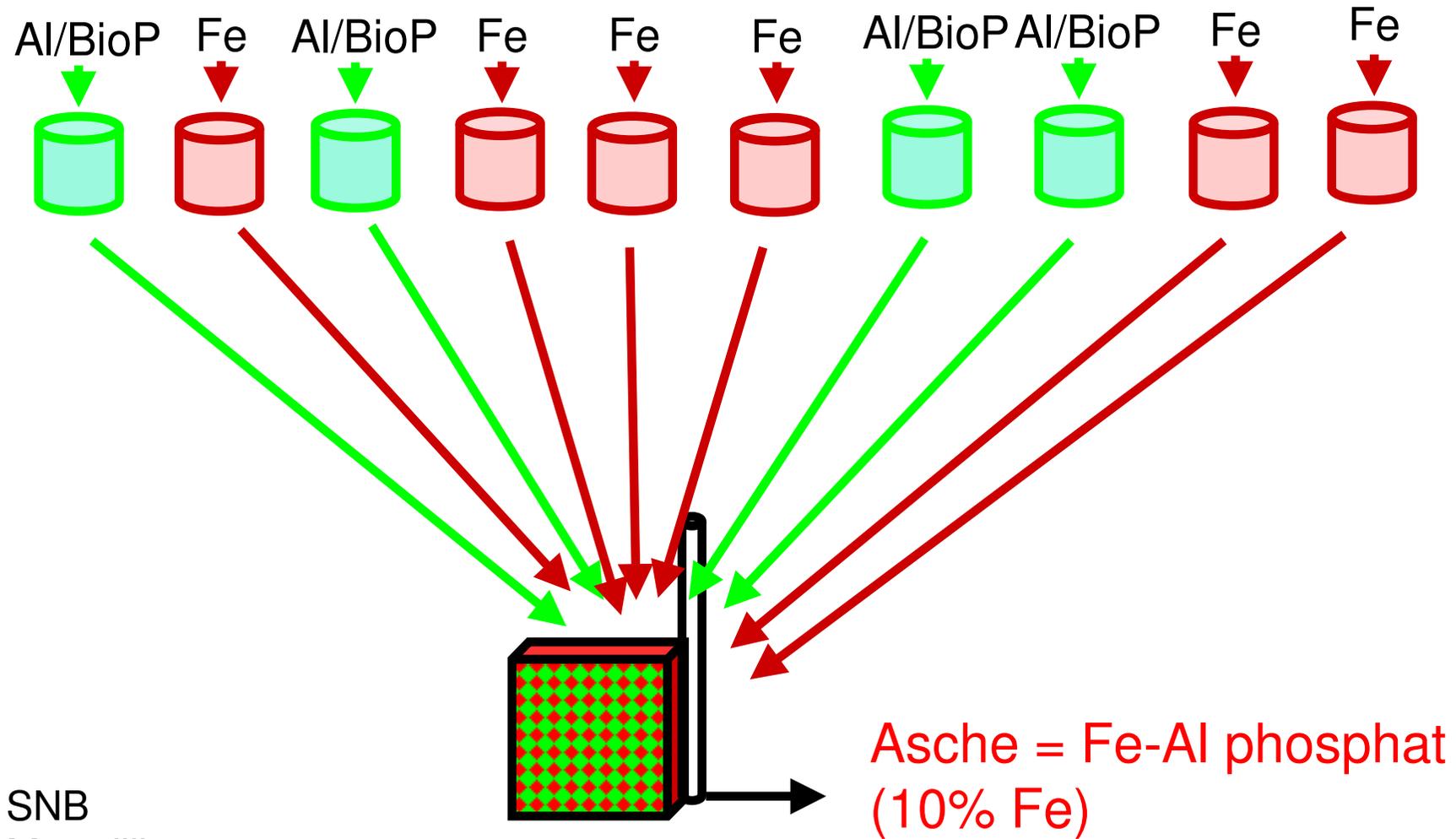
Klärschlammmasche für Thermphos - P₄

- eisenarme Klärschlammmasche notwendig
- NL, DE: erhebliche Mengen geeignet für P₄
- potential für (viel) mehr

- NL: SNB Moerdijk - > 15 kt/y Al-asche
(www.snb.nl)
- separate Verbrennung Al-Schlämme in 1 (...2) der
4 Verbrennungsöfen

klassische Klärschlammmonoverbrennung SNB

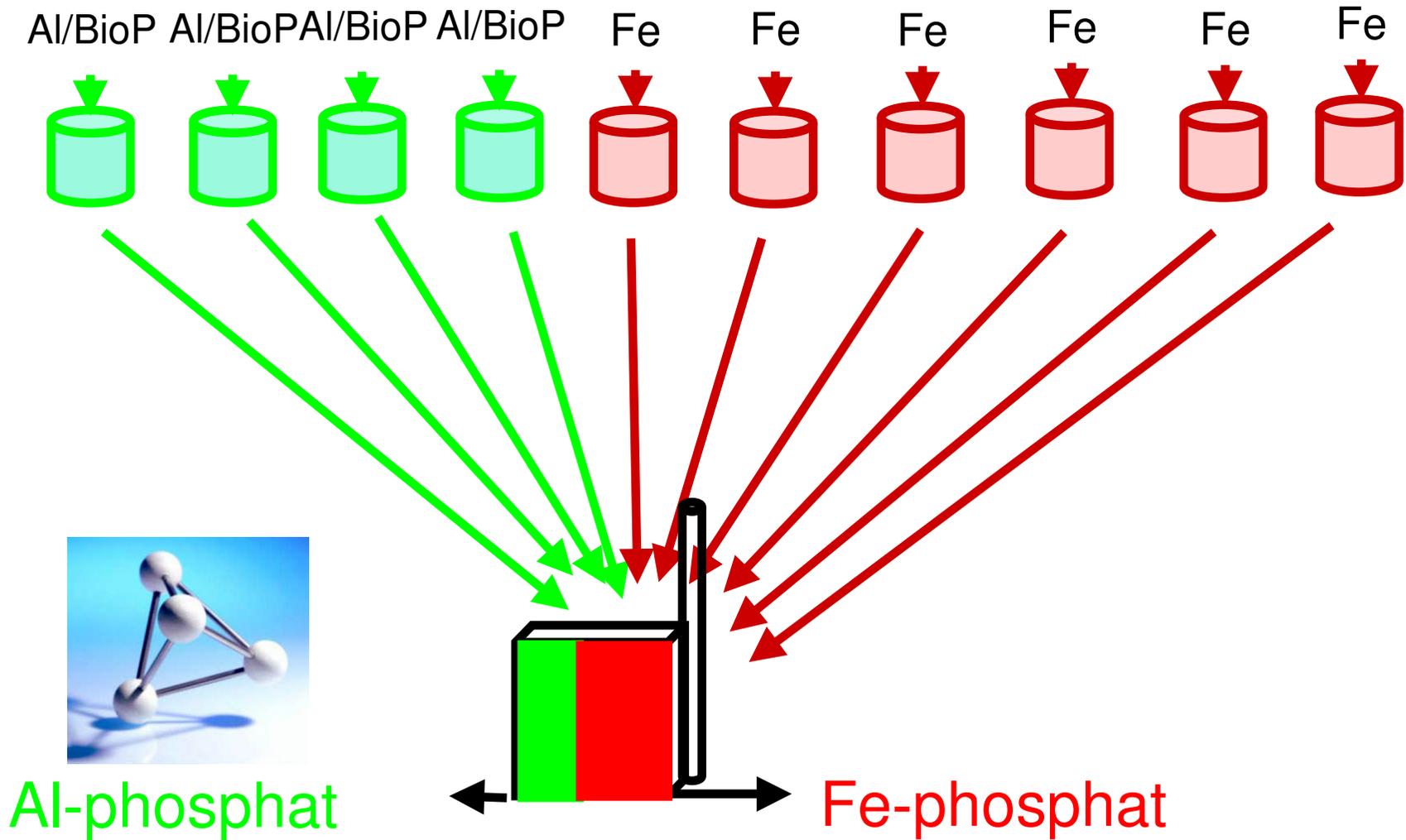
Situation < 2008



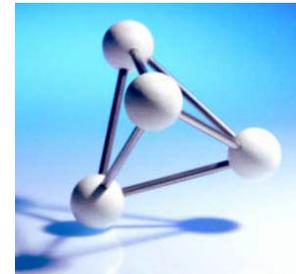
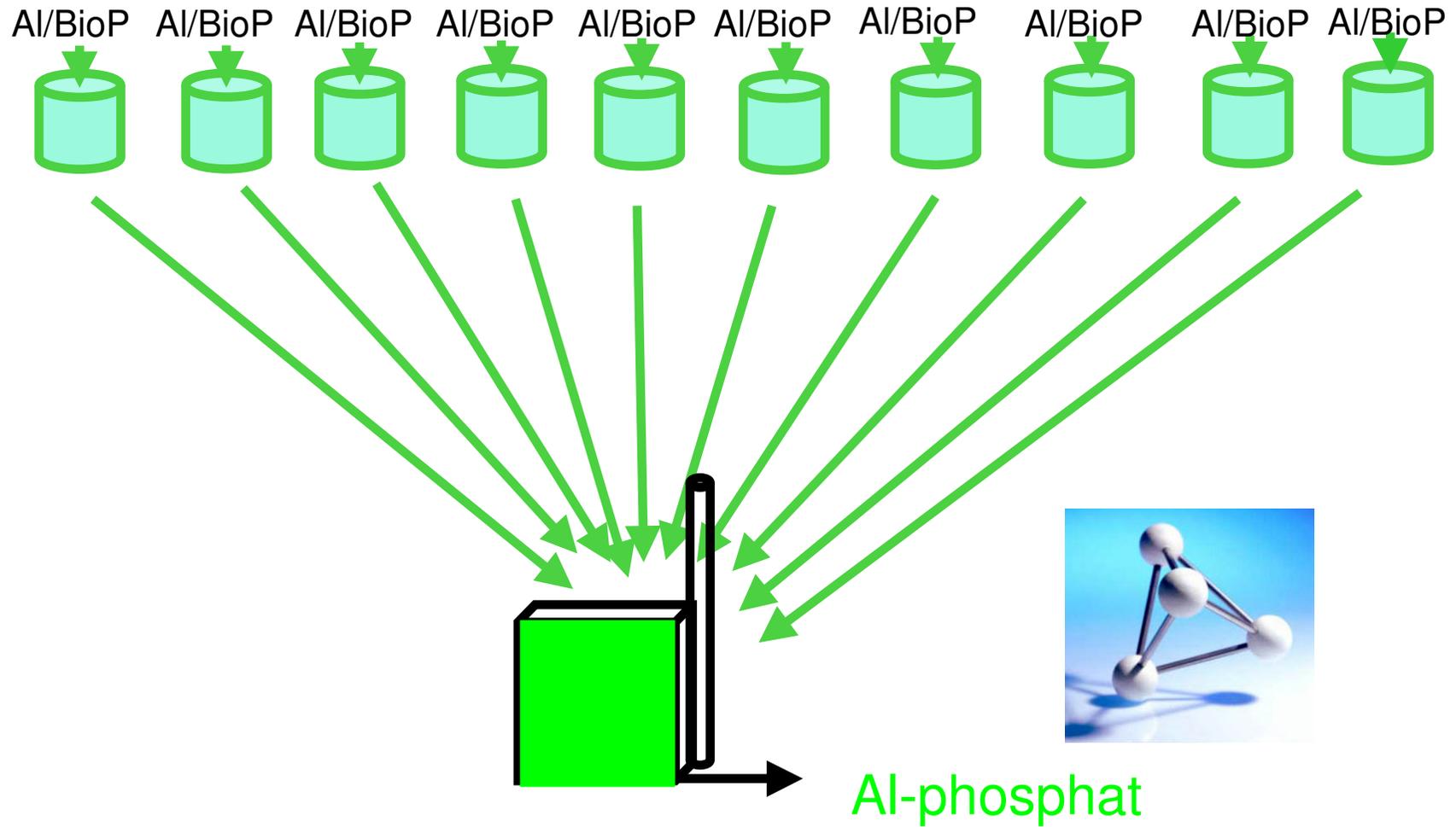
SNB
Moerdijk

Asche = Fe-Al phosphat
(10% Fe)

Klärschlamm-monoverbrennung SNB ab 2008



> 2012 Plan (NL/DE/...)



Al-phosphat

Plan > 2012

- Deutschland: Monoverbrennung Frankfurt.....
- weitere Umstellung auf Al-Fällung/bioP in Kläranlagen
- Schlamm Entsorgungskostendifferenzierung Al/Fe
- keinerlei grosse Investitionen notwendig
- potential Monoverbrennungsaschen DE 30 kt/y P
- Zusammenarbeit mit grossen Spieler
KSA/MBM (u.A. Rethmann Gruppe)
- weitere Entwicklungen NL, BE, GB, DK....

Knochenmehlasche

- Cat I - potential 15 kt/y P in NW-EU
- Fe, Zn niedrig, unproblematisch
- aber flüchtige bestandteile (K, Na, Cl, SO₄) - diese stören im P₄ - Verfahren (Anbackungen)
- Thermphos: Erfahrung mit Material aus Großbritannien (30 kt/y Asche)
- Monoverbrennungskapazität fehlt im Kontinent
- CO₂-credits Zementwerke wirken gegen Monoverbrennung..... politische Maßnahmen notwendig
- Zusammenarbeit mit Knochenmehlakteuren war geplant > 2012

Düngerasche

- regionale Überschüsse Schweinegülle
- Verbreitung auf Äcker beschränkt - P-bedingt, daher Transport ausserhalb Region
- Gesetzgebung zur “Verarbeitung” - NL
- notwendig: Trennung N, K, H₂O / P, orgC
- “dicke Fraktion” = C, P: wohin?
- Trocknung und Transport... doch noch
- oder: Verbrennung -> Asche
- Initiative bisher ohne großen Erfolg
- trotzdem großes Potential NW EU

Ende 2012

- Themphos: Konkurs nov 2012
- keine Phosphorhersteller mehr in der EU
- import aus Kasachstan, China, Vietnam
- Mengen sind bisher abgedeckt im Markt
- Kunden nicht alle 100% zufrieden wegen beschränktes Angebots

neuer P₄- Einstieg EU?

was ist notwendig

- kostengünstig
- mean and lean - Phosphor 2.0
- Rohstoffe 100% nachhaltig (Aschen)
- wettbewerbsfähig
- Markt EU 10-30 kt/y, Wert (2013) 3(...4) €/kg

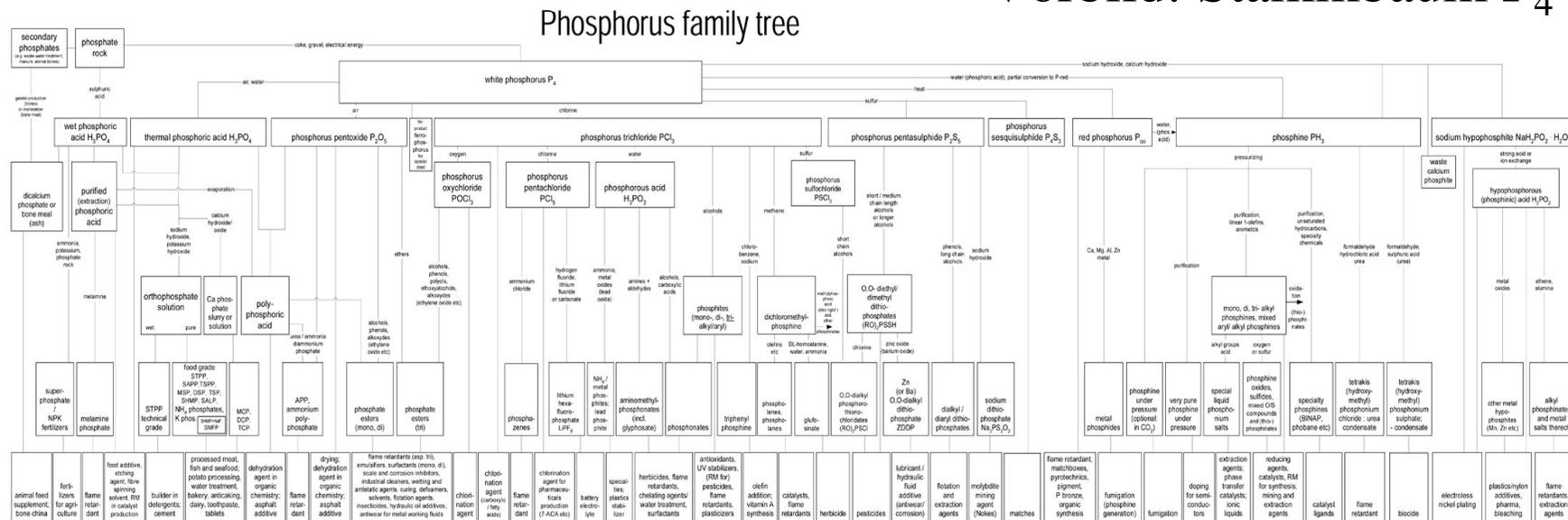
das heißt

- niedrige Investition, wenn möglich ohne Granulierungs- bzw. Sinteranlage
- kompatibel mit Klärschlamm- und Knochenmehlasche
- Erlöse aus den Beiprodukten (vor allem Schlacke) - keine Radioaktivität
- (Energiebedarf weitgehend Rohstoffbedingt, keine grosse Einsparungsmöglichkeiten)

P₄ - Anwendungen

- Vielfalt an industriellen Anwendungen
- Flammenschutzmittel, Food, Feed, Industrie, (spezial)Düngemittel

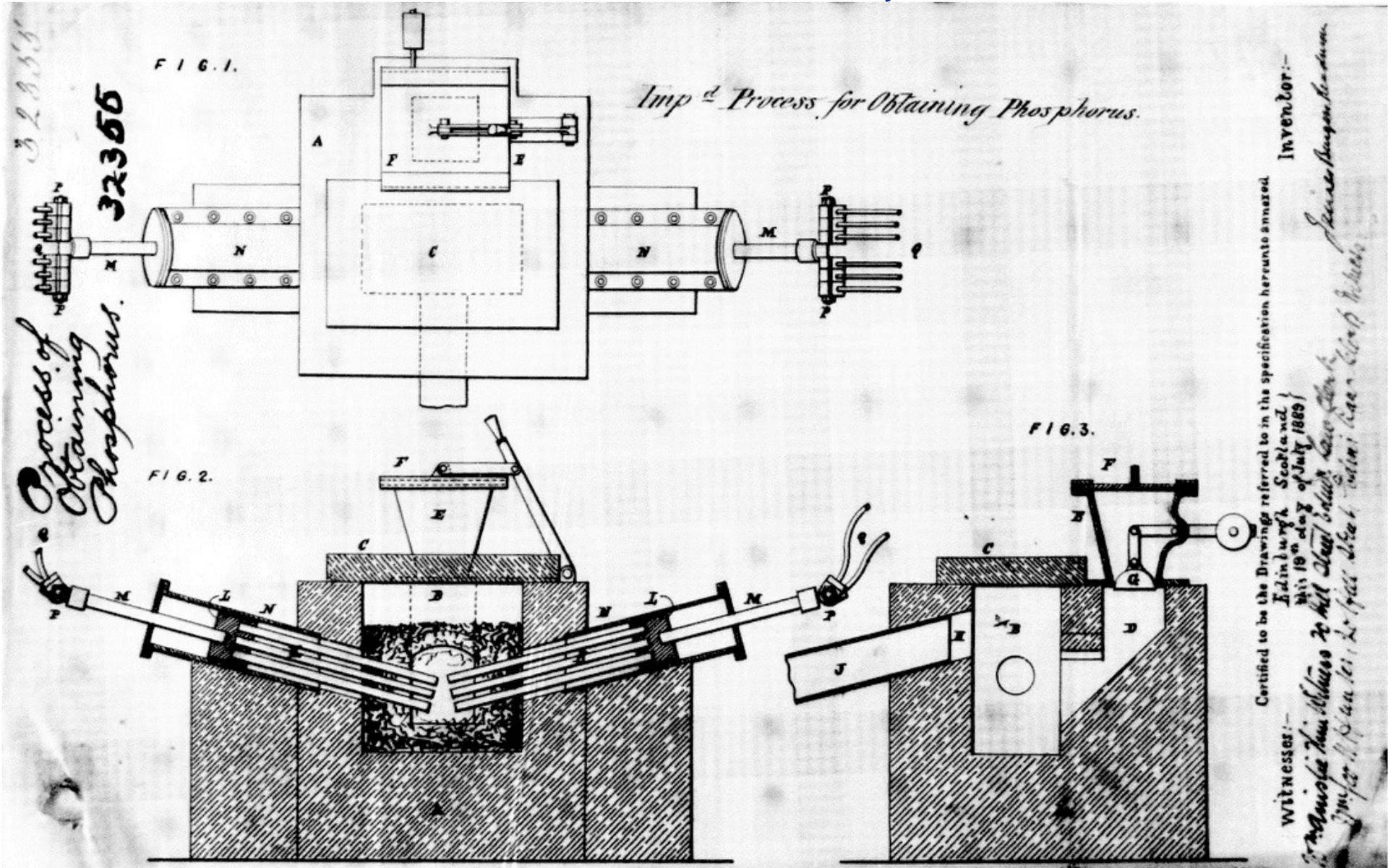
Vorbild: Stammbaum P₄



Vergleich zu anderen P-Rückgewinnungsverfahren

- P_4 = hochreines industrielles Produkt
- völlig etabliert im Markt
- viele Anwendungen, meistens ausserhalb des Düngemittelbereichs
- Kostenfrage: Energie vs Chemikalien (im Vergleich zu Düngemittel)
- Verfahren sind schlecht direkt vergleichbar

Wöhlerverfahren, Phosphorofen - James Readman, 1889



Erste Möglichkeit für einen neuen Einstieg: “Thermphos 2.0”

= neues Wöhlerverfahren

- Maßstab 10-30 kt/y P
- vollständig optimiert (Geschichte der Entwicklung: Oldbury 1850s> Piesteritz 1920s> Knapsack 1960s> Vlissingen 1980s, China 2000s...)
- einfache oder keine Granulierung notwendig
- Verfügbarkeit Rohstoffe: Al-fällung/bioP in Kläranlagen, Monoverbrennung Al-Schlämme, Knochenmehlmonoverbrennung
- Energie aus Biomasse (z.B. Knochenmehl-Cat-I-Monoverbrennung) reicht aus für P₄

weitere Optionen: thermische Verfahren

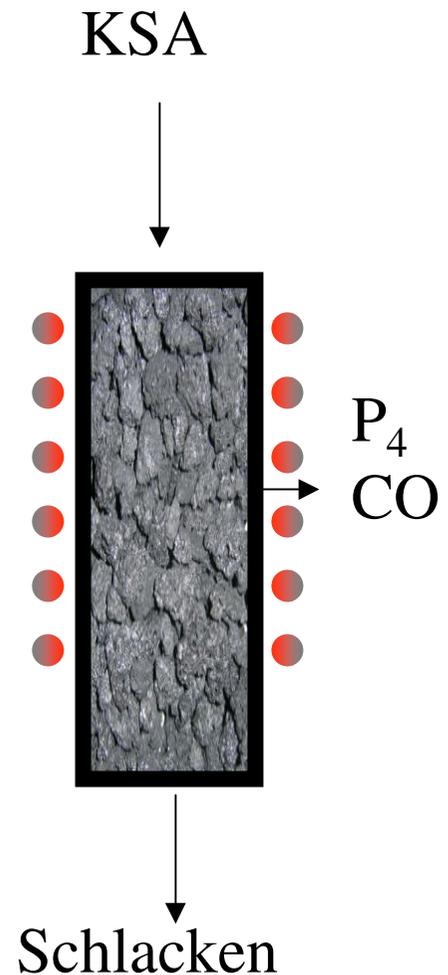
- AshDec - Düngemittel
- MePhrec - Energie und Düngemittel
- IHP - Düngemittel
- RecoPhos [thermisch / P₄]*

- ...davon führt nur eine Option zu P₄

* EU-gefördertes Projekt www.recophos.org

etwas neues: Recophos

- EU FP7 subventioniert
- Induktivbeheizung
- keine Granulierung notwendig
- “The reduced phosphorus can evaporate from the film without significantly reacting with other elements and can subsequently be retrieved either as white phosphorus or oxidised into phosphoric acid”*
....Vermeidung von Ferrophosphorbildung?



*from Recophos factsheet

<http://www.recophos.org/inc/mod/downloads/download.php?id=3>

meine Erwartung für die Entwicklung

- experimenteller Nachweis notwendig
- kann auch mit Alu/bioP-asche funktionieren, falls zuviel Fe_xP -Bildung
- Dimensionierung scheint kompatibel mit neuem Einstieg EU
- Phosphor 2.0??

Fazit / Ausblick - Phosphorherstellung

- es gibt Potential für einen neuen Einstieg in Europa - **Phosphor 2.0**
- basiert auf sekundären Rohstoffen
- P_4 = realistische Option für P-recycling
- innovative europäische Verfahren
- Wertschöpfung und Nachhaltigkeit für alle Akteure (Kläranlagen, Biomassehändler, Monoverbrenner, Verbände/Städte, Phosphorkunden) und Erzeugung von Arbeitsplätzen

Danke für Ihre Aufmerksamkeit



Bitte kontaktieren Sie für weitere Informationen /
please contact for all inquiries

willemschipper@wsconsulting.nl