

Phosphatrecycling - Königsweg zu einer nachhaltigen Phosphorversorgung



Martin Bertau

Sekundärphosphat in Deutschland

- Phosphataufkommen im Klärschlamm ~230.000 t P₂O₅/a
- Weitere P-Quellen:
 - Tiermehl (K1-Material): ~70.000 t P₂O₅/a
 - Chemieabfälle: ~10.000 t P₂O₅/a
- Zum Vergleich: Apatit: ~80.000.000 t P₂O₅/a

Phosphatrecycling – warum eigentlich?

Nota bene

- P-Recycling darf kein Selbstzweck sein
- Lehre aus Energiewende: Es gilt das Primat der Wirtschaftlichkeit!

Phosphatrecycling – warum eigentlich?

- P-Recycling darf kein Selbstzweck sein
- Lehre aus Energiewende: Es gilt das Primat der Wirtschaftlichkeit!

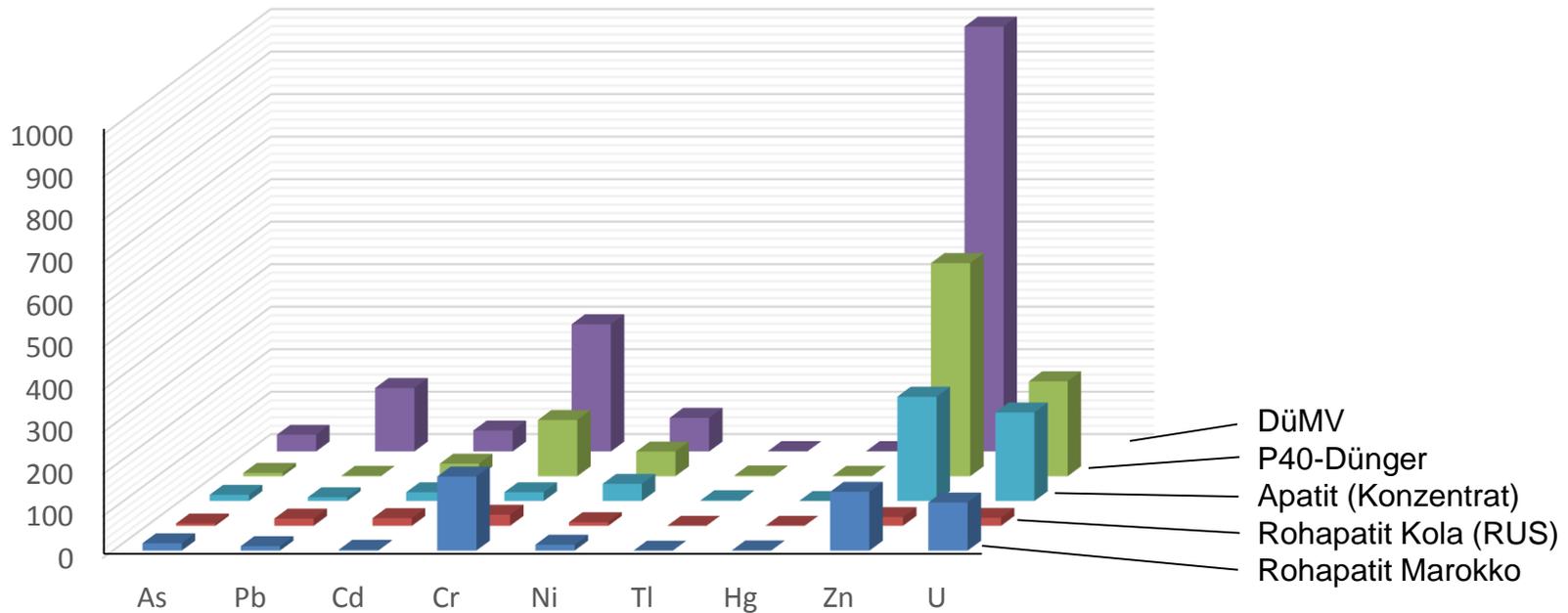
Motivation #1

Schwermetallgehalte im Dünger

- Lagerstättenabhängig
- U und Cd problematisch:
~45...120 g·ha⁻¹·a⁻¹

Rohapatit im Vergleich mit Konzentrat und P40-Dünger

- Mittlere Werte in ppm

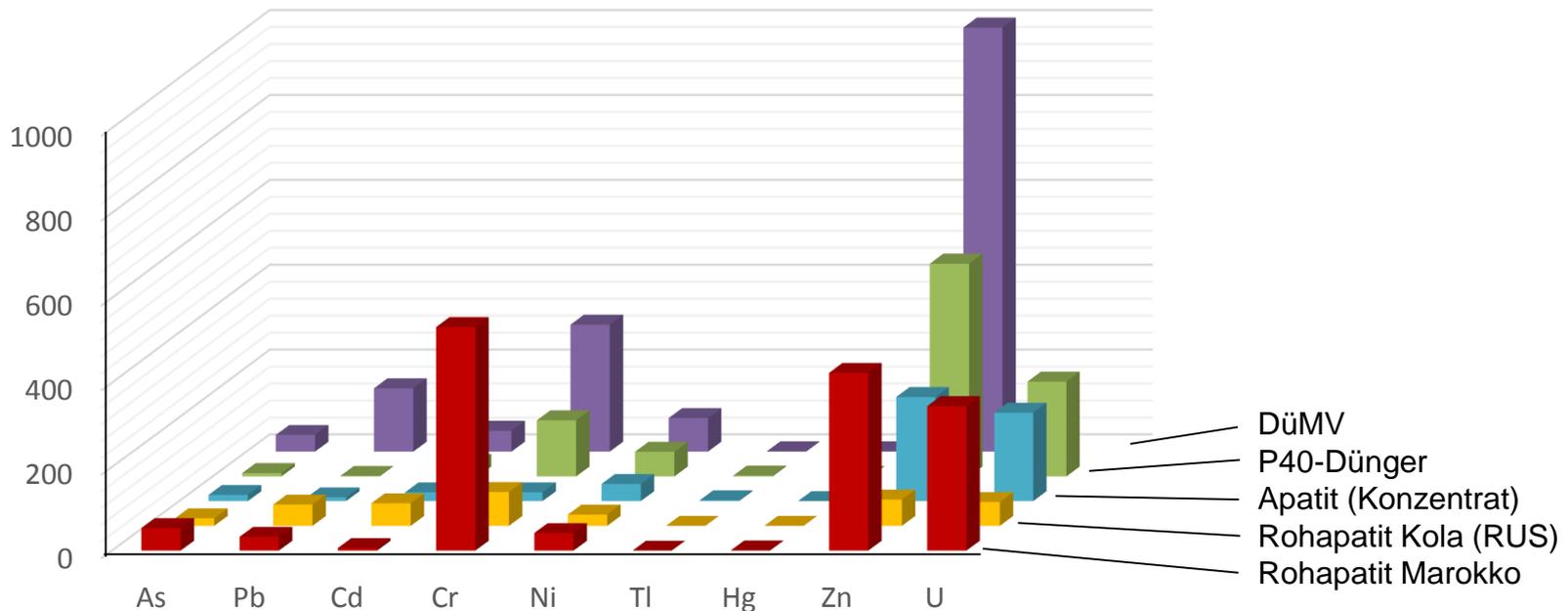


- Erhöhte Werte im Konzentrat

J. Dieckmann, Praxishandbuch Schadstoffe. Erkennen - Bewerten - Sanieren, Norderstedt, **2010**, 164-165; S. Kratz, E. Schnug, E., Schwermetalle in P-Düngern, *Landbauforschung Völkenrode*, **2005**, 286, 37-45; A.W. Al-Shawi, R. Dahl, *Anal. Chim. Acta* **1999**, 391, 35-42; E.T.R. Guzman, J.L.I. Garcia, E.O. Regil, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1995**, 189, 301-306; R.G. Menzel, *J. Agric. Food Chem.* **1968**, 16, 231-234; V. Greb, G. Martin, P. Fröhlich, M. Bertau, eigene Daten, DüMV i.d.F.v.15.12.2012.

Rohapatit im Vergleich mit Konzentrat und P40-Dünger

- Mittlere Werte in ppm

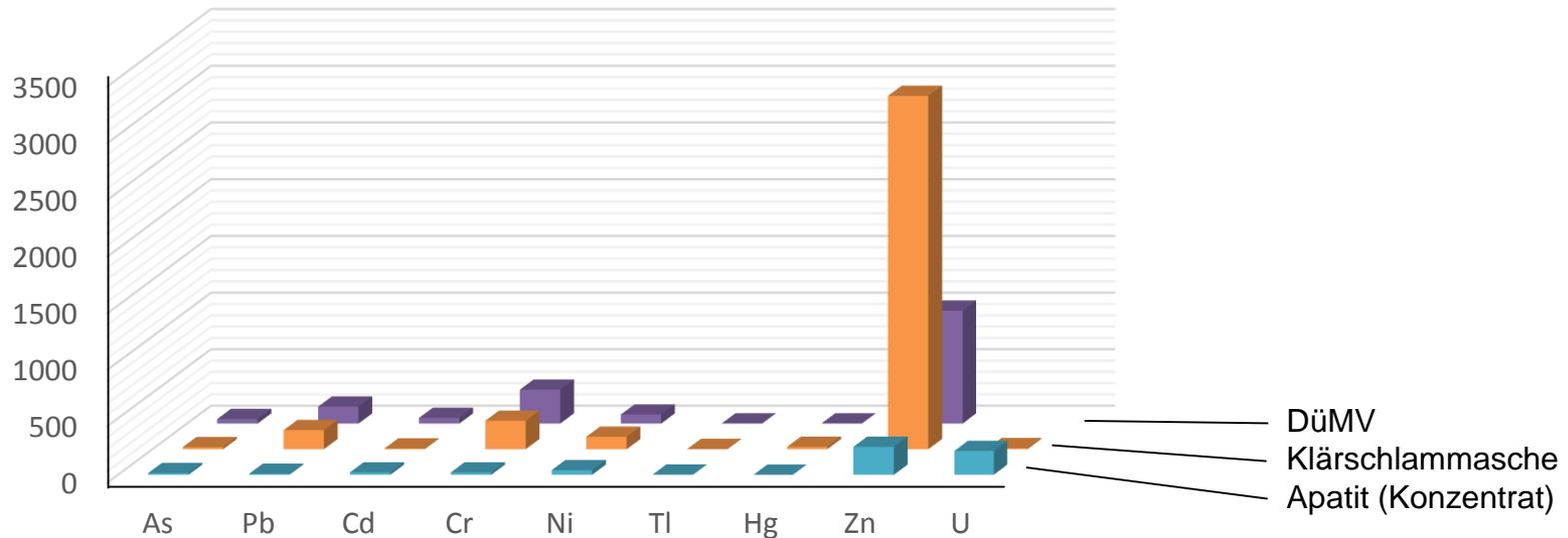


- Formale Schwermetallanreicherung im Zuge der Phosphorsäureproduktion

J. Dieckmann, Praxishandbuch Schadstoffe. Erkennen - Bewerten - Sanieren, Norderstedt, **2010**, 164-165; S. Kratz, E. Schnug, E., Schwermetalle in P-Düngern, *Landbauforschung Völkenrode*, **2005**, 286, 37-45; A.W. Al-Shawi, R. Dahl, *Anal. Chim. Acta* **1999**, 391, 35-42; E.T.R. Guzman, J.L.I. Garcia, E.O. Regil, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1995**, 189, 301-306; R.G. Menzel, *J. Agric. Food Chem.* **1968**, 16, 231-234; V. Greb, G. Martin, P. Fröhlich, M. Bertau, eigene Daten, DüMV i.d.F.v.15.12.2012.

Rohapatit im Vergleich mit Konzentrat und Klärschlammmasche

- Mittlere Werte in ppm



- Klärschlammaschen stärker belastet als Apatit, aber uranfrei

J. Dieckmann, Praxishandbuch Schadstoffe. Erkennen - Bewerten - Sanieren, Norderstedt, **2010**, 164-165; S. Kratz, E. Schnug, E., Schwermetalle in P-Düngern, *Landbauforschung Völkenrode*, **2005**, 286, 37-45; A.W. Al-Shawi, R. Dahl, *Anal. Chim. Acta* **1999**, 391, 35-42; E.T.R. Guzman, J.L.I. Garcia, E.O. Regil, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1995**, 189, 301-306; R.G. Menzel, *J. Agric. Food Chem.* **1968**, 16, 231-234; V. Greb, G. Martin, P. Fröhlich, M. Bertau, eigene Daten, DüMV i.d.F.v.15.12.2012.

Phosphatrecycling – warum eigentlich?

- P-Recycling darf kein Selbstzweck sein
- Lehre aus Energiewende: Es gilt das Primat der Wirtschaftlichkeit!

Motivation #1

Schwe *Motivation #2*

- Lag **Sicherung der Rohstoffbasis**
- Es s • Mäßig gesicherte Versorgungslage
in a • Geopolitische Unsicherheiten

Phosphatrecycling – warum eigentlich?

- P-Recycling darf kein Selbstzweck sein
- Lehre aus Energiewende: Es gilt das Primat der Wirtschaftlichkeit!

Motivation #1

Schwe *Motivation #2*

- Lag **Sicher** *Motivation #3*
- Es s • Mäf. **Schonung von Deponieraum**
in a • Gec • 1 Mio t KSA pro Jahr
– 30 - 80 €/t → 30 - 80 Mio €/a
- Verwertungskonzepte für KSA

Phosphatrecycling – warum eigentlich?

- P-Recycling darf kein Selbstzweck sein
- Lehre aus Energiewende: Es gilt das Primat der Wirtschaftlichkeit!

Motivation #1

Schwe *Motivation #2*

• Lag **Sicher** *Motivation #3*

• Es s • Mäf. **Schor** *Motivation #4*

in a • Gec • 1 M **Gesetzliche Regelungen**

– • Klärschlammverordnung (AbfKlärV)

• Ver • Reform der DüMV

Die Qual der Wahl: Welches Produkt?

Düngemittel

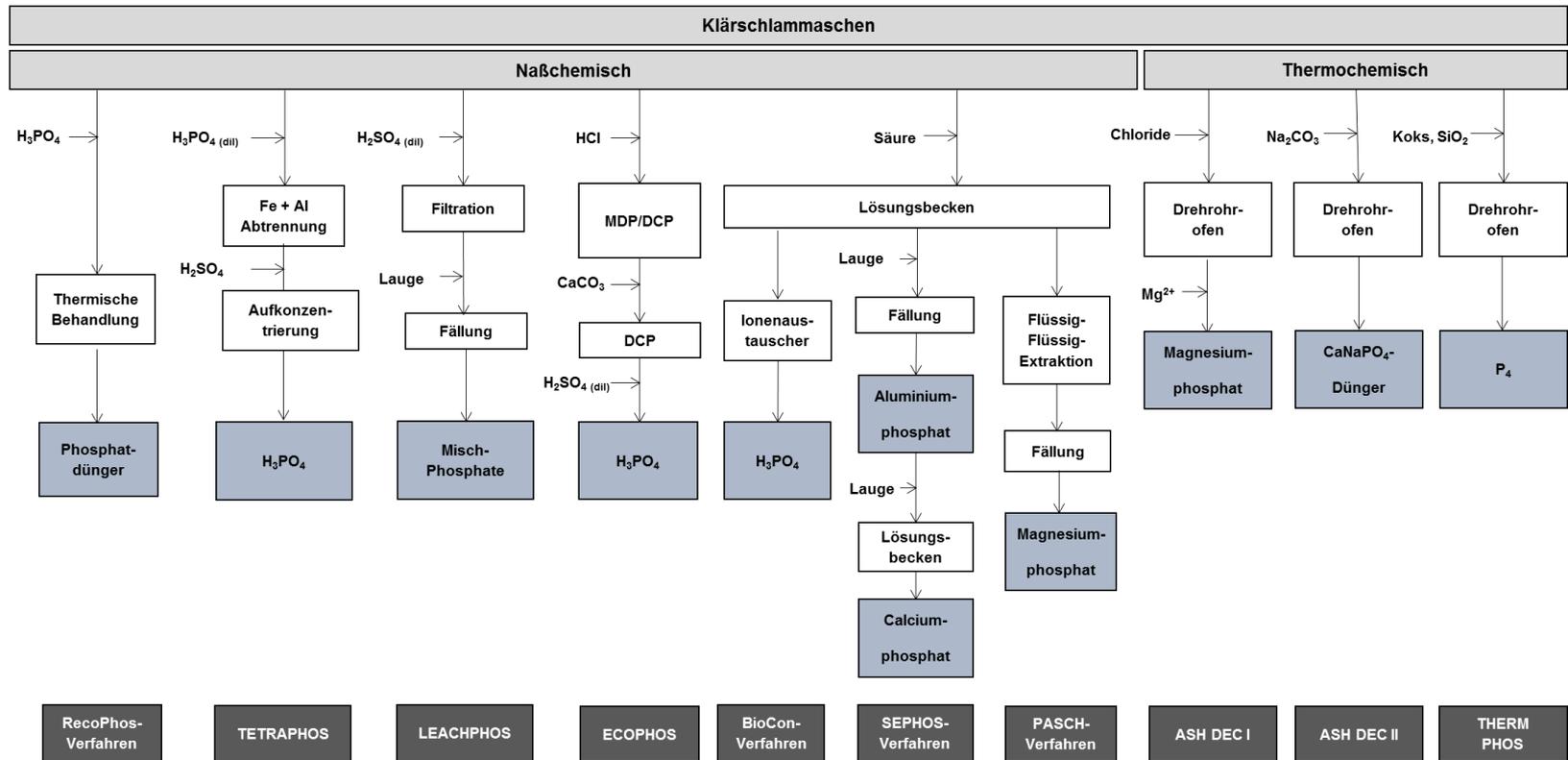
- Keine aufwendige Aschebehandlung
- Kriterium Pflanzenbioverfügbarkeit: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (MCP)
 - Alles andere ist ungeeignet
- Entsorgung der anorganischen Matrix über die Landwirtschaft
- Bedarf an konventioneller Phosphorsäure → Schwermetallproblem
- Gegenwärtiges Verfahren: RecoPhos
- Wertgehalt: ~45 €/t KSA (bei 18 % P_2O_5)
- **Derzeit kein wirtschaftliches Verfahren für Düngemittel aus KSA am Markt**

Die Qual der Wahl: Welches Produkt?

Phosphorsäure

- Aufarbeitung nicht vergleichbar mit Rock Phosphate
 - KSA \nrightarrow Konzentrat (30...32 % P_2O_5)
 - Schwermetallproblem
 - Wirtschaftlichkeit der Phosphorsäuregewinnung:
 - KSA $\rightarrow H_3PO_4$
 - Verwertung des Phosphogipses
 - Verwertung der anorganischen Reststoffe
-  ungelöst!
- Wertgehalt: ~130 €/t KSA (bei 18 % P_2O_5) zzgl. Koppelprodukte
 - **Derzeit kein wirtschaftliches Verfahren für H_3PO_4 aus KSA**

Status quo



- Keines der bekannten Verfahren erfüllt alle Kriterien!
- Essentiell: Konkurrenzfähigkeit mit etablierten Produkten!

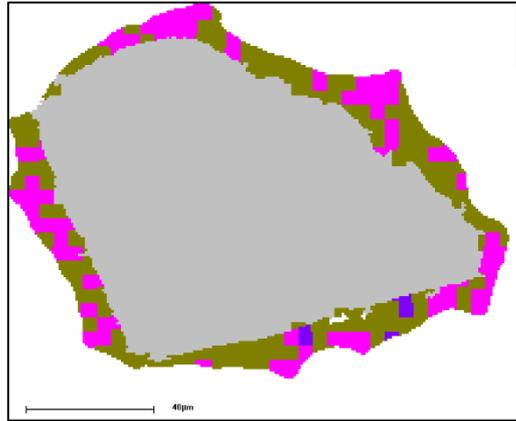
Verfahrensvergleich - Zusammenfassung

- In den letzten Jahren wurde eine ganze Reihe neuer Verfahren entwickelt
- Alle Verfahren weisen mindestens ein Defizit auf
- Kein tragfähiger Gesamtprozeß
 - Keine Entlassung aus dem Abfallregime
 - Keine Produktzulassung
 - Keine Zulassung nach DüMV
 - Keine Wirtschaftlichkeit („P-Pfennig“)

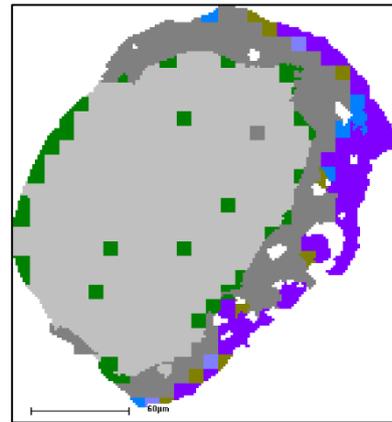
Aschechemie

- Mineralik der KSA bislang unbekannt
- Kombinierte Analyse (RFA, XRD, MLA)

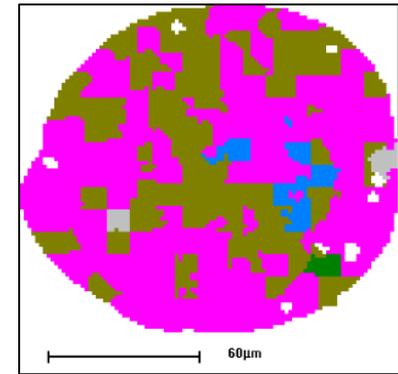
Mineralphasen-Analyse (MLA)



Quarz/Whitlockit-Partikel

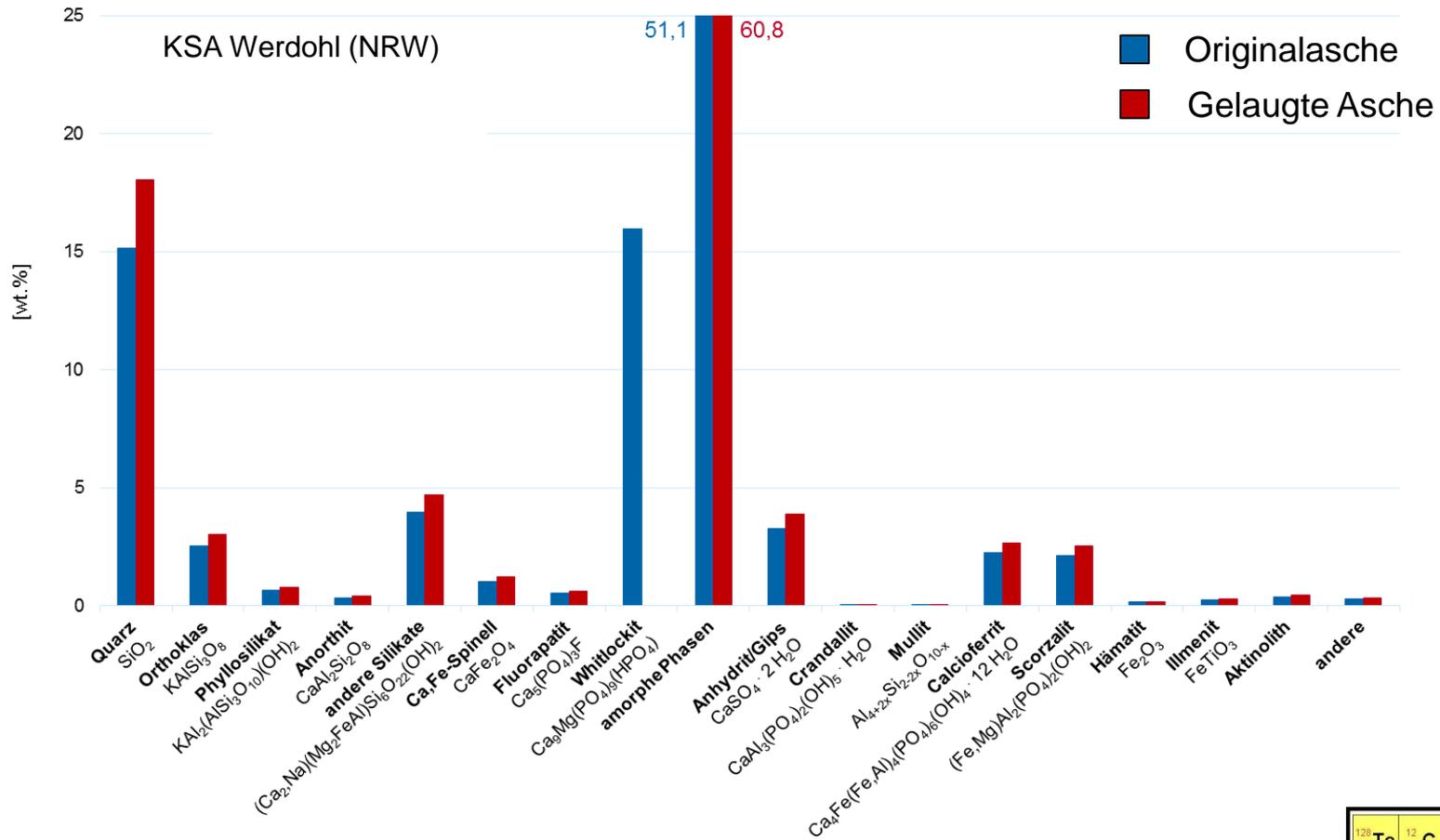


Quarz/Apatit-Partikel



Whitlockitpartikel

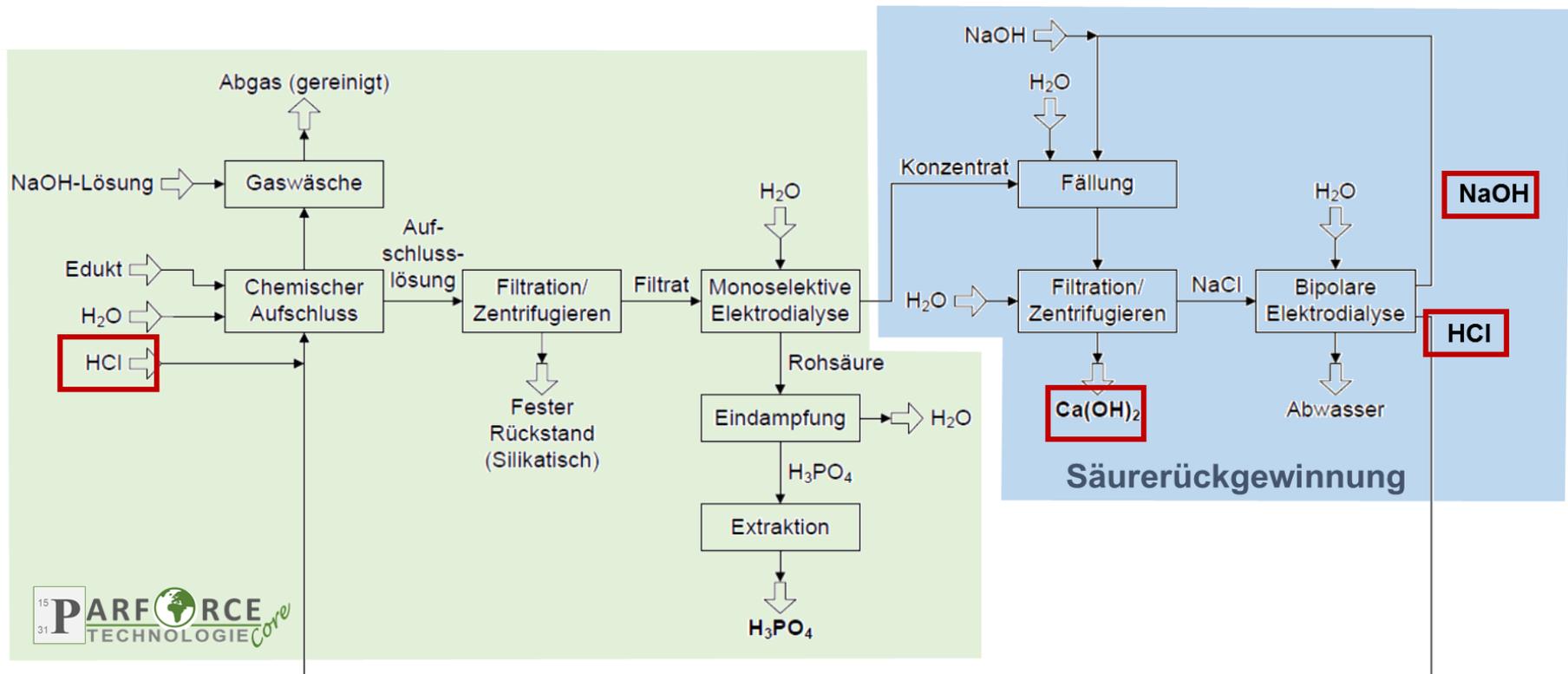
Aschechemie



Aschelaugung

- Unterschiede in der Säurelöslichkeit der einzelnen Mineralphasen
- HCl statt H_2SO_4
 - Dadurch keine Gipsproblematik
- Kontinuierliche Laugung
 - Verweilzeit in der Laugungsstrecke ~10 s
- ~80 % Ausbringungsrate für Phosphat
- Im kg-Maßstab realisiert

Wie funktioniert PARFORCE?



Vorteile

- Fe, Al und Schwermetalle verbleiben überwiegend in der silikatischen Matrix
- Restphosphat-Gehalte unkritisch für Baustoffindustrie
- Weitgehende Säurerückgewinnung
- Geringer Verbrauch an NaOH (keine Neutralisation)
- Weitestgehende Beibehaltung bewährter Verfahrensschritte (Extraktion)

- Wachsende Schwermetallgehalte im Rohphosphat stellen ein Problem dar
- Gesucht sind schwermetallärmere Alternativen → P-Recycling
- Herausforderung: H_3PO_4 als universelle P-Chemikalie
- Wirtschaftlichkeit ergibt sich aus:
 - Dezentrale Aufarbeitung
 - Geringer Chemikalienverbrauch
 - Ganzheitliche Verwertung
 - Keine Deponierungskosten



Danksagung



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG
Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.



Dr. Peter Fröhlich

Dr. Peter Fröhlich

Prof. Dr. Harald Weigand

Dr. Carsten Pätzold

Jürgen Eschment

Valentin G. Greb

Gunther Martin

Andrea C. Guhl

Reinhard Lohmeier

Gunther Martin



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie



EUROPÄISCHE UNION

STAATSMINISTERIUM
FÜR WIRTSCHAFT
ARBEIT UND VERKEHR



Freistaat
SACHSEN



Damit die Chemie stimmt.

128 52	Te	12 6	C	1 1	H	59 28	Ni	45 21	Sc	4 2	He
CHEMIE											
TU Bergakademie Freiberg											