

03.05.2023 – Statusseminar RePhoR

 Rhenania

MODIFIZIERTES RHENANIA PHOSPHAT AUS KLÄRSCHLAMMASCHE FÜR BAYERN

Christian Adam und Hannes Herzel

Schwerpunkte im Projekt



Errichtung/Betrieb einer großtechnischen Demonstrationsanlage

- AshDec®: thermochemischer Prozess zur Behandlung von Klärschlammmasche
- Inbetriebnahme Mitte 2024 mit 15.000t/a

Qualität der P-Rezyklate

- Chemisch-/mineralogische Untersuchungen
- Gefäß- und Feldversuche zu Düngewirkung / Pflanzengesundheit (P, Silikate, Spurenstoffe)

Evaluierung und Lebenszyklusanalyse

- Ökobilanzierung
- Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

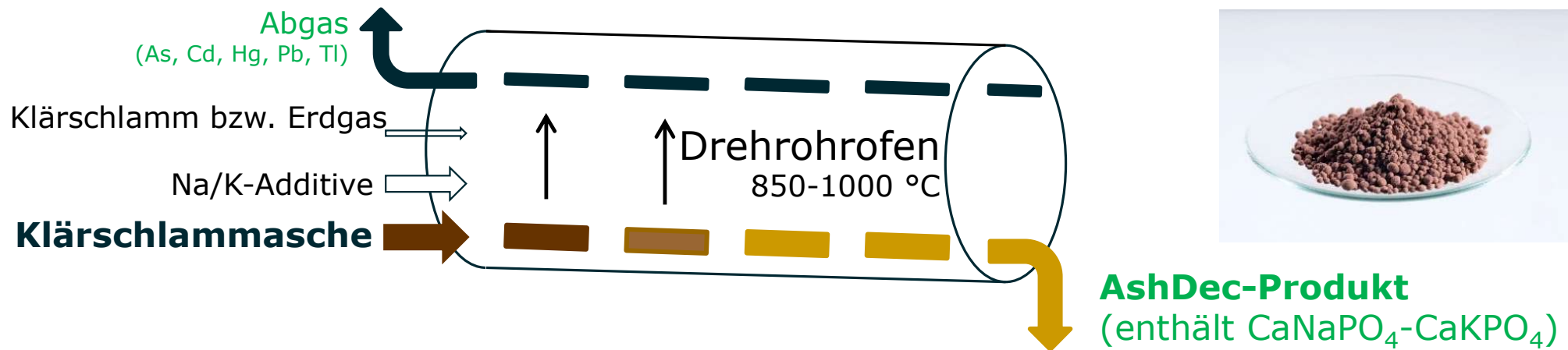


Übertragbarkeit auf weitere Regionen

- Akquise Aschen deutscher und europäischer Verbrennungsanlagen
- Untersuchungen an hoch SM-belasteten KSA
- Auslegung großtechn. Anlagen und Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

AshDec[®] - Verfahren (adaptiert von Rhenania-Verfahren)

- Thermochemische Behandlung im Drehrohrofen zwischen 850-1000 °C
- **Asche** + **Na/K-Additive** (e.g., Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4) + reduzierende Bedingungen
 - Verdampfung einiger Metalle (As, Cd, Hg, Pb, Tl)
 - P-Phasenumwandlung zu **CaNaPO_4 - CaKPO_4** (P_{NAC} 90-100%)

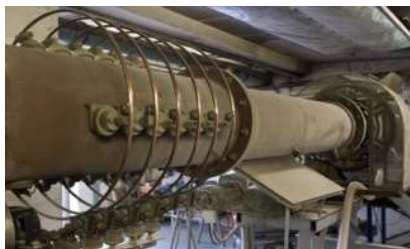


AshDec®-Produktionskampagne Nov. 2020

Material für agrarwiss. Untersuchungen

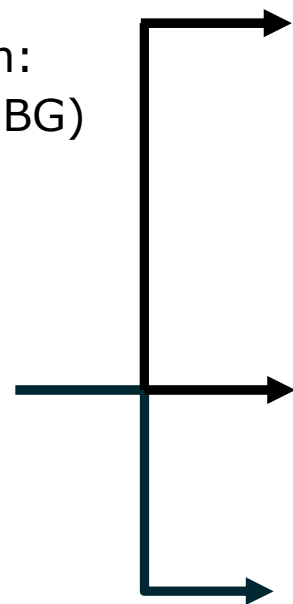


- Produktion ~ **2 t AshDec®-Produkte**
- Variation Temperatur/Atmosphäre (red./ox.)
 - max. 98% P_{NAC}-Löslichkeit (950°C)
 - SM-Entfernung unter red. Bedingungen: Pb~65%, Cd~80%, As~50%, (Hg, Tl<BG) (keine Entfernung von Cr, Cu, Ni)



→ **Mahlung / Homogenisierung**

1,1 t AshDec®-Produkt
(reduzierende Atmosphäre, 950°C)



1,1 t



LfL

Feldversuche

- Lichtenau
- Landsberg (Lech)
- Viehhausen

Gefäßversuche

40 kg



1 kg



Feldversuche 2021-2023 im ökologischen Landbau

Einmal Düngung für 3 Jahre Versuchsserien

1. Serie 2021-2023:

Mais: keine Unterschiede im TM-Endertrag, aber
signifikante Unterschiede beim P-Gehalt und P-Entzug

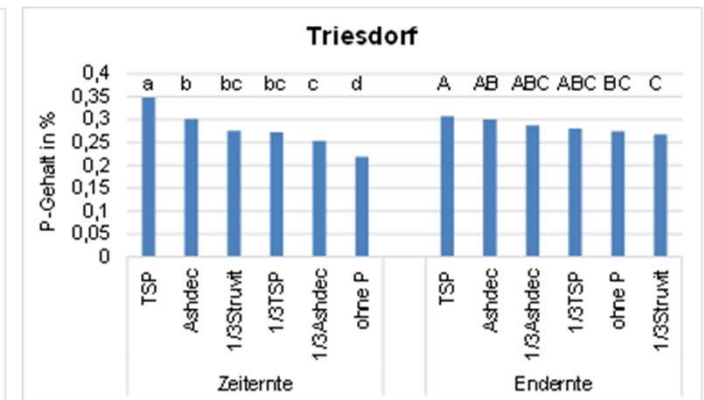
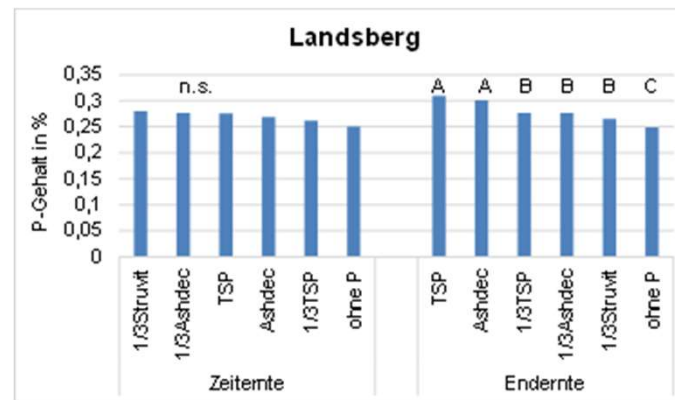
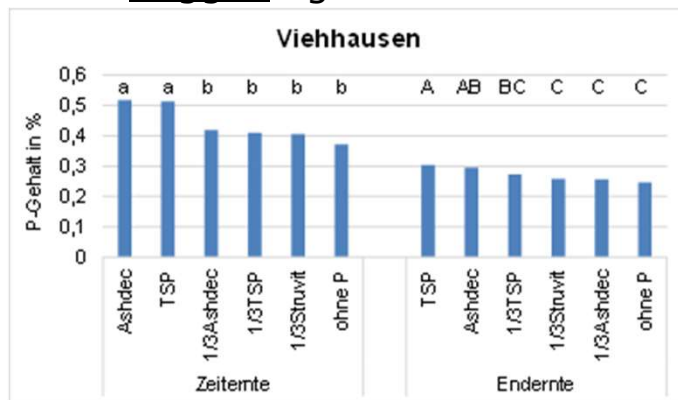
Roggen: geerntet und in Auswertung

Klee gras: gesät

2. Serie 2022-2024:

Mais: geerntet und in Auswertung

Roggen: gesät



P-Gehalte in den Ernten vom Mais 2021 (1.Serie)

Gefäßversuche: Experimenteller Aufbau

P-Düngervarianten

- AshDec-Produkt, Klärschlammmasche und Struvit
- Kontrollen: TSP, RP, Null P

P-Düngestufen/P-Level

- (0 g), 0,2 g und 0,4 g Dünger P/Gefäß

Versuchspflanzen

- 2021: Sommerweizen
- 2022: Mais

4 Versuchsböden

		<i>pH</i>	$P_{CAL}^{3)}$	<i>Boden-Bezeichnung</i>
RTS ¹⁾	Eifel	6,6	1,5	sandig
Bellersen ²⁾	NRW	4,8	1,7	sauer schluffig
Lichtenau	Bayern	6,5	1,4	lehmig
Viehhausen ²⁾	Bayern	6,7	4,8	neutral schluffig

¹⁾ RTS=Rasentragschicht; ²⁾ Nur 2021; ³⁾ mg/100g



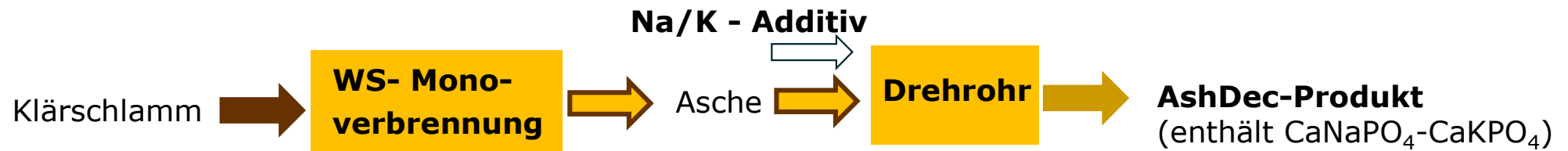
Indikatoren für die Düngewirksamkeit:

1. Pflanzenverfügbares P im Boden (CAL-P) nach Düngung
2. Biomasse
3. P-Aufnahme der Pflanzen

Verfahrensvarianten in R-Rhenania



Verfahren A mit nachgeschaltetem Drehrohrofen



Verfahren B direkt in der Rostfeuerung



**Versuchskampagne
Mai 2022**

Verfahren B

Versuchskampagne Mai 2022

sePura.
Wir machen was draus.
Intelligente Lösungen für Industrie und Landwirtschaft.



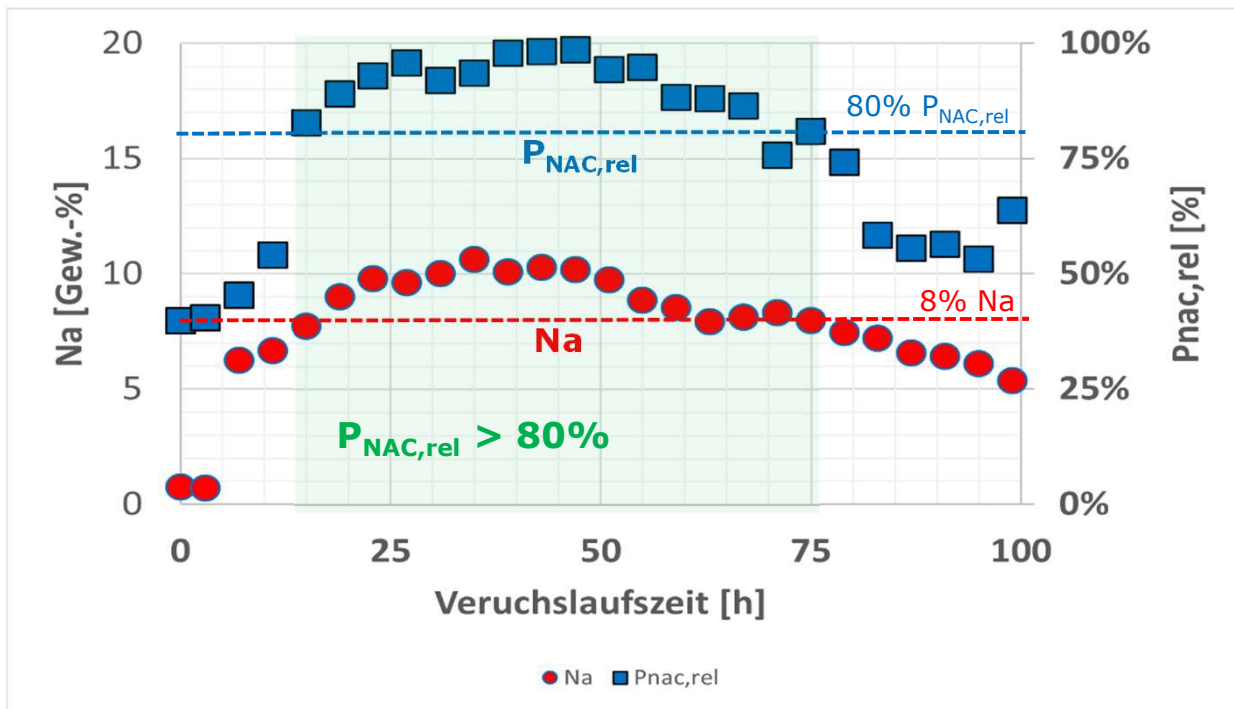
- Auf einer Linie der Verbrennungsanlage (im laufenden Betrieb der Rostfeuerung)
- Mischen Klärschlamm und Na_2CO_3 vor der Verbrennung
- Verweilzeit auf 20 min erhöht (Drehzahl des Rosts reduziert)
- Reduzierende Fahrweise des Ofens
- Variation: Na_2CO_3 -Dosierung

- Dauer: 4 Tage (>100 h)
- Probennahme: alle 4 Stunden → 26 Proben von Eintrag und Austrag (Produkt)
- Eintrag: ~3,0 t/h TS Klärschlamm → ~300 t TS Klärschlamm
- Austrag: ~1,0 t/h Produkt → ~100 t Produkt



Versuchskampagne Mai 2022

Ergebnisse Produkt: P-Löslichkeit



- $P_{NAC,rel}$ erhöht durch Dosierung von Na_2CO_3
- Von 40% auf 100%
- Plausibler Verlauf:
 - Na > 10 % korreliert mit $P_{NAC,rel} > 95\%$
 - Na > 8 % korreliert mit $P_{NAC,rel} > 80\%$

$P_{NAC,rel}$: Indikator für die Pflanzenverfügbarkeit
(Löslichkeit in Neutralammoniumcitrate-Lösung bei 65°C/1h)

Vergleich der Ascheprodukte Verfahren A und B

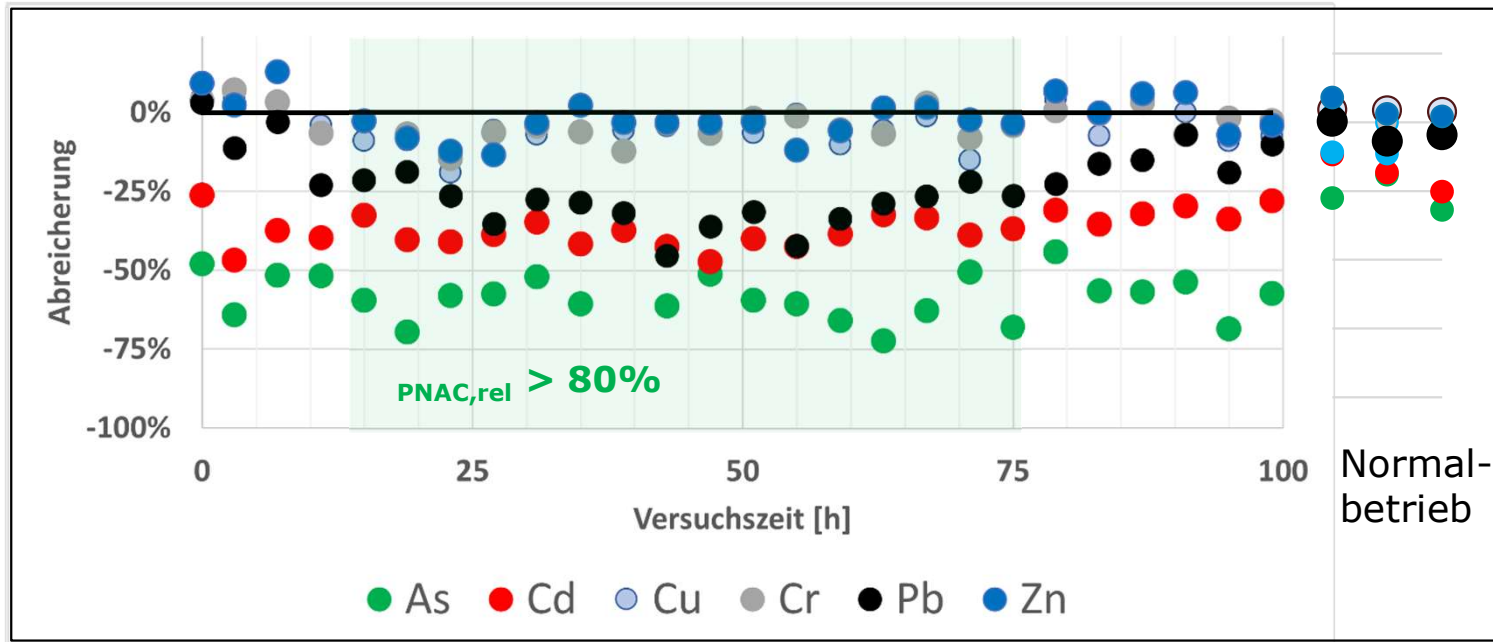


Probedatum		P _{NAC,rel}	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Si
Verfahren			[Gew.-%]								
ohne Behandlung											
Asche	2020	40%									
Altenstadt			5,2	12,9	10,0	0,9	2,3	0,6	9,8	0,6	8,8
A AshDec	2020	89%	5,9	11,9	9,3	0,7	2,1	10,5	8,4	0,4	7,7
B Rostfeuerung	2022	96%	6,5	12,1	7,9	0,5	2,2	10,7	8,6	1,2	7,2

- P_{NAC,rel} – Werte und Korrelation zu Na vergleichbar in beiden Verfahren
- Höherer Schwefelgehalt bei Na-Dosierung in die Rostfeuerung:
 - Verbleib von Schwefel im Produkt anstelle der Abscheidung in der Abluftreinigung
 - Verlust von S: ohne Na-Dosierung 60%; mit Na-Dosierung 30%
 - Reagiert S aus Klärschlamm mit Na-Additiv zu Na₂SO₄ bzw. Na-S-Alumosilikaten?
 - Wasserlöslichkeit von S = 50%

Versuchskampagne Mai 2022

Ergebnisse im Produkt: Schwermetalle



- Ergebnisse plausibel
- Keine Entfrachtung: Cu, Cr, Ni, Zn
- Entfrachtung: As, Cd, Pb
- Maximale Abreicherung: (mit HNO₃/HClO₄/HF-Auflschluss)

As 70% (25%*)
Cd 45% (20%*)
Pb 40% (0%*)

Massenbilanzen Edukt und Produkt

*Abreicherungen im Normalbetrieb der Rostfeuerung

Vergleich der Ascheprodukte Verfahren A und B



		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
		[mg/kg]							
		Grenzwerte für Königswasser-Extraktionen ²⁾							
Grenzwerte ¹⁾		40	10,3 ³⁾	300 ⁴⁾	900	1	80	150	5000
Verfahren		Extraktion mit HNO ₃ /HClO ₄ /HF							
ohne Behandlung Asche Altenstadt	2020	10,5	1,10	102	552	0,9	56	56	1756
A AshDec	2020	6,8	0,25	96	448	0,4	51	23	1510
B Rostfeuerung	2022	6,4	0,17	83	449	0,5	52	31	1752

1) DÜMV – Anlage 1 Abschnitt 4.1.1 für Cu und Zn; Anlage 2 Tabelle 1.4 für As, Cd, Cr, Hg, Ni und Pb

2) DIN 16174: Methode B Königswasser; Mikrowelle: 175°C

3) Grenzwert für Cd: 50 mg Cd/P₂O₅; berechnet für 9% P

4) Kennzeichnungswert

Verfahrensvarianten A und B in R-Rhenania



Verfahren A (AshDec) im nachgeschalteten Drehrohrofen:

- ✓ Ausgereiftes Verfahren und erprobt im technischen Maßstab
- ✓ Entkoppelt von der Verbrennung
- ✓ Potential für Maßnahmen zur weitergehenden Abtrennung von SM (z.B. Einsatz von Chloriden)
- ✓ Einsetzbar hinter etablierten Wirbelschichtanlagen, höhere Verbreitung in D
- ✓ Bestätigte hohe Pflanzenverfügbarkeit des Phosphates im Produkt
- Im Vergleich zu B höhere Invest- (Drehrohrofen) und Betriebskosten (Erdgas) + Auswirkung Ökobilanz
- Keine Realisierung am Standort Altenstadt aufgrund hoher Erdgaspreise, bzw. Verfahren B vorteilhaft

Verfahren B direkt in der Rostfeuerung:

- ✓ Erfolgreicher Testbetrieb über 100h mit 3t/h TS Klärschlamm in der Rostfeuerung Altenstadt
- ✓ Geringe Investitions- (Silos, Mischanlagen) und Betriebskosten (kein Erdgas) + bessere Ökobilanz
- ✓ Chemische Zusammensetzung und $P_{NAC,rel}$ des Produkts vergleichbar zu Verfahren A
- ✓ Höhere S-Gehalte als Verfahren A (wahrscheinlich Bildung von wasserlöslichem Na_2SO_4)
- Kaum geeignete Feuerungsanlagen in D zur Umrüstung (geringere Verbreitung in D)
- Prozessschritte nicht unabhängig voneinander (bisher aber keine konkreten Nachteile identifiziert)

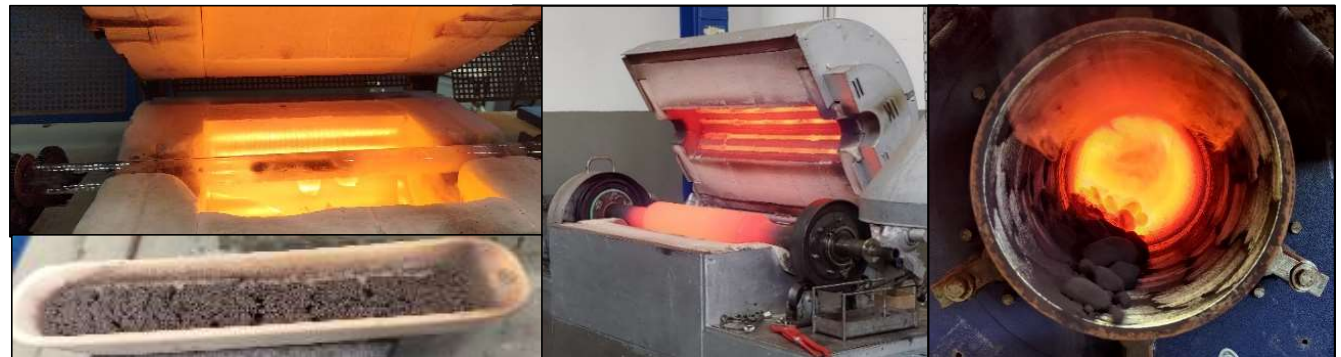
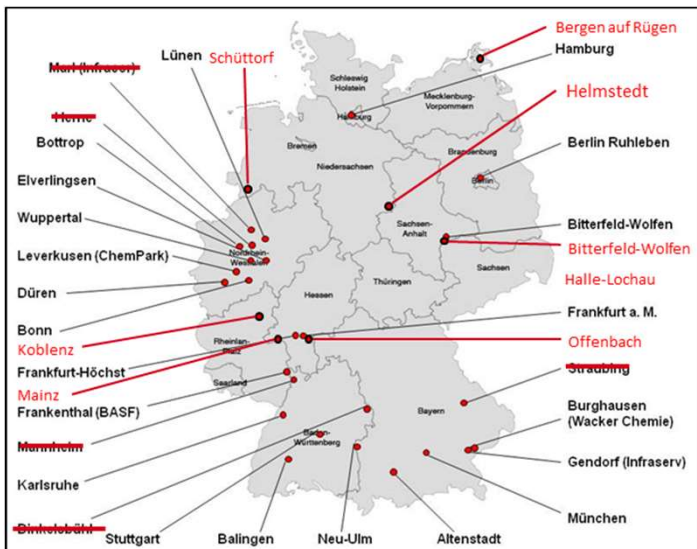
Klärschlammmasche-Monitoring / Behandlung belasteter Aschen

- Bisher von 24 Anlagen jeweils 3 Monatsproben erhalten
- Matrixelemente / Schwermetalle (HNO₃/HClO₄/HF; Aqua regia)
- P-Löslichkeiten: P_{NAC} und P_{citr}
- Vergleich mit Monitoring aus 2012/13

Versuche im Labormaßstab mit AshDec-Prozess (Verfahren A):

- Additive für Metallentfernung: NaCl, MgCl₂, NH₄Cl, HCl
- Additive für P-Verfügbarkeit: Na₂CO₃, NaOH, K₂CO₃, KOH

Korundtiegel → Pendelrohrföfen → Drehrohrföfen



- Auslegung einer großtechnischen Anlage zur thermochemischen Behandlung Schwermetall-belasteter Aschen
- „Case Study“, Planung Industrieanlage und Vergleich mit anderen Verfahren

Nächste Schritte in Phase 2



- **Errichtung Demonstrationsanlage in Altenstadt: Verfahren B, integriert in Rostfeuerung**
 - Investitionen sehr viel geringer
 - Genehmigung einfacher und schneller
 - Inbetriebnahme Mitte 2024
 - Verlängerung des Gesamtvorhabens (kostenneutral um 1 Jahr)
- **Kleintechnische Untersuchungen zu Verfahren A, nachgeschalteter Drehrohrofen**
 - Fokus: Übertragbarkeit auf weitere Regionen (höhere SM-Lastungen)
 - Aschen aus D und der EU (Monitoring weitgehend abgeschlossen)
- **Agrarwissenschaftliche Untersuchungen zur Düngewirkung**
 - Auswertung der bereits geernteten Feldversuche
 - Zusätzliche Gefäßversuche zum Vergleich der Produkte aus Verfahren A und B
 - Untersuchungen zur Düngewirkung von Kalium als Additiv im thermochemischen Prozess

Herzlichen Dank
für Ihre Aufmerksamkeit!

Kontakt:

Christian Adam
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Telefon: +49 30 8104-5670
Email: christian.adam@bam.de

