



Thermochemischer Aufschluss von Klärschlammaschen - Das Outotec Verfahren Ludwig Hermann

Phosphorrückgewinnung – Aktueller Stand von
Technologien, Einsatzmöglichkeiten und Kosten

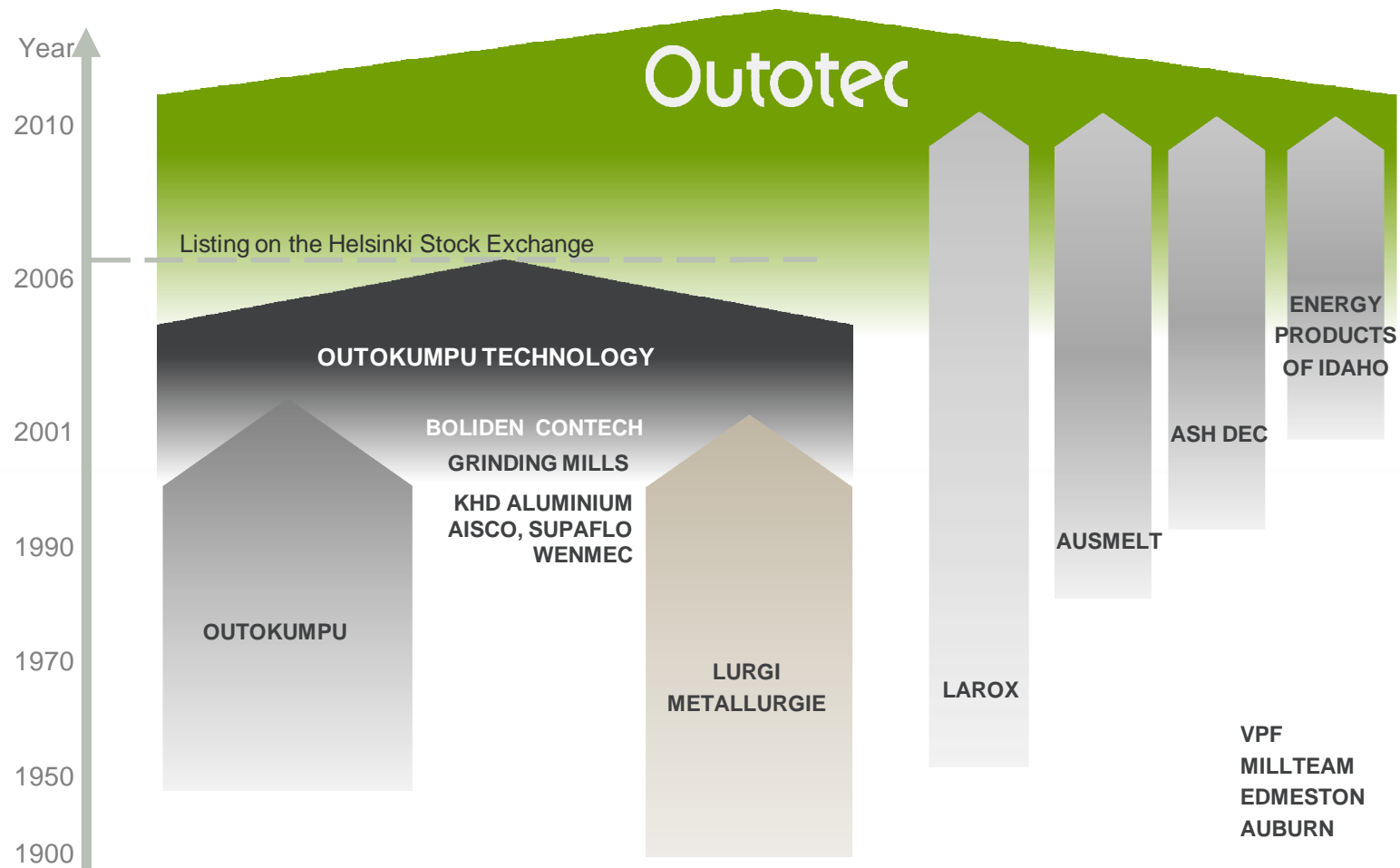
BMU, Bonn, 09. Oktober 2013

Outotec

Agenda

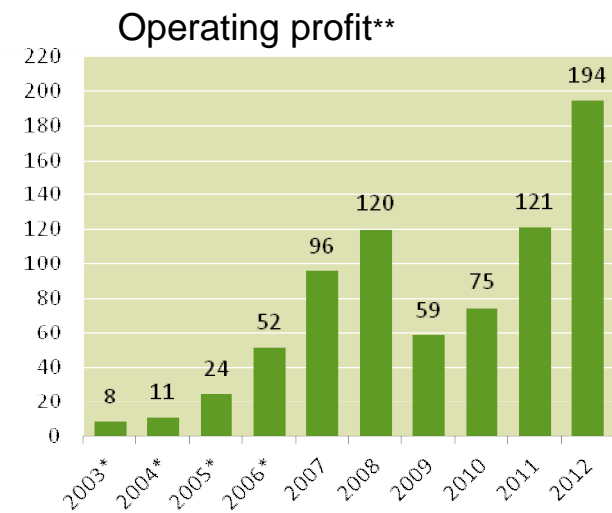
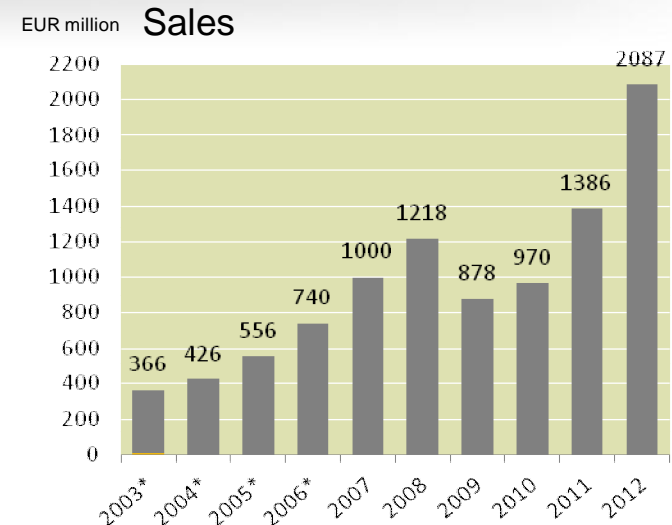
1. Einführung in Outotec
2. Phosphat – Nährstoff oder Schadstoff
3. Verfahren, Referenzen, Ergebnisse

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



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 Biomasse-Abfall Dilemma

Statt entweder Energie oder Nährstoffe



Gewinnung von Energie und Nährstoffen

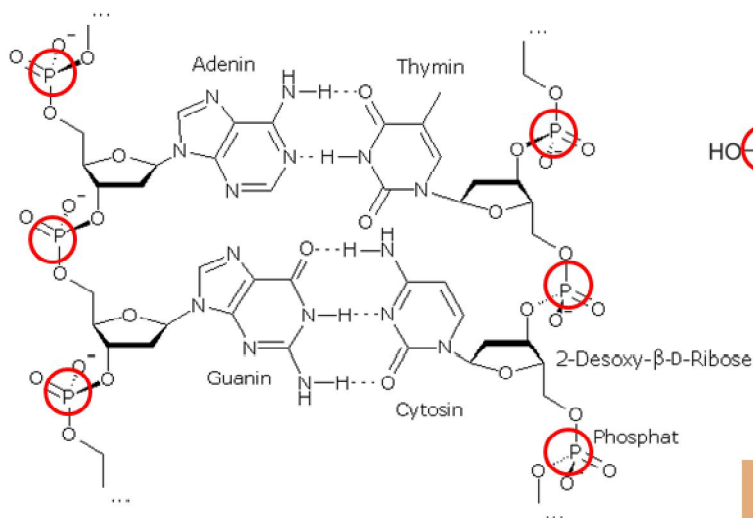
Agenda

1. Einführung in Outotec
2. Phosphat – Nährstoff und Schadstoff
3. Verfahren, Referenzen, Ergebnisse

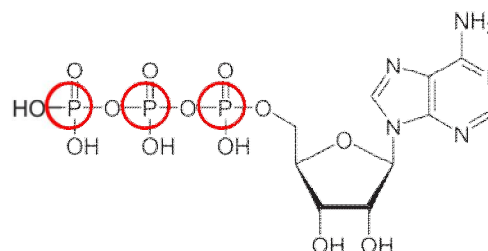
Phosphor

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

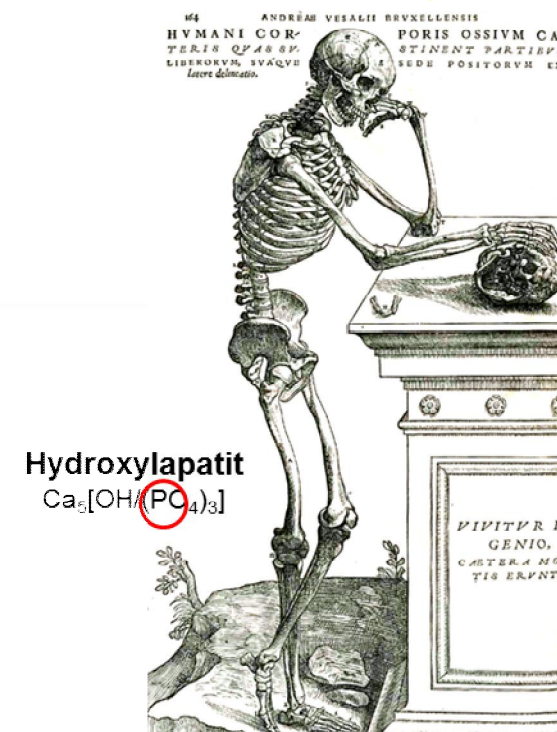
DNA



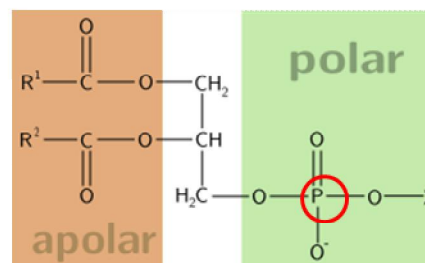
ATP



Knochen



Zellmembranen



Phospholipide

Quelle: Kabbe, C., 2012

Globale Megatrends mit Auswirkungen auf Abbau, Verarbeitung und Anwendung von Phosphaten

ANDERE ESSGEWOHNHEITEN

Höherer Fleischkonsum erfordert mehr Fläche pro Nahrungsmittelkalorie

BEVÖLKERUNGSWACHSTUM

Bedarf an höherer und effizienterer Produktion von Nahrungsmitteln

URBANISATION

Weniger Anbaufläche pro Kopf erfordert höhere Erträge pro Hektar

BEGRENZTHEIT NATÜRLICHER RESSOURCEN

Phosphor ist essentiell für die globale Ernährung. Schlechtere Erzqualitäten erfordern neue Lösungen

ERNEUERBARE ENERGIEN

Biomasse als Energieträger braucht geschlossene Nährstoffkreisläufe und Bodenschutz

Leitgrundsätze

- ✓ Einen Beitrag zu leisten, dass die noch verfügbaren Phosphatreserven geschont werden und Phosphor nicht in Gewässer eingetragen wird.
- ✓ Einen Beitrag zu leisten, dass Mineralstoffe und Metalle nicht so verdünnt werden, dass sie in Zukunft weder lokalisiert, noch zurückgewonnen werden können (z.B. Phosphor in Baustoffen).
- ✓ **Die Bedürfnisse der gegenwärtigen Bevölkerung zu befriedigen ohne zukünftige Generationen daran zu hindern, ihre eigenen Bedürfnisse zu befriedigen.*)** Für die Herstellung von Düngern verstehen wir darunter: keine Anreicherung von Schadstoffen im Boden, auch wenn keine unmittelbare Gefährdung von ihnen ausgeht.

*) Definition von Nachhaltigkeit nach dem Brundtland-Report.

Phosphatströme in Böden in EU28 Mitgliedstaaten

P_2O_5 Eintrag in Europäische Böden:

- | | |
|------------------|------------------------|
| 1. Stallabfälle | 5-5.5 Millionen Tonnen |
| 2. Rohphosphat | 2.5-3 Millionen Tonnen |
| 3. Klärschlamm*) | 0.3 Millionen Tonnen |

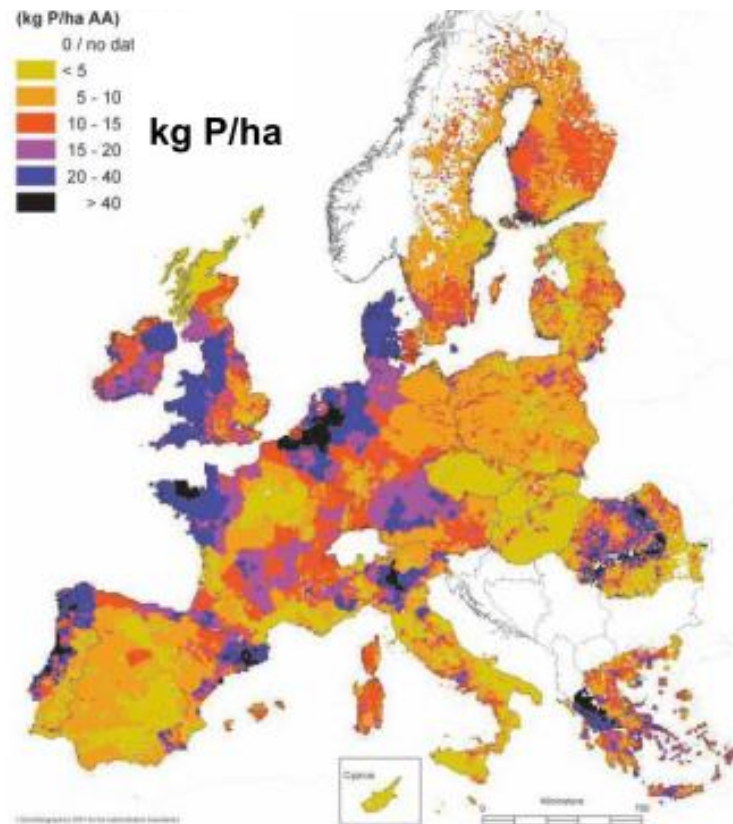
*) Nur der landwirtschaftliche genutzte Anteil

Vorherrschendes Phosphatrecycling in Europa -

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

Stallabfälle – Dünger oder Umweltproblem

Das Paradoxon: gerade die Bundesländer mit der höchsten Tierdichte wollen auch noch den Klärschlamm direkt ausbringen



- 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

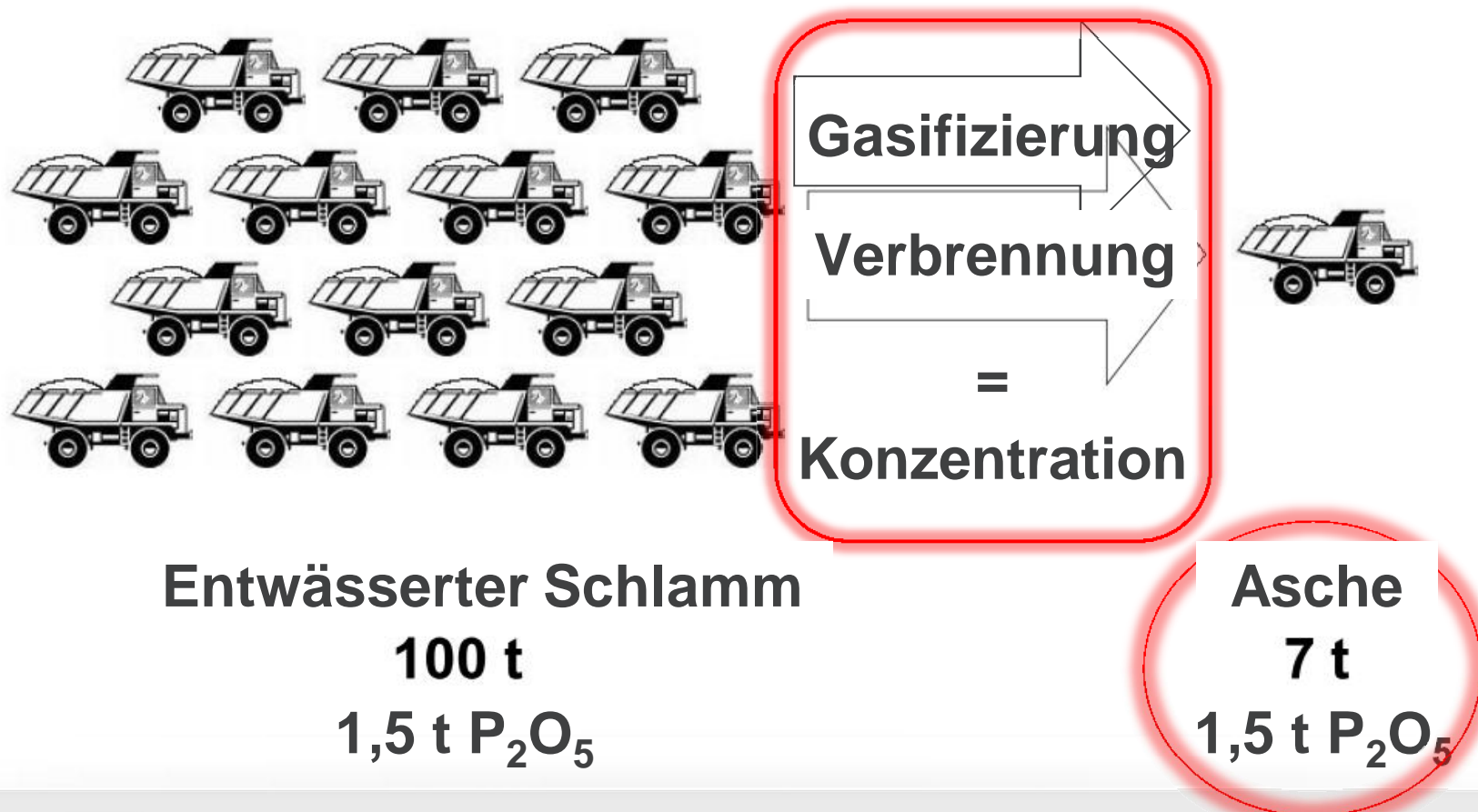
Ihr Traumstrand könnte so aussehen!



Algenplage in der Bretagne

Schlüssel gegen Überdüngung ist P-Konzentration!

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



Verfahren

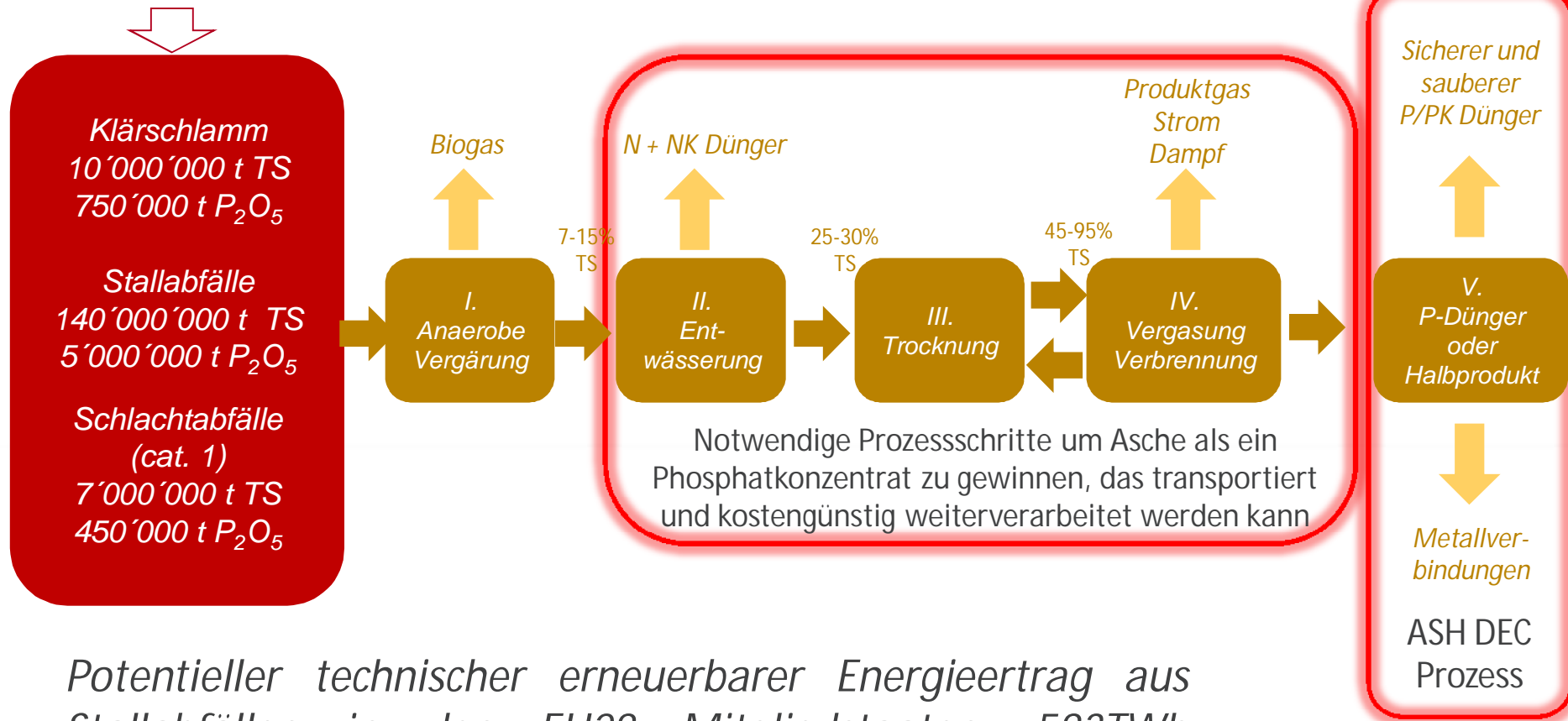
Ergebnisse

Referenzen



Verfahren zur Energie- und Nährstoffrückgewinnung

Relevante sekundäre P-Flüsse in den EU28



Potentieller technischer erneuerbarer Energieertrag aus Stallabfällen in den EU28 Mitgliedstaaten: 583TWh (2'100'000TJ) >3% des Gesamtenergieverbrauchs

Trocknung im geschlossenen Dampfkreislauf



Hedensbyn Bioenergy Combine



FACTS Hedensbyn bioenergy combine

ONLINE	1996
BIOENERGY COMBINE	98 MW boiler 35 MW steam turbine 24 tons/h bio-pellets 62 MW district heating

**Entwicklungsprojekt DEBUGGER:
Schlamm- /Gületrockner mit
<400 kWh /t H₂O Energieeinsatz**

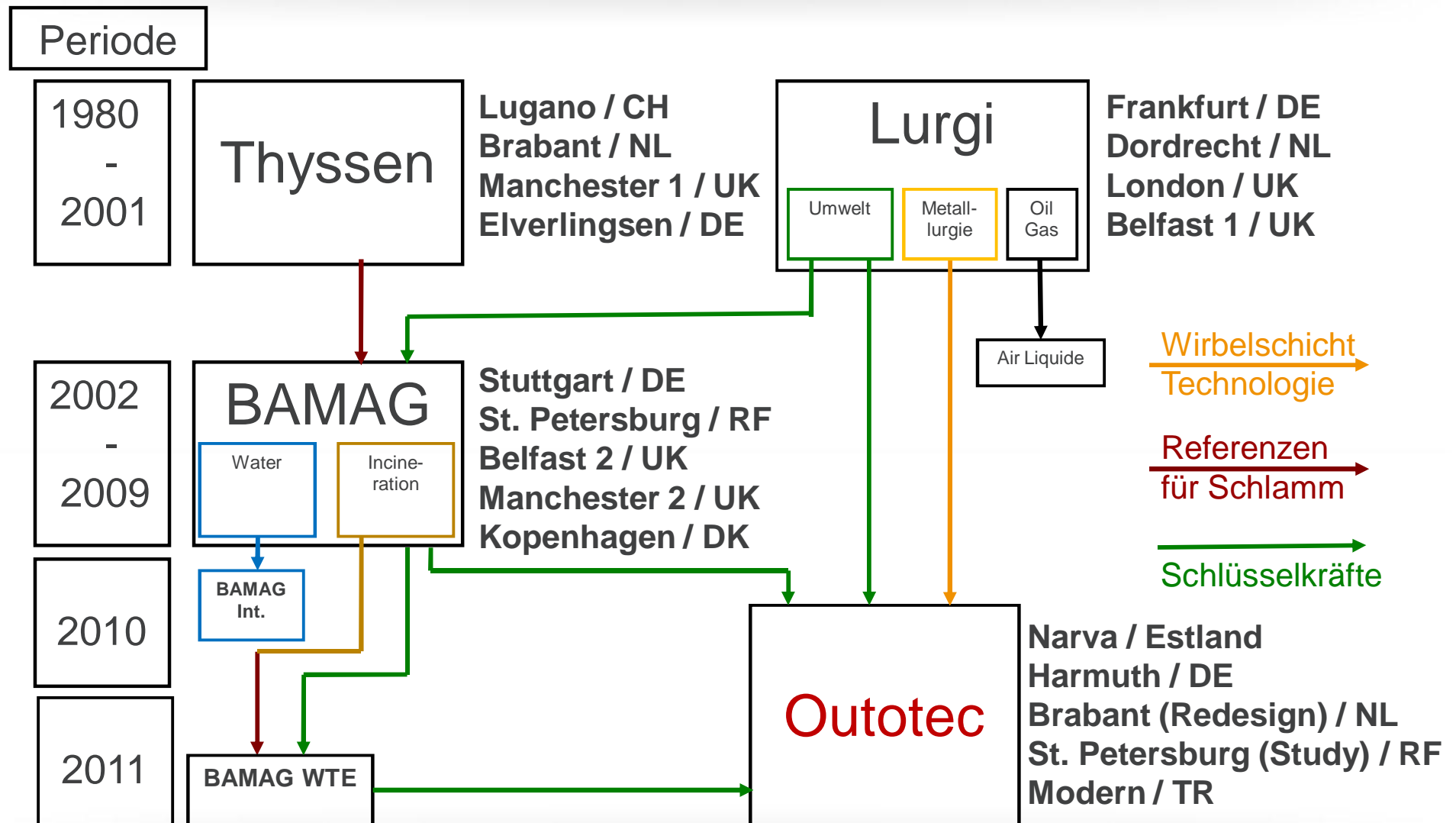
Storuman Bioenergy Combine



FACTS Storuman bioenergy combine

ONLINE	2008
BIOENERGY COMBINE	32 MW boiler 8 MW steam turbine 16 tons/h bio-pellets 14 MW district heating

Hintergrund der Schlammverbrennung bei Outotec



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.



Entwässerte Schweinegülle (28% Trockensubstanz)



Heizwert (95% TS) 16 MJ/kg
140 Mill. Tonnen = können technisch
2100 PJ / 50 Mtoe Energie generieren
>3% des EU28 Energiekonsums

Rindergülle Verbrennung – Anlage Hereford (Tx)

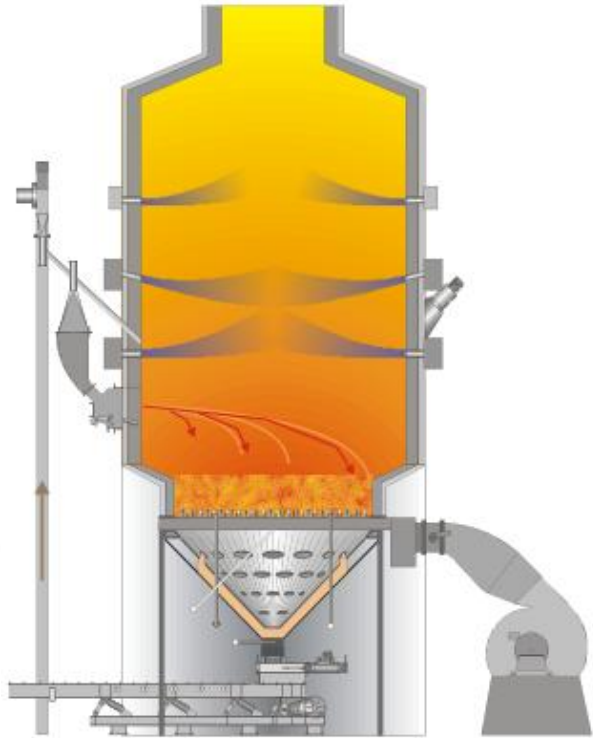


Figure 1 Typical EPI Fluidized Bed Staged Gasifier



Die Multi-Brennstoff Outotec Energy Product Anlage ist für die Verwertung von 420.000 Jahrestonnen Rindergülle als Energieträger für die Bioethanol Erzeugung ausgelegt.

Tierische Nebenprodukte - Energie+ Nährstoffquelle

- In EU28 Schlachthöfen fallen jährlich mehr als 20 Millionen Tonnen tierische Nebenprodukte an.
- Rund 7 Millionen Tonnen der Kat. 1 müssen als potentiell BSE verseuchtes Material verbrannt werden
- Ein Abfallstrom mit 15-31 MJ/kg Heizwert¹⁾ und 30-32% P_2O_5 in der Asche, nahezu frei von Stör- und Schadstoffen²⁾

= Die beste ENERGIE & NÄHRSTOFF Quelle, deren Nährstoffe zurzeit überhaupt nicht genutzt werden

¹⁾ Vandecasteele C. et al., 2011

²⁾ Kley G., 2004

Schlachtabfallverbrennung, Anlage High River (AB)



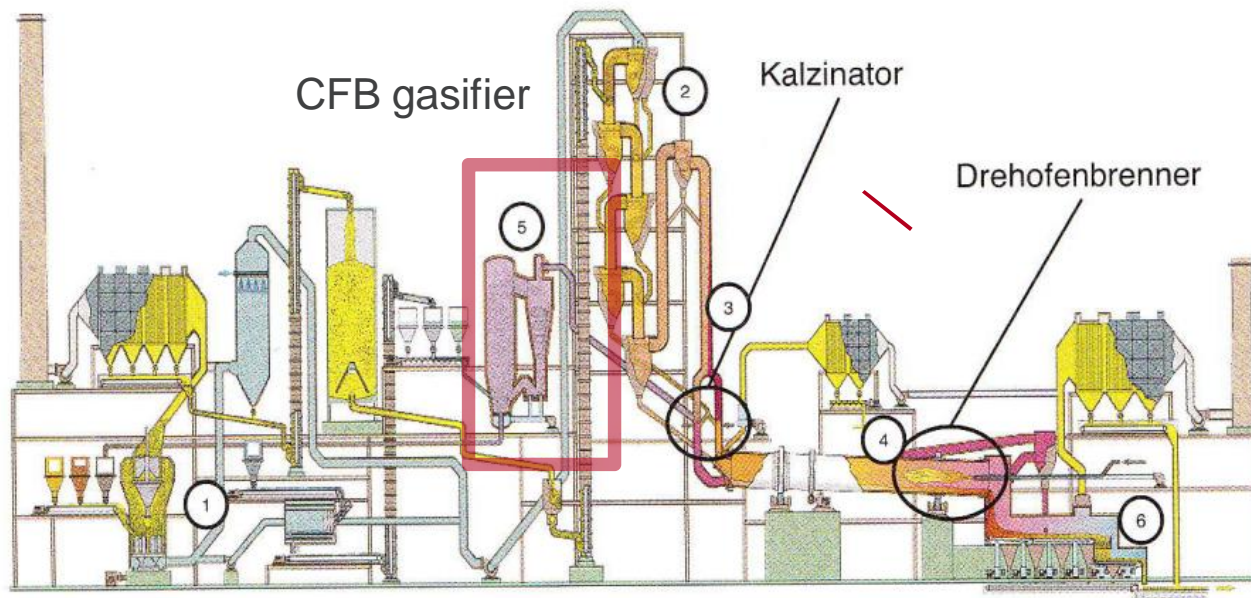
Cargill Meat
Solutions, High
River, Alberta,
Canada

Verbrennung von 200'000 Jahrestonnen Schlachtabfälle,
Erzeugung von 400°C, 45 bar überhitztem Dampf

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



Asche von Biomasse vs. Rohphosphatkonzentrat

Substance	Khouribga rock MA	D ¹⁾ Animal by-products	NL ²⁾ Poultry manure	NL Pig manure 1	NL Pig manure 2	NL WWTP Sludge
P₂O₅ %	32.97	32.50	22.71	23.60	22.00	21.30
CaO %	51.34	44.10	37.19	17.90	16.80	15.70
SiO ₂ %	2.35	1.80	3.19		10.90	21.60
Al ₂ O ₃ %	0.40	1.10	0.79			
Fe ₂ O ₃ %	0.20	1.00	1.05			
MgO %	0.30	3.00	6.67			
Na ₂ O %	0.80	7.90	3.59			
K ₂ O %	0.10	2.90	17.17	6.80		
SO ₃ %	1.70	4.30	6.71	6.10	11.70	5.00
Cd mg/kg P ₂ O ₅	51.60	0.92	21.09	10.17	12.72	13.76
Pb mg/kg P ₂ O ₅	9.10	26.77	475.56	33.89	36.36	943.67
Zn mg/kg P ₂ O ₅	700.00	1'415.38	12'091.59	31'355.93	25'000.00	10'239.43

Asche ist geeignet als Ersatz für Rohphosphat in konventionellen BAT Düngemittelprozessen

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

Asche von Biomasse vs. Rohphosphatkonzentrat

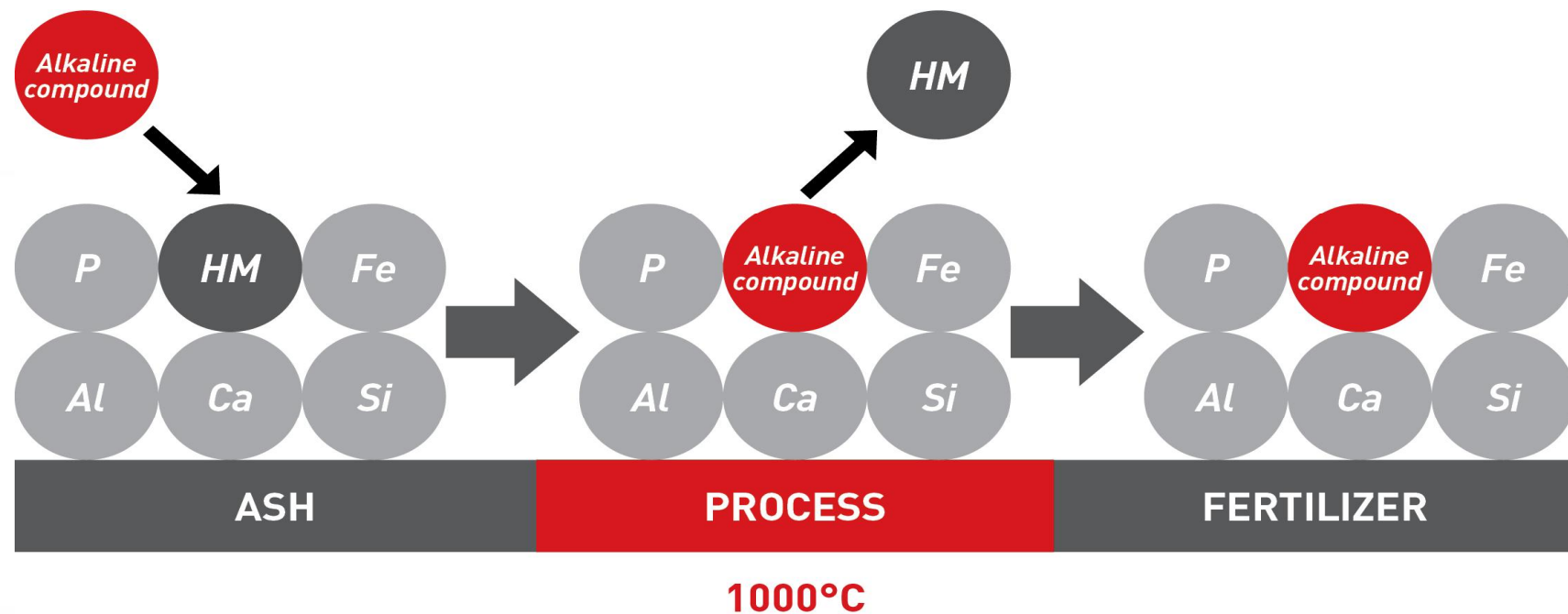
Substance	Khouribga rock MA	D ¹⁾ Animal by-products	NL ²⁾ Poultry manure	NL Pig manure 1	NL Pig manure 2	NL WWTP Sludge
P₂O₅ %	32.97	32.50	22.71	23.60	22.00	21.30
CaO %	51.34	44.10	37.19	17.90	16.80	15.70
SiO ₂ %	2.35	1.80		15.70	10.90	21.60
Al ₂ O ₃ %				1.70	1.00	10.80
Fe ₂ O ₃ %				2.10	11.90	16.30
MgO %				13.10	11.00	2.90
Na ₂ O %				1.60	1.80	1.00
K ₂ O %				6.80	7.70	1.00
SO ₃ %				6.10	11.70	5.00
Cd mg/kg P ₂ O ₅			21.09	10.17	12.72	13.76
Pb mg/kg P ₂ O ₅	9.10	26.77	475.56	33.89	36.36	943.67
Zn mg/kg P ₂ O ₅	700.00	1'415.38	12'091.59	31'355.93	25'000.00	10'239.43

Der ASH DEC Prozess ist dafür ausgelegt, um mit den Stör- und Schadstoffen dieser Aschen fertig zu werden!

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
- ✓ Kapitalkosten rund 20% unter den CAPEX für das klassische (mit MgCl_2) AshDec® Verfahren

Produkt:

- ✓ Glühphosphat (Rhenaniaphosphat) mit langjähriger Tradition (1920 bis 1982)
- ✓ EG-Dünger (als NP-PK-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

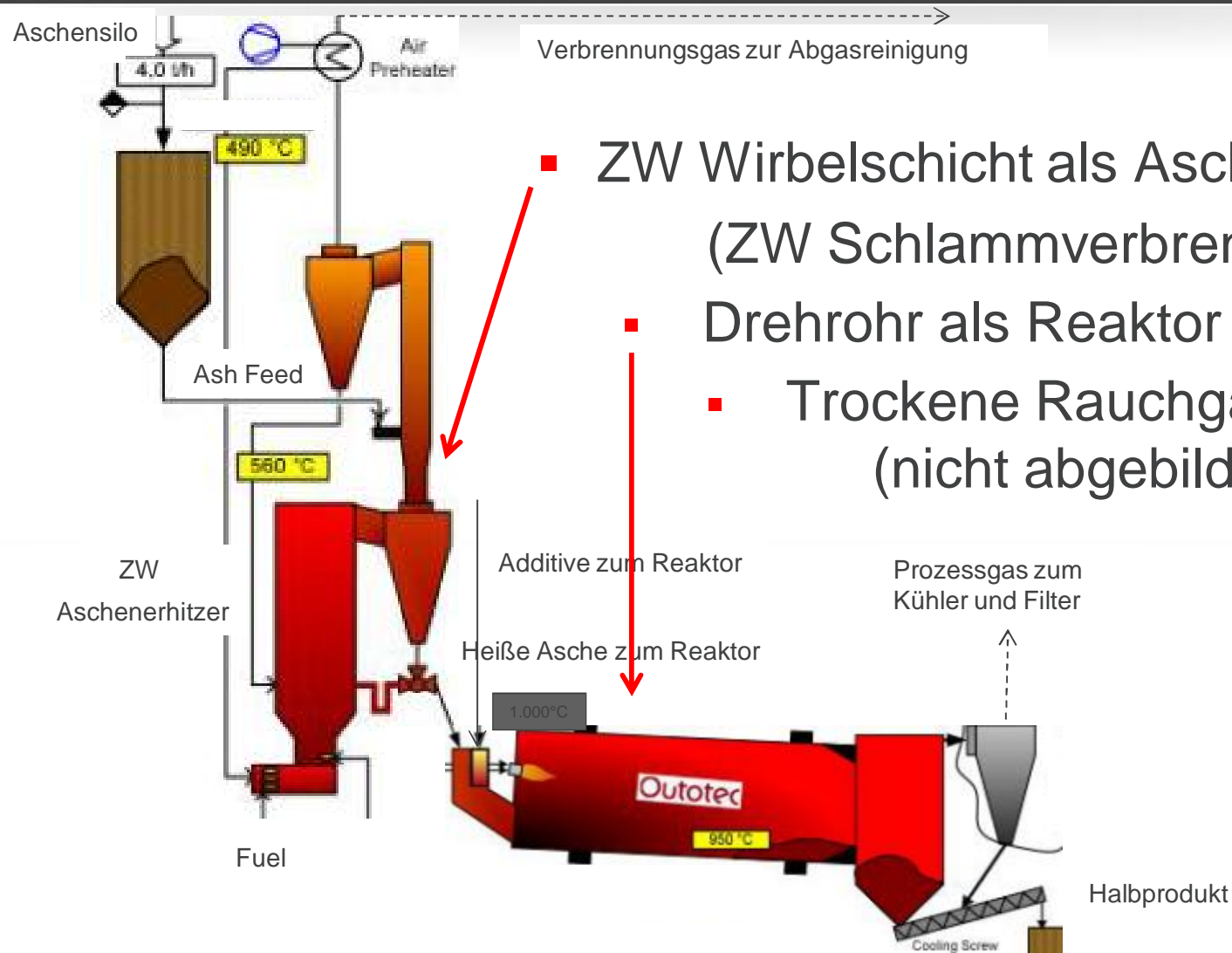
Betrieb einer semi-industriellen Pilotanlage

Düngerproduktion im Industriemaßstab

Kontinuierliche Behandlung von 300 kg/h Klärschlammasche über 2 Jahre. Produktion von NPK Düngern mit Phosphaten aus Klärschlammasche, 12 t/h, LONZA AG, Visp (CH)



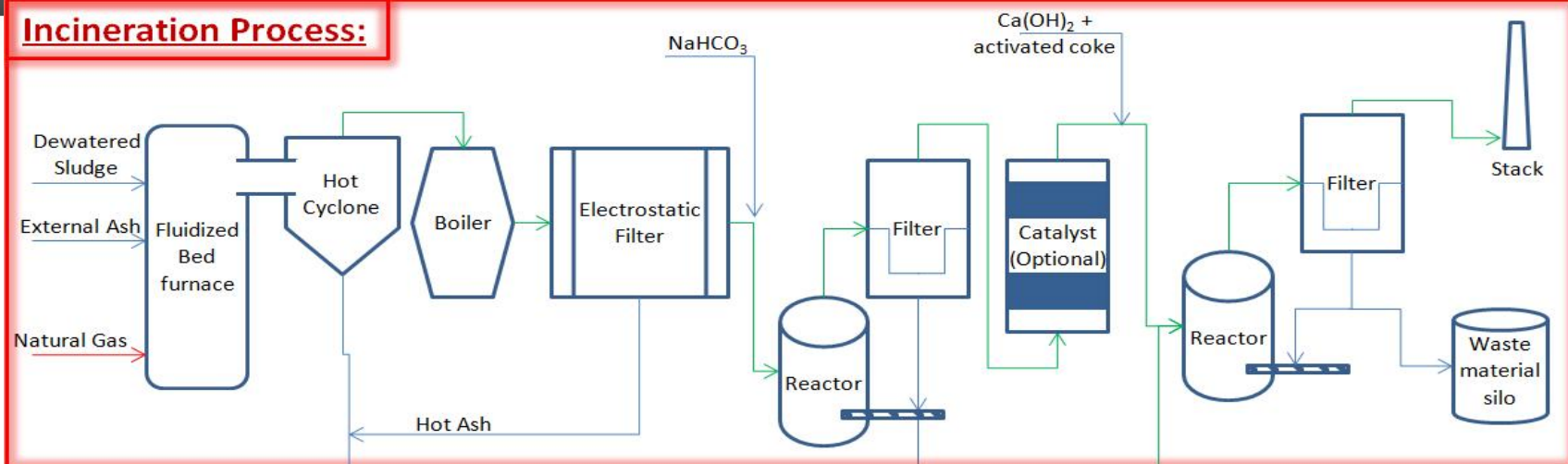
Hauptkomponenten des Verfahrens



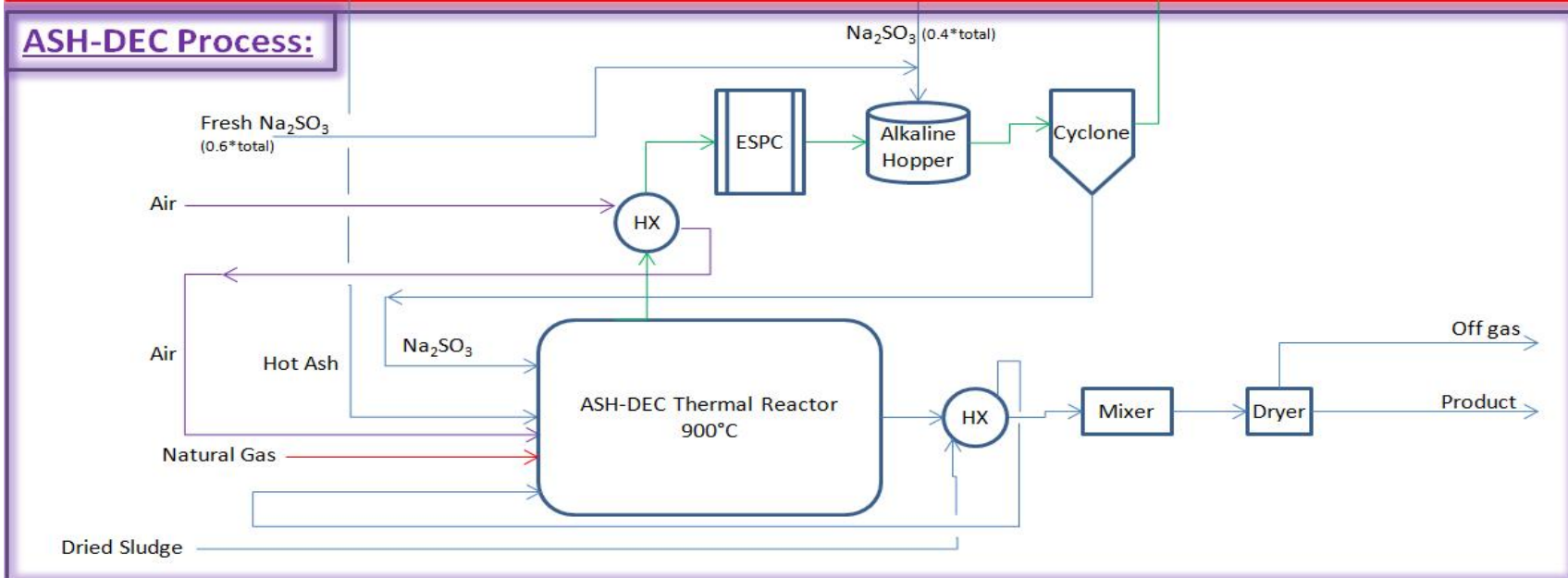
- ZW Wirbelschicht als Aschenerhitzer (ZW Schlammverbrennung)
- Drehrohr als Reaktor
- Trockene Rauchgasreinigung (nicht abgebildet)

Fließbild – Schlammverbrennung + ASH DEC

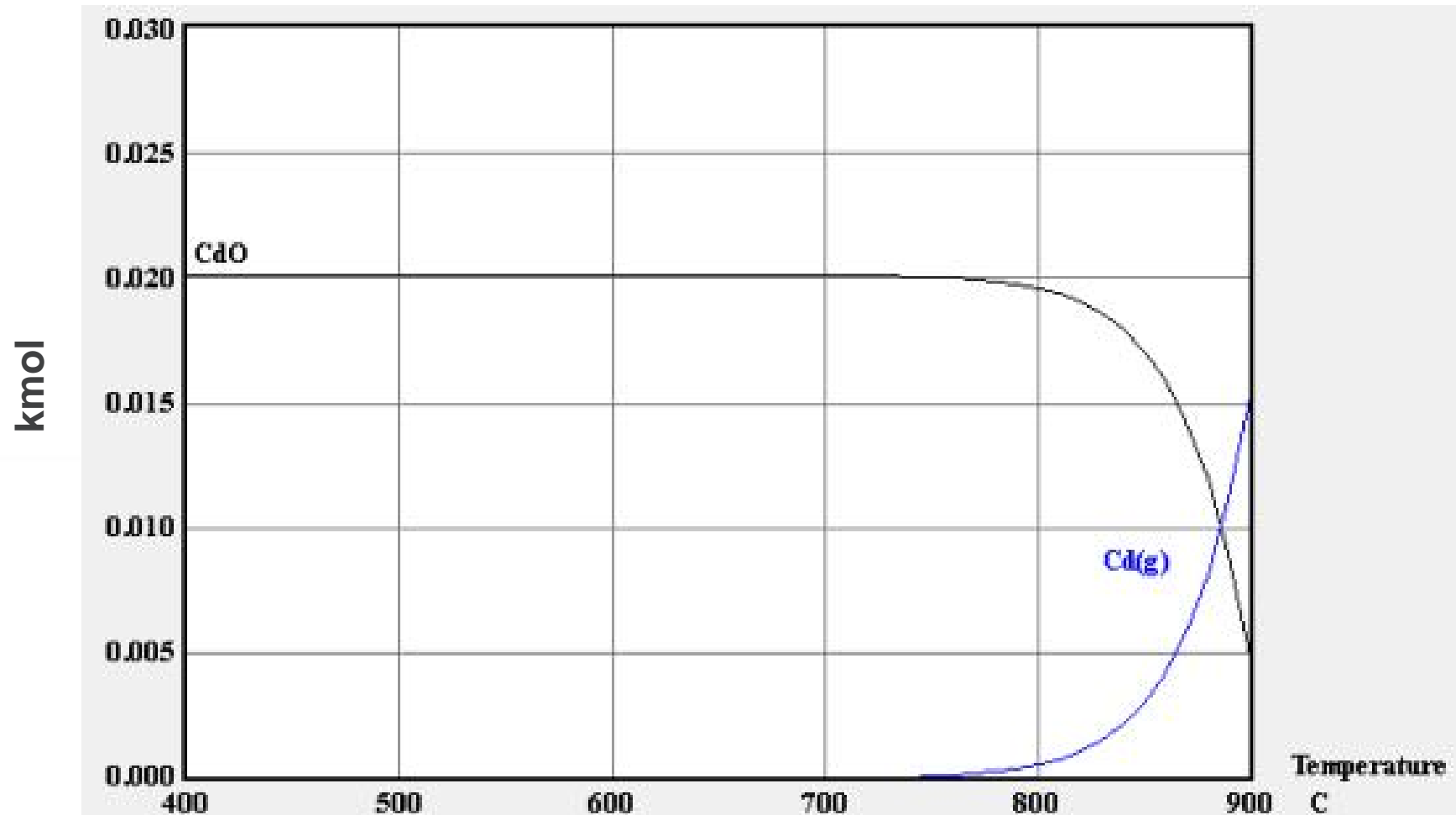
Incineration Process:



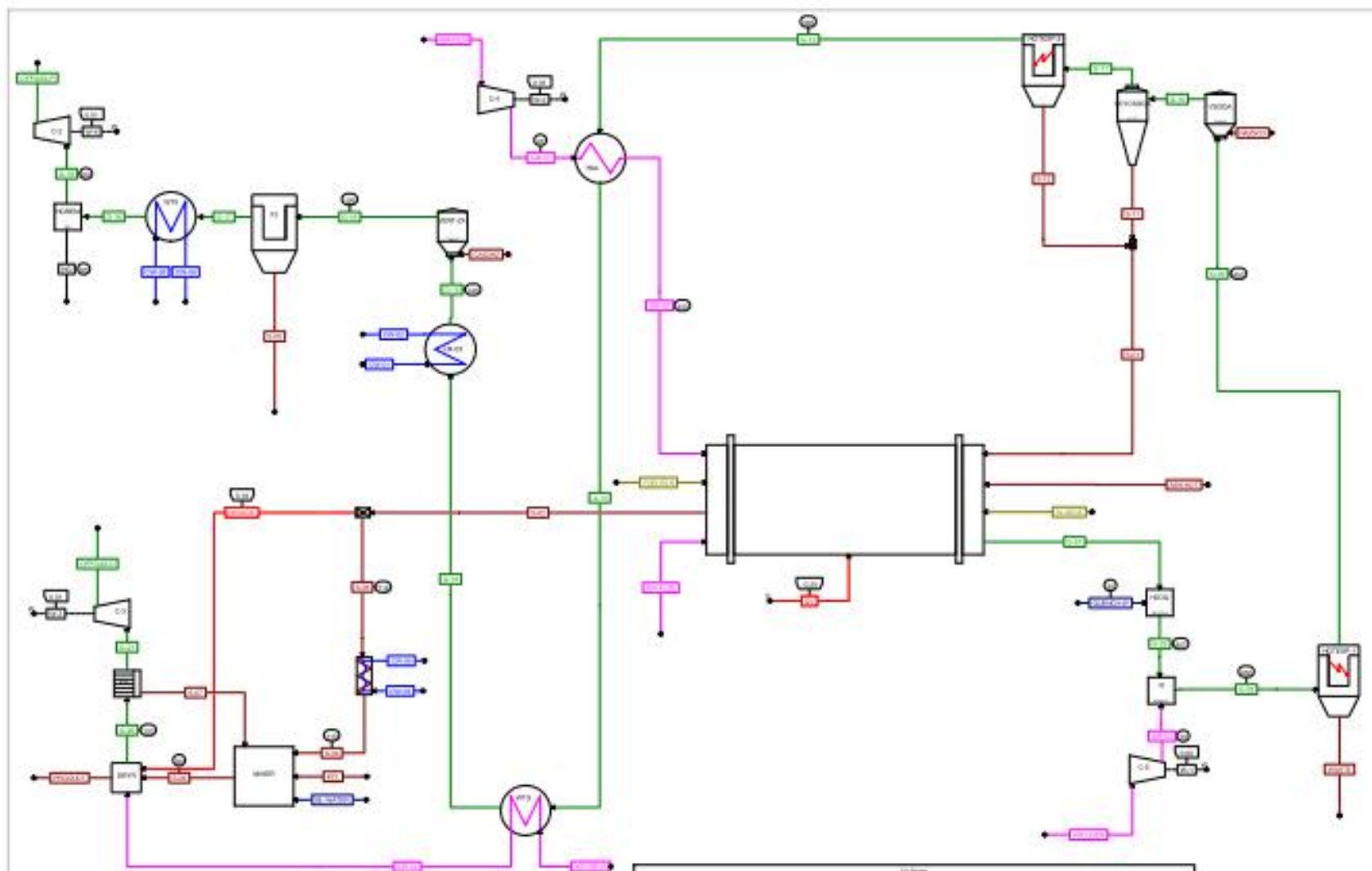
ASH-DEC Process:



HSC Chemistry Simulation der chem. Reaktionen



Aspen Plus Simulation des Verfahrens



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	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

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 ASH DEC Prozess für den vermeintlich hohen Energieverbrauch und die CO₂ Emissionen kritisiert

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

- Ein thermochemisches Verfahren (ASH DEC Prozess)
- Ein nasschemisches Verfahren (sauer behandelte Asche)

Stoffe und Verfahren – Single Superphosphate

1. Phosphatabbau bis zum Single Superphosphat (SSP)

- SSP enthält:
 - 20% P_2O_5
 - Alle Stör- und Schadstoffe des Rohphosphats
 - Wasserlösliche Monocalcium Phosphate als Reaktionsprodukte der sauren Behandlung von Rohphosphat mit konzentrierter H_2SO_4
- Systemgrenzen:
 - Tagbau
 - Aufbereitung zum Rohphosphatkonzentrat
 - Produktion von Schwefelsäure – Gewinnung des Schwefels aus der Entschwefelung von fossilen Brennstoffen
 - Chemische Reaktion und Granulation

Source: Jenssen and Kongshaug, 2003

Stoffe und Verfahren – sauer behandelte Asche

2. Klärschlamm zu sauer (H_2SO_4) behandelter Asche (ASA)

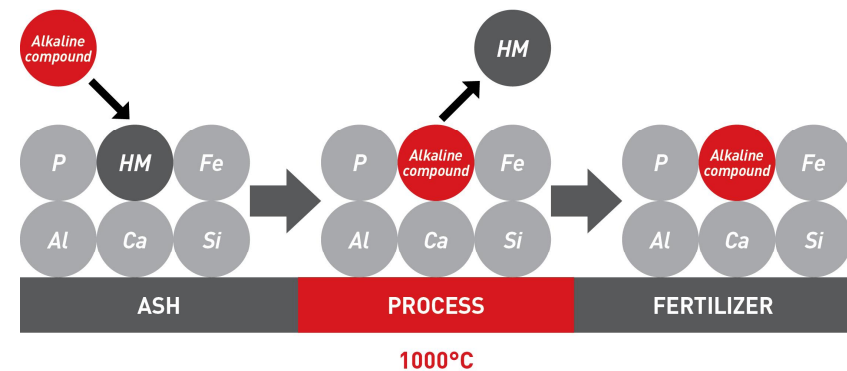
- ASA enthält
 - 11% P_2O_5 (aus 20% P_2O_5 in der Asche)
 - Alle Schadstoffe aus der Asche werden ins Produkt überführt; zusätzlich werden die Schadstoffe löslich und können von Pflanzen aufgenommen werden.
 - Wasserlösliche Monocalcium Phosphate, Al-Phosphate und Fe-Phosphate; wenn der Fe-Gehalt in der Asche hoch ist (bei Fe-Fällung in der Kläranlage) bleibt die Löslichkeit der Produkte eingeschränkt und die Produkte bleiben feucht und klebrig
- Systemgrenzen
 - Monoverbrennung von kommunalem Klärschlamm
 - Produktion von Schwefelsäure – Gewinnung des Schwefels aus der Entschwefelung von fossilen Brennstoffen
 - Chemische Reaktion und Granulation

Source: Petzet, 2012

Stoffe und Verfahren – Glühphosphat (ASH DEC)

3. Klärschlamm zu Glühphosphat

- Glühphosphat enthält
 - 15% P_2O_5 (aus 20% P_2O_5 in der Asche)
 - Ein Teil der Schadstoffe aus der Klärschlammasche nachdem Cd weitgehend, sowie As, Pb und Zn im Verfahren teilweise entfernt werden
 - Ammoniumcitrat lösliche Calcium-Natrium-Phosphate
- Systemgrenzen:
 - Monoschlammverbrennung
 - Thermische Behandlung mit Alkali (Natrium) Additiven; vorzugsweise direkt verbunden mit der Schlammverbrennung
 - Granulation

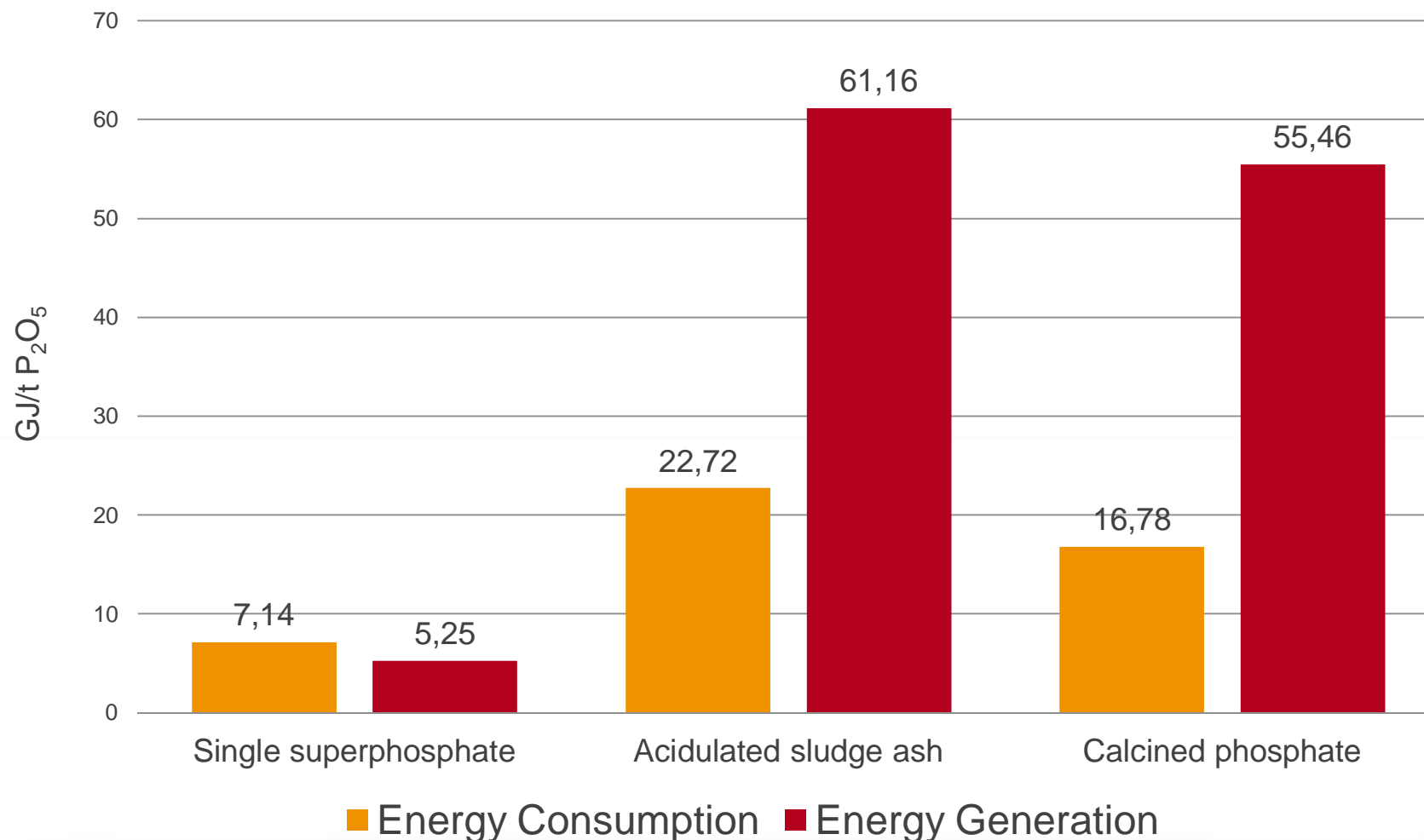


Beispiel für Stoff- und Energieflüsse

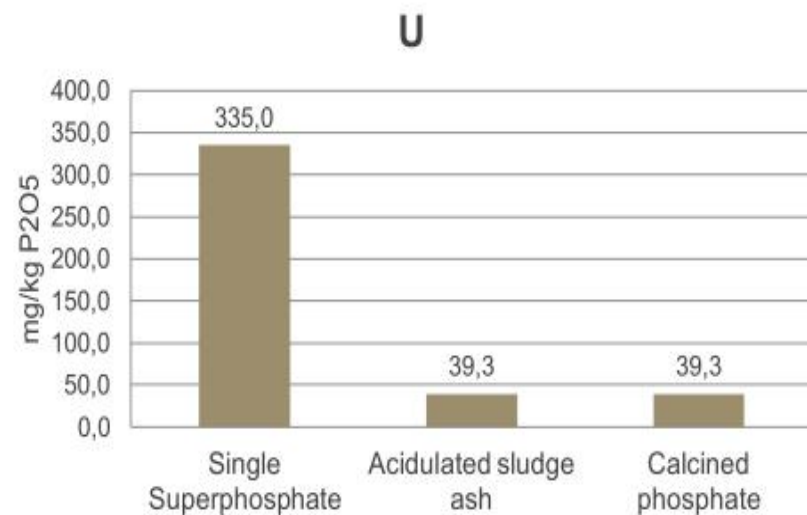
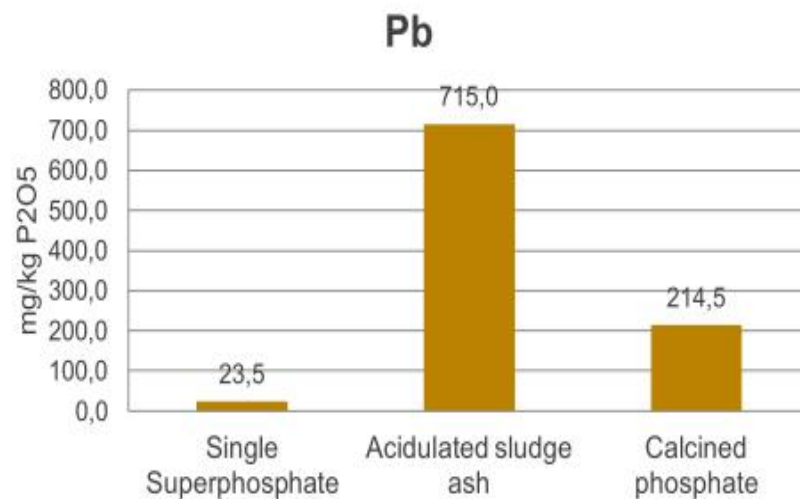
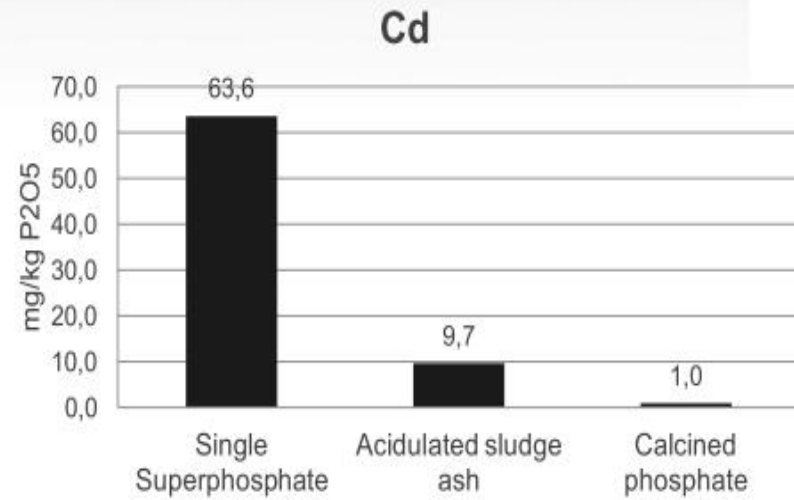
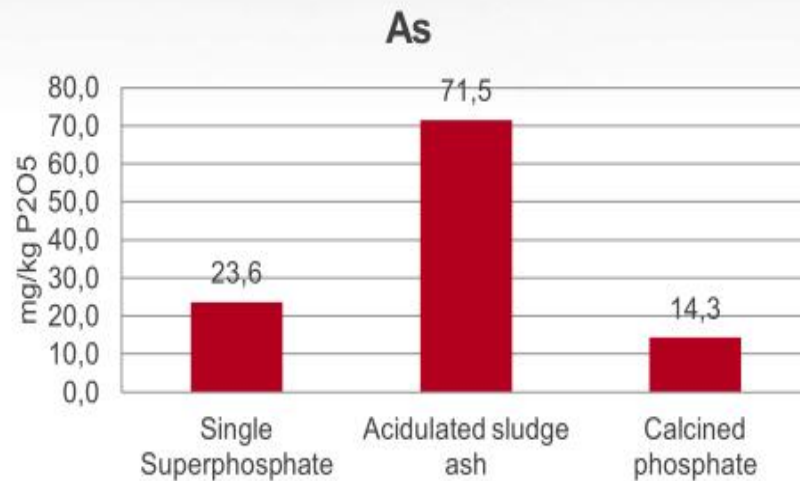
Input Streams	Unit	Reference value
Sewage sludge as delivered, 100% dry matter	t/t P ₂ O ₅	10,28
Sodium hydro-carbonate NaHCO ₃ as sorbent	t/t P ₂ O ₅	0,91
Ammonia NH ₄ OH 25% for NOx abatement	t/t P ₂ O ₅	0,10
Calcium hydrate Ca(OH) ₂ as sorbent	t/t P ₂ O ₅	0,18
Coke (furnace coke) as sorbent	t/t P ₂ O ₅	0,004
Sand as bed material	t/t P ₂ O ₅	0,007
Sodium sulphite Na ₂ SO ₃ as reactant	t/t P ₂ O ₅	1,18
Dry sludge (waste from third parties) as reducing agent	t/t P ₂ O ₅	0,65
Water as boiler feed and cooling water	t/t P ₂ O ₅	4,58
Natural gas as fuel	t/t P ₂ O ₅	0,16
Natural gas as fuel	GJ/t P ₂ O ₅	7,17
Electricity consumed (>85% from own generation)	GJ/t P ₂ O ₅	9,75
Output Streams	Unit	Reference value
Calcined fertiliser	t/t P ₂ O ₅	6,70
Waste	t/t P ₂ O ₅	0,12
Energy		
Electricity - energy delivered	GJ/t P ₂ O ₅	8,63
Steam/heat - energy delivered	GJ/t P ₂ O ₅	43,80
Flue gas		
CO ₂ (>75% from organic part of sewage sludge)	t/t P ₂ O ₅	10,13
CO (max. amount)	t/t P ₂ O ₅	0,003
NOx (max. amount)	t/t P ₂ O ₅	0,004

Energiebilanz im Vergleich

Cumulated energy balance

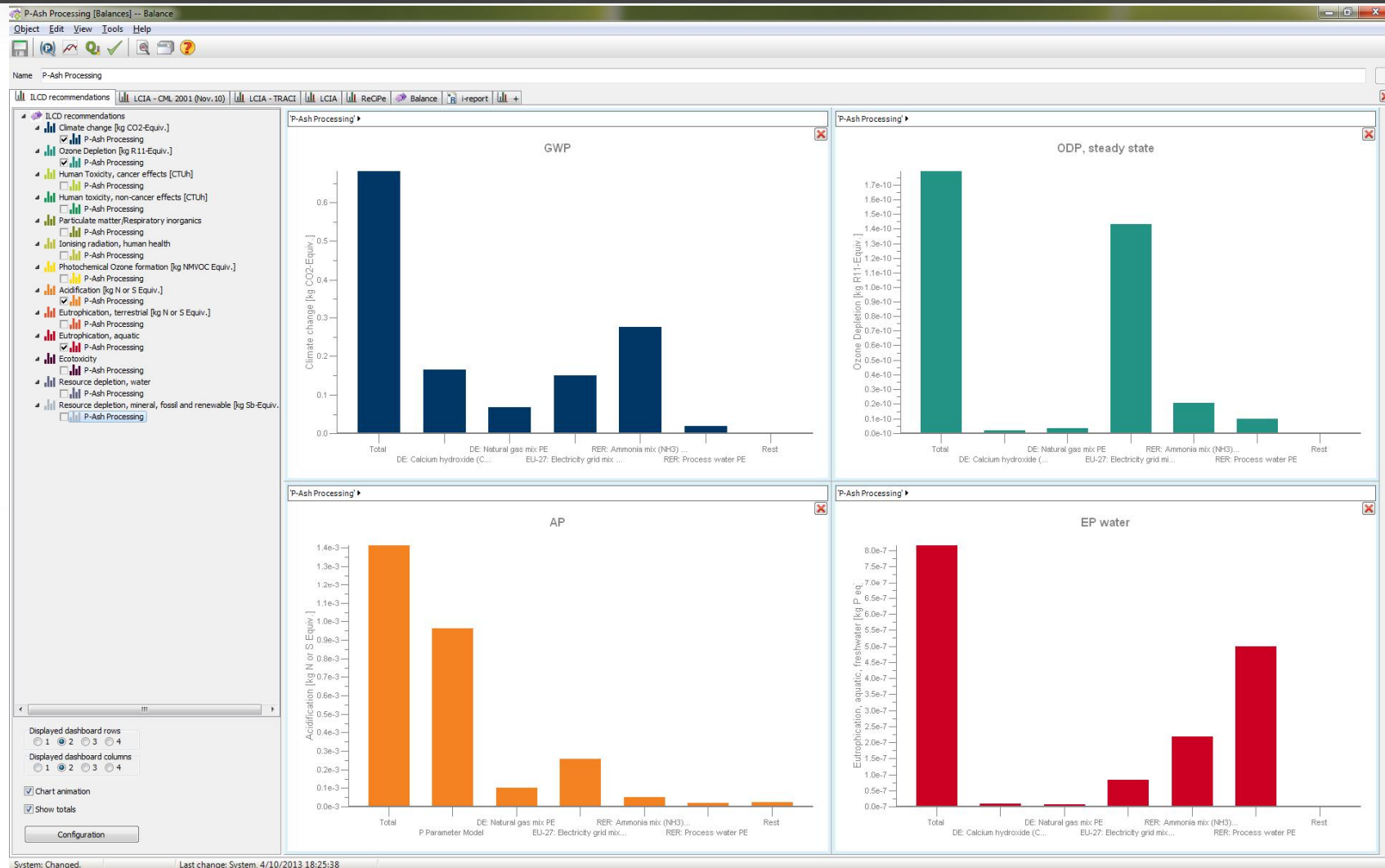


Schadstoffkonzentrationen im Vergleich



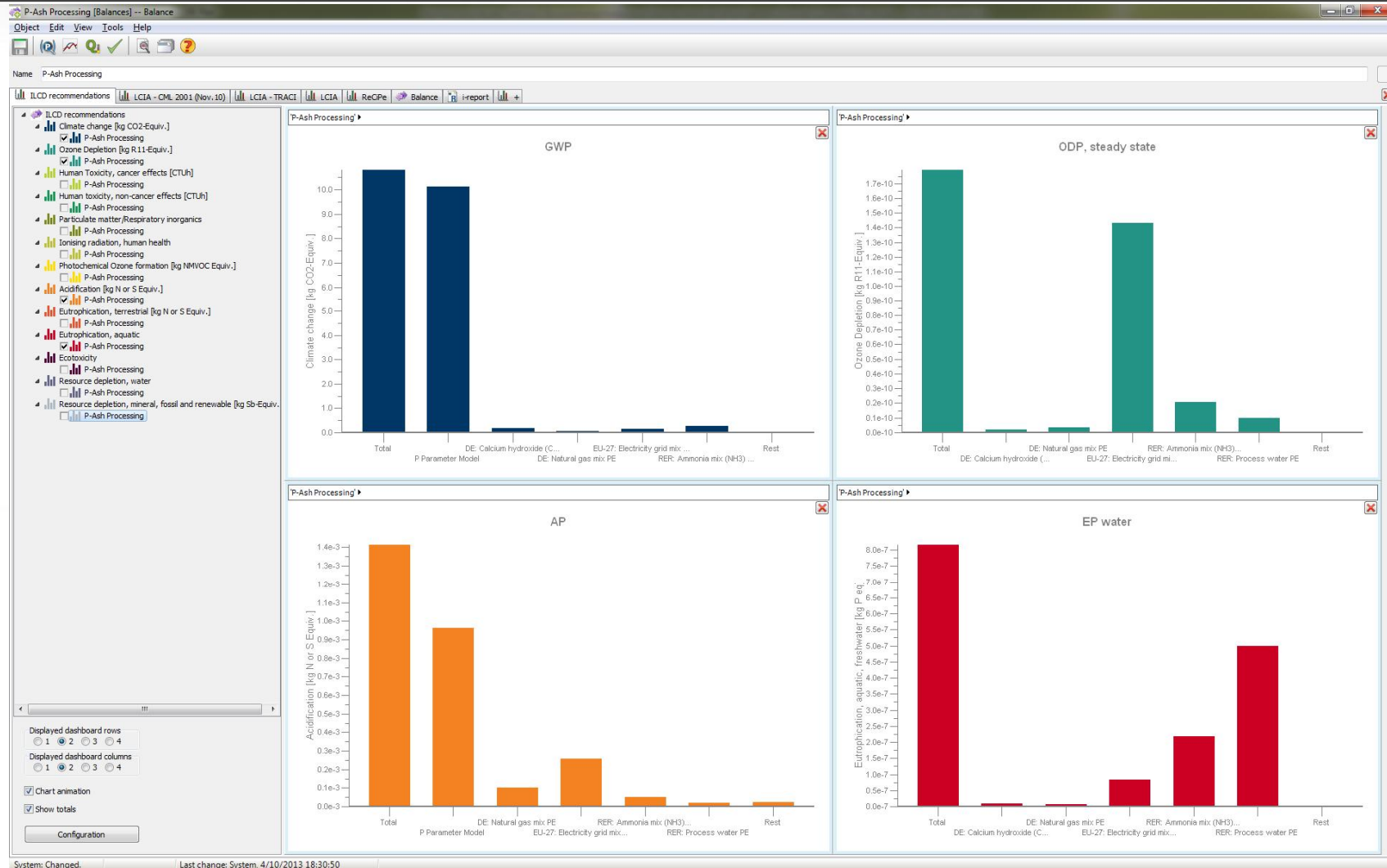
Versuchsweiser ASH DEC Fußabdruck in GaBi

CO₂ aus organischen, erneuerbaren Brennstoffen nicht berücksichtigt



Versuchsweiser ASH DEC Fußabdruck in GaBi

CO₂ aus organischen, erneuerbaren Brennstoffen als Emission bewertet



Mängel der Datenbank

- Gleiche Bewertung von fossilem CO₂ und CO₂ aus dem Klärschlamm
 - Der größte Teil des Energieverbrauchs wird aus der Schlammverbrennung gedeckt
- Gleiche Bewertung von gezielt hergestellten Stoffen und Nebenprodukten
 - Ein relevanter Teil der Additive fällt als Nebenprodukt von Prozessen mit anderen Zielprodukten an
- Eine weitere Entwicklung der Datenbank ist erforderlich, um den realen Umweltfußabdruck zu ermitteln

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 der Schwefel und der Schlamm werden in BAT Verbrennungsanlagen verbrannt).
 - Recycling 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 ergibt nicht den wirklichen Umweltfußabdruck – eine bessere Differenzierung der Hintergrunddaten ist erforderlich
- Der thermochemische Prozess ist reif für den industriellen Einsatz.
- Negative Umweltfolgen sind nicht zu befürchten.

A photograph of a large body of water, likely a lake or reservoir, heavily covered in a thick layer of green algae. Several people are visible in the water, some swimming and others standing. A line of white buoys stretches across the water, forming a boundary. The word "Danke!" is written in large yellow letters in the upper center of the image.

Danke!

ludwig.hermann@outotec.com

markus.reuter@outotec.com

www.outotec.com

Source: The Guardian