

# Phosphor-Mining aus Klärschlammmasche



## Abschlussbericht zu Handen der Baudirektion des Kantons Zürich

## **Impressum**

### **Auftraggeber**

Baudirektion des Kantons Zürich  
Vertreten durch das Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft

### **Auftragnehmer**

Stiftung Zentrum für nachhaltige Abfall- und Ressourcennutzung (ZAR)  
Wildbachstrasse 2  
8340 Hinwil

### **Verfasser:**

Dr. Stefan Schlumberger, ZAR

**04. Februar 2019**

## Glossar

ARA	Abwasserreinigungsanlage
AWEL	Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft, Kanton Zürich
BM	Betriebsmittel
CHF	Schweizer Franken
Fe	Eisen
FeCl <sub>3</sub>	Eisen(III)chlorid
FLUWA	Flugaschenwäsche
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Phosphorsäure
HCl	Salzsäure
KSA	Klärschlammasche
KVA	Kehrichverwertungsanlage
P	Phosphor
P4L	Phos4life
SVA	Schlammverwertungsanlage
SX	Solventextraktion
TR	Técnicas Reunidas SA
TS	Trockensubstanz
UBP	Umweltbelastungspunkte
VVEA	Verordnung über die Verwertung und Entsorgung von Abfällen
ZAR	Stiftung Zentrum für nachhaltige Abfall- und Ressourcennutzung
ZASE	Zweckverband der Abwasserregion Solothurn-Emme

## Inhalt

1	Management Summary.....	1
2	Ausgangslage.....	3
3	Phos4life-Verfahren.....	5
3.1	Grundlagen und Optimierungen.....	5
3.2	Beschreibung des gesamten Verfahrens.....	6
4	Pilotierung Phos4life.....	7
4.1	Microplant-Pilotierung.....	7
4.2	Kontinuierliche Pilotierung unter industriellen Bedingungen.....	8
4.2.1	Beschreibung der Pilotanlage.....	9
4.2.2	Durchführung der Pilotierung.....	11
4.2.3	Resultate der Pilotierung.....	11
4.3	Auswirkungen auf den Businessplan 1.0.....	15
5	Ökobilanzielle Betrachtung des Phos4life-Verfahrens.....	17
6	Erkenntnisse aus dem Umfeld der Phosphorrückgewinnung.....	19
7	Ausblick Vorprojekt «Emmenspitz».....	20
8	Literaturangaben.....	20

## 1 Management Summary

Im Klärschlamm aus Abwasserreinigungsanlagen findet sich ein grosses Potenzial zur Phosphorrückgewinnung. Klärschlamm wurde früher von der Landwirtschaft als Nährstoffquelle direkt auf die Böden ausgebracht. Aufgrund der darin zunehmenden Schadstofffracht ist dies seit 2006 verboten. Aus einer wertvollen Ressource ist ein teuer zu entsorgender Abfall geworden, den es nun mittels Phosphor-Mining wieder als Ressource zu nutzen gilt.

Die Strategie des Kantons Zürich zum Umgang mit dem Klärschlamm zielt auf eine nachhaltige, ökologisch vorteilhafte Behandlung ab, mit der auch sichergestellt wird, dass der bei der Abwasserreinigung anfallende Phosphor wieder in den Wirtschaftskreislauf zurückgeführt werden kann. Im Jahre 2007 hat der Regierungsrat die Baudirektion beauftragt, zusammen mit denjenigen öffentlichen Körperschaften, die für die Klärschlammentsorgung zuständig sind, den Klärschlamm-Entsorgungsplan zu überarbeiten und an die neuen Rahmenbedingungen anzupassen. Als Rahmenbedingungen für die Planung zukünftiger Entsorgungswege wurden damals die Phosphor-Rückgewinnung und die Energienutzung genannt. Der Auftrag wurde diesbezüglich präzisiert, dass im Sinne einer nachhaltigen Ressourcenwirtschaft bei der Planung zukünftiger Entsorgungswege, insbesondere beim Bau von neuen Anlagen, diese so auszurichten sind, dass die (spätere) Rückgewinnung des Wertstoffes Phosphor möglich ist.

Mit dem vorliegenden Bericht zum Abschluss der Pilotierung des Phos4life-Verfahrens kann nun aufgezeigt werden, dass der mit der Monoverbrennung eingeschlagene Entsorgungsweg auch bezüglich der Nutzung des Phosphors als zielführend und richtig eingestuft werden kann. Dies, weil neben der somit gewährleisteten hohen Entsorgungssicherheit einerseits eine optimale Energienutzung möglich ist und andererseits nun mit dem Phos4life-Verfahren eine technische Lösung besteht, mit dem unter anderem der Phosphor mit einem hohen Wirkungsgrad aus der Klärschlammasche (KSA) zurückgewonnen und wieder als hochwertige Phosphorsäure in den Wirtschaftskreislauf zurückgeführt werden kann.

Mit dem Beschluss Nr. 58 vom 27. Januar 2016 hat der Regierungsrat einen Zusatzkredit von 2 Mio. CHF zur Vertiefung der verfahrenstechnischen Grundlagen bei der Herstellung von Phosphorsäure aus der Klärschlammasche genehmigt. Damit beteiligte sich der Kanton Zürich zu 60% an den Kosten der Verfahrensentwicklung und der Pilotierung des Phos4life Prozesses, um das zuvor in Laborversuchen als technisch machbar eingestufte Verfahren zu vertiefen. Die restlichen 40% der Kosten wurden vom spanischen Industriepartner Tecnicas Reunidas (TR) übernommen.

Das im Rahmen der vorangegangenen Laborphase erarbeitete Verfahrenskonzept wurde in einer ersten Etappe der Pilotierung, der sogenannten Micro-Plant-Pilotierung, Ende 2016 getestet und weitergehend optimiert. Sowohl die Eisen- wie auch die Phosphorsäurerückgewinnung konnten mit den zwei Solventextraktionskreisläufen erfolgreich umgesetzt werden. Insbesondere der Kreislauf zur Phosphorsäurerückgewinnung erwies sich als technisch anspruchsvoll, da das Einhalten der optimalen Betriebsbedingungen im Hinblick auf gute Phasentrennung und hohen Phosphorwirkungsgrad ein sehr tiefes Prozessverständnis sowie eine gute Mess- und Regeltechnik voraussetzten. Da bei einem Durchgang der Phosphorsäureextraktion etwa 70% des enthaltenen Phosphors in technisch reine Phosphorsäure überführt werden konnten, wurde eine zweistufige KSA-Laugung implementiert, damit der im ersten Durchgang nicht extrahierte Anteil dem Laugungsschritt wieder zurückgeführt werden konnte. Mit diesem überarbeiteten Verfahrenskonzept gelang es eine Phosphor-Gesamtausbeute von >95% zu realisieren. Im Februar 2017 wurde daraufhin die technische und ökonomische Machbarkeit im Rahmen des Businessplans 1.0 zu Händen der Baudirektion dokumentiert. Aufgrund der positiven Ergebnisse der Microplant-Pilotierung wurde die Weiterführung der Arbeiten und der Übergang zur zweiten Phase der Pilotierung, dem kontinu-

ierlichen Dauerbetrieb des Phos4life-Verfahrens, im Lenkungsausschuss «Phosphor-Mining/Klärschlammverwertung Kanton Zürich» im April 2017 beschlossen.

Diese zweite Phase der Pilotierung wurde unter industriellen Bedingungen im Entwicklungszentrum von TR in Madrid mit KSA aus Zürich durchgeführt. Im 24-Stunden- und 3-Schichtbetrieb wurde dabei der gesamte Kernprozess, bestehend aus den beiden Laugungsstufen, der Eisen- und Phosphorsäure-Solventextraktion, der Schwermetallseparierung und der Abwasseraufbereitung, kontinuierlich betrieben. Insgesamt wurde der gesamte Prozess während 35 Tagen mit 840 Betriebsstunden kontinuierlich von einem Team aus 24 Personen betrieben. Die positiven Ergebnisse der vorangegangenen Etappen konnten auch hier bestätigt werden. Unter industriellen Bedingungen konnte sowohl die Machbarkeit als auch die Leistungsfähigkeit nachgewiesen werden. Eine qualitativ hochwertige Phosphorsäure konnte mit einer Gesamphosphorausbeute >95% hergestellt werden, die gegenüber primär hergestellter Phosphorsäure deutlich ökologisch vorteilhafter ist. Eisen konnte als Eisen(III)chloridlösung mit einem Wirkungsgrad von mindestens 50% für die Verwendung als Fällmittel in Abwasserreinigungsanlagen (ARA) zurück gewonnen werden. Die effiziente Schwermetallanreicherung der mineralischen Matrix ermöglicht eine Verwertung im Zementwerk. Da die beiden Produkte Phosphorsäure und Eisenchlorid prozessbedingt als verdünnte Lösungen anfallen, müssen diese in einer abschliessenden Stufe aufkonzentriert und in handelsübliche Konzentrationen überführt werden. Dieser energieintensive Schritt fordert eine umsichtige Standortplanung im Hinblick auf eine langfristig nachhaltige Dampfversorgung zur kosteneffizienten Umsetzung des Phos4life-Verfahrens. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die anspruchsvollen Zielvorgaben im Hinblick auf eine effiziente, stoffliche Verwertung der Klärschlammasche, konstant hohe Produktqualitäten und ein robustes Verfahren erfüllt wurden. Die im Rahmen der Pilotierung ermittelten Betriebsmittelkosten liegen geringfügig tiefer als diejenigen des im Businessplan 1.0 zugrundeliegenden Verfahrenskonzeptes. Nach Abschluss der Pilotierung kann somit erfolgreich festgestellt werden, dass der operative Aufwand des Verfahrens nicht teurer, sondern eher günstiger als prognostiziert ausfällt.

Auf gemeinsamen Beschluss der vom AWEL geführten projektbegleitenden Steuergruppe wurde auf die Ausführung einer ersten Stufe des Basic-Engineerings zu Gunsten der umfangreicheren und um wesentliche Verfahrensstufen erweiterten Pilotierung verzichtet. Diese Arbeiten sollen nun neben der Beantwortung von verfahrenstechnischen Fragen, die im Rahmen der Pilotierung aufgekommen sind, in einem Vorprojekt bearbeitet werden. Da die bisherigen Erkenntnisse gezeigt haben, dass einerseits für die Umsetzung des Phos4life-Verfahrens mehr als nur die im Kanton Zürich anfallende KSA behandelt werden sollte und dass es dort andererseits keinen geeigneten Standort zur Nutzung möglicher Synergien gibt, fiel die Standortwahl für das Vorprojekt auf den Emmenspitz bei Solothurn. Mit der 2025 dort neu in Betrieb gehenden Kehrrechtverwertungsanlage KEBAG Enova wird langfristig eine stabile und kosteneffiziente Energiebereitstellung möglich sein. Darüber hinaus bietet das dort geplante SwissZinc-Verfahren mit analoger Technologie von TR weitere Synergiepotenziale in der Projektabwicklung und späteren Betriebsführung. Es ist vorgesehen, dass die Finanzierung des Phos4life-Vorprojektes durch eine Projektträgerschaft sichergestellt wird, deren Mitglieder den Klärschlamm bereits heute so behandeln, dass Klärschlammasche anfällt oder entsprechende Entsorgungsanlagen planen.

Mit dem Phos4life-Verfahren als letzten Schritt eines konsequenten Phosphor-Minings können die Zielvorgaben des Regierungsrates für ein zukünftiges und nachhaltiges Klärschlammentsorgungskonzept somit vollständig erfüllt werden. Selbst wenn die Phosphorrückgewinnung zusätzliche Kosten verursacht, wird die Klärschlammentsorgung mit der Phosphorrückgewinnung – gemessen an den Entsorgungskosten der Ausgangslage im Jahre 2007 – insgesamt kostengünstiger ausfallen.



## 2 Ausgangslage

Im Klärschlamm aus Schweizer Abwasserreinigungsanlagen findet sich ein grosses Potenzial für die Phosphorrückgewinnung. Als Nährstoffquelle wurde er daher früher von der Landwirtschaft direkt auf die Böden ausgebracht. Aufgrund der zunehmenden Schadstofffracht im Klärschlamm ist dies seit 2006 verboten. Aus einer wertvollen Ressource ist somit ein teuer zu entsorgender Abfall geworden. Diesen gilt es nun im Sinne eines nachhaltigen Phosphor-Minings wieder als Ressource zu nutzen.

Nachdem im Kanton Zürich bis ins Jahr 2013 die Herstellung eines sekundären Düngerohstoffes aus der Klärschlammasche (KSA) im Vordergrund stand, wurde dies nach intensiver Evaluation als zu wenig zielführend und risikoreich eingestuft: nicht vorhandener Markt in der Schweiz, riskanter Absatzmarkt mit ausländischen Abnehmern und hoher administrativer Aufwand. Dies führte anschliessend zur Weiterentwicklung des Lösungsansatzes. Gefragt war ein höherwertiges, handelsübliches Produkt mit besseren Absatzchancen und geringeren Risiken. Phosphorsäure als Produkt aus Klärschlammasche erfüllt diese Ansprüche und ermöglicht einerseits den Produktabsatz in der Düngemittelproduktion wie auch in der chemischen Industrie. Neben einer hohen Phosphorausbeute von >85% soll das neue Verfahren die Verwertbarkeit der mineralischen Fraktion durch eine effiziente Schwermetallentfrachtung gewährleisten, so dass ein Einsatz als Sekundärrohstoff für die Zementherstellung ermöglicht wird und eine Deponierung nicht mehr notwendig ist. Andererseits soll Eisen, das mengenmässig den grössten Anteil der KSA darstellt, als Fällmittel den Kläranlagen wieder zur chemischen Phosphoreliminierung zugeführt werden. Eine ökologisch effiziente, möglichst umfassende, stoffliche Verwertung der KSA bei gleichzeitiger Minimierung der zu deponierenden Frachten stellt das übergeordnete Ziel der Entwicklungsarbeiten dar.

In einer detaillierten Umfeldanalyse konnte auf dem europäischen Markt kein erfolgversprechendes Verfahren identifiziert werden, das die Erfüllung der Zielvorgaben zur Phosphorrückgewinnung und stofflichen Verwertung der KSA ermöglicht. Daraufhin wurde der Weg der Phosphorsäureherstellung mittels Solventextraktion als zielführender, zu entwickelnder technologischer Lösungsansatz evaluiert. Die Solventextraktion hat sich dabei in den letzten Jahrzehnten weltweit zur Aufbereitung und Reinigung von Rohphosphorsäure zu höheren Qualitäten in der Primärgewinnung erfolgreich durchgesetzt und dominiert heutzutage die weltweite Phosphorsäureproduktion. Des Weiteren ist sie als effiziente Trenntechnik für die im Rahmen dieses Projektes angedachte Zielsetzung bestens geeignet.

Im Dezember 2014 hat daraufhin die Stiftung ZAR ein Subventionsgesuch «Phosphormining aus Klärschlammasche» bei der Baudirektion des Kantons Zürich eingereicht. Ziel ist es, einen geeigneten Entwicklungspartner mit Know-how im Bereich der Solventextraktion zu finden um im Anschluss daran gemeinsam ein Verfahren zu entwickeln und später industriell umzusetzen.

Die im Mai 2015 unterzeichnete Subventionsvereinbarung regelt den Entwicklungsablauf in zwei Phasen:

**Phase 1:** Mit dem Ziel des Nachweises der technischen Machbarkeit der Phosphorsäureproduktion aus KSA im Labormassstab

**Phase 2:** Mit der Vertiefung der verfahrenstechnischen Grundlagen und abschliessenden Pilotierung.

In der ersten Phase wurde dabei der spanische Generalunternehmer und Anlagenbauer Técnicas Reunidas (TR) als geeigneter Entwicklungspartner zur Phosphorsäureproduktion

aus Klärschlammasche mittels Solventextraktion ausgewählt. TR, als weltweit tätiges Unternehmen mit über 8'000 Mitarbeitern, verfügt seit mehr als 30 Jahren über ein umfangreiches Know-how sowie ein kompetentes Team mit grosser Erfahrung insbesondere in der Solventextraktion und im damit verbundenen Anlagenbau. Im Bereich der Zink-Solventextraktion ist TR Weltmarktführer und hat in verschiedenen Ländern mehrere grosse Anlagen erfolgreich realisieren können. Im Labormassstab ist es Ende 2015 gelungen, die Machbarkeit der Phosphorsäureherstellung aus KSA im Labor erfolgreich zu zeigen, so dass in einer zweiten Phase die Vertiefung der verfahrenstechnischen Grundlagen mit dem Ziel der Pilotierung des gesamten Verfahrens im Vordergrund stand. Für die zweite Phase hat der Regierungsrat im RRB 58/2016 den Beitrag von 2 000 000 CHF zur Durchführung dieser projektgebundenen Arbeiten bewilligt. Die Finanzierung der gesamten Arbeiten erfolgte zu 60% durch das AWEL und zu 40% durch TR. Insgesamt beteiligt sich der Kanton Zürich an den beiden Projektphasen mit 2 860 000 CHF.

Nachdem im Herbst 2015 im Labormassstab mittels Solventextraktion erstmals technisch reine Phosphorsäure aus Klärschlammasche gewonnen werden konnte, begannen die vertiefenden Arbeiten zur Weiterentwicklung des Verfahrens mit dem Ziel der abschliessenden Pilotierung und Demonstration der Machbarkeit. Mit dem Abschluss der Microplant-Pilotierung des Kernprozesses Phos4life wurde im Februar 2017 ein Businessplan 1.0, der die technischen sowie ökonomischen Aspekte des Verfahrens zum gegenwärtigen Zeitpunkt dokumentiert, ausgearbeitet und dem Auftraggeber ausgehändigt.

Nachfolgend werden nun, ausgehend vom Kenntnisstand des Businessplans 1.0, weitere technische Verfahrensentwicklungen erläutert, die in den anschliessenden Pilotierungskampagnen umgesetzt und getestet wurden. Die Ergebnisse der Pilotierung werden zusammengefasst sowie ökonomisch und ökologisch bewertet.



### 3 Phos4life-Verfahren

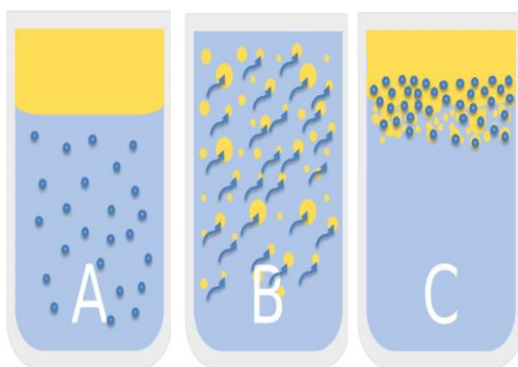
#### 3.1 Grundlagen und Optimierungen

Bisher wurde die Klärschlammasche direkt mit Schwefelsäure in einer einstufigen Laugung extrahiert. Gegenüber dieser im Businessplan 1.0 dargestellten Variante haben sich durch die weitergehende Prozessoptimierung folgende zwei Änderungen am Verfahren ergeben.

1. Die Laugung der Klärschlammasche erfolgt nun in zwei Stufen und
2. die Rückgewinnung der Salzsäure zur Minimierung des Chemikalieneinsatzes bei der Eisen-Fällmittelrückgewinnung erfolgt nun auch mittels Solventextraktion (SX).

Nach einer Erläuterung der Grundprinzipien der Solventextraktion werden diese beiden optimierten Verfahrensstufen anschliessend im Gesamtkontext des Verfahrens erläutert.

Das Grundprinzip der Solventextraktion – auch Flüssig-Flüssig-Extraktion genannt - zur Überführung und Reinigung eines Produktes aus einer wässrigen (flüssigen) Abgeberphase in eine organische (flüssige) Aufnehmerphase ist in Abbildung 1 gezeigt. Die mit dem Produkt angereicherte Phase (z.B. organische Phase) wird als Extrakt, die produktabgereicherte Ausgangslösung als Raffinat bezeichnet. Mittels Solventextraktion lassen sich somit selektiv Moleküle (z.B. Phosphorsäure, Salzsäure) oder Ionen (z.B.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeCl}_4^-$ ) von einer wässrigen Phase in eine organische Phase überführen, reinigen und anschliessend in eine andere wässrige Phase wieder abgeben.



- A) Das Produkt Phosphorsäure befindet sich in der wässrigen, blauen Phase. Eine organische, mit der Wasserphase nicht mischbare Phase (gelb) wird hinzugegeben. Die organische Phase kann das Zielelement (Phosphorsäure) aufnehmen.
- B) Damit ein chemischer Stoffübergang von der blauen zur gelben Phase erfolgen kann, werden die beiden Phasen gemischt bis homogene Tröpfchen entstehen. Das Produkt wird in die gelbe Phase aufgenommen (Extraktion).
- C) Die Phasentrennung erfolgt durch ein Zusammenfließen der Tröpfchen (Koaleszenz). Das Produkt befindet sich nun in der organischen Phase, aus der es durch Umkehrung des Extraktionsvorganges mit einer geeigneten anderen, wässrigen Aufnehmerphase wieder abgegeben werden kann (analog erfolgt die Rückextraktion A'B'C').

**Abbildung 1: Grundprinzip der Solventextraktion (SX) zur Überführung eines Produktes (z.B. Phosphorsäure) aus einer wässrigen in eine organische Phase.**

Im Phos4life-Verfahren wird die Solventextraktion dreimal für folgende Trennaufgaben angewendet:

- 1) Abtrennung von  $\text{Fe}^{3+}$  aus der Rohphosphorsäure
- 2) Rückgewinnung der Eisen(III)chlorid-Lösung und der verdünnten Salzsäure aus der HCl-Rückgewinnung
- 3) Rückgewinnung und Reinigung der Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Nach diesem Mechanismus werden im Phos4life-Verfahren aus der Laugungslösung, in der die Produkte gemischt bzw. verunreinigt vorliegen, reine technische Phosphorsäure, reines Eisen(III)chlorid und technische Salzsäure separiert und als entsprechende Produkt vermarktet.

### 3.2 Beschreibung des gesamten Verfahrens

In Abbildung 2 ist das gesamte Phos4life-Verfahren schematisch dargestellt. Klärschlamm- asche (KSA) wird mit der im Raffinat (1) der  $H_3PO_4$ -Reinigung verbliebenen Restmenge Phosphor- und Schwefelsäure in der Raffinatbehandlung vorbehandelt und dann der eigentlichen Laugung (3) zugeführt. Dort wird mittels Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) nahezu die gesamte Phosphorfracht als Rohphosphorsäure gelöst und die schwermetallentfrachtete Mineralik einer stofflichen Verwertung zugeführt. Die Rohphosphorsäure (4) wird in der Eisenabtrennung mittels Solventextraktion von Eisen befreit, das sonst in grösseren Mengen bei der nachfolgenden Phosphorsäurereinigung störend wirkt. Die eisenarme Rohphosphorsäure (5) wird dem zweiten Solventextraktionskreislauf – der Phosphorsäurereinigung – zugeführt. Die hohe Reinheit und Produktqualität wird in dieser Stufe erreicht. Verunreinigungen werden dabei abgetrennt und der Raffinatbehandlung zugeführt. Die Phosphor-Extraktionsausbeute beträgt bei einem einzigen Durchlauf der Solventextraktionsstufe ca. 65 - 80%, so dass 20 - 35% des aus der KSA gelaugten Phosphors im Raffinat (1), dem wasserseitigen Ablauf der Phosphor-Solventextraktionsstufe verbleiben. Die direkte Rückführung des gesamten Stoffstromes zur Laugung ist durch eine Anreicherung von Störstoffen (Kreislaufführung) und der limitierten Wasserbilanz des Verfahrens nicht möglich. Daher erfolgt die Laugung zweistufig zur Maximierung der Phosphorausbeute. In der Konzentrationserhöhungsstufe wird mit Dampf überschüssiges Wasser aus der verdünnten Phosphorsäure (8) abgetrennt und die gewünschte Zielkonzentration eingestellt (z.B. 75%  $H_3PO_4$ ). Das zuvor abgetrennte Eisen wird aus der organischen Phase der Eisenabtrennung mit Salzsäure zurück extrahiert und der Salzsäurerückgewinnung (6) zugeführt. Dort erfolgt mit einem dritten Solventextraktions- kreislauf die Abtrennung von  $FeCl_3$  aus der salzsauren Eisensalzlösung (6), das nach einer Konzentrationserhöhung durch Verdampfung als Produkt (40%  $FeCl_3$ -Lösung) vermarktet werden kann. Die zurück gewonnene Salzsäure kann anteilig im Kreis geführt werden (7). Der restliche Teil der Salzsäure wird einer Verwertung in der Schwermetallrückgewinnung aus KVA-Rückständen (FLUWA-Verfahren) zugeführt. In der Abwasserbehandlung werden aus dem Ablauf der Raffinatbehandlung (2) die zuvor ausgeschleusten Schwermetalle ausgefällt und verwertet. Das verbleibende, gereinigte Abwasser wird der Kläranlage zugeführt.

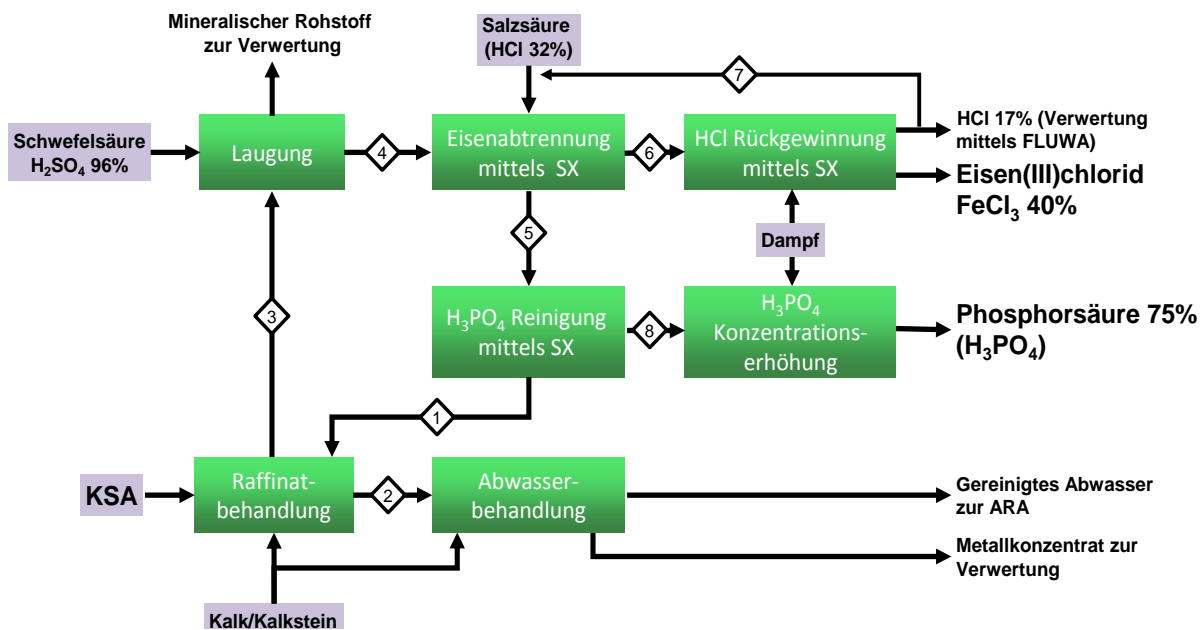


Abbildung 2: Verfahrenskonzept «Phos4life» (SX: Solventextraktion)

## 4 Pilotierung Phos4life

Nachdem im Herbst 2015 alle Einzelstufen des Phos4life-Verfahrens im Labormassstab evaluiert und optimiert wurden und technisch reine Phosphorsäure als qualitativ hochwertiges Produkt hergestellt worden ist, sollte die technische Machbarkeit des Verfahrens im Rahmen der Pilotierung in zwei Phasen getestet werden:

1. Microplant-Pilotierung im Batch-Betrieb (August 2016 bis Januar 2017)
2. Kontinuierliche Pilotierung unter industriellen Bedingungen (Dezember 2017 bis Juli 2018).

Neben der Ermittlung aller prozessrelevanten Stoffströme standen in der Pilotierung die Produktqualitäten des mineralischen Rückstandes und der Phosphorsäure im Fokus.

Dabei wurden in einer ersten Phase, der Microplant-Pilotierung, die aus den Laborversuchen ermittelten Grundlagen in den quasi-kontinuierlichen Gegenstrombetrieb im Technikums- massstab übertragen. In der anschliessend durchgeführten kontinuierlichen Pilotierung unter industriellen Bedingungen (2. Phase) wurde der gesamte Kernprozess des Phos4life-Verfahrens jeweils werktags im 24h-Betrieb gefahren. Nachfolgend werden diese beiden Etappen der Pilotierung erläutert.

### 4.1 Microplant-Pilotierung

Als erster Schritt des Übergangs aus der Laborphase hin zur Microplant-Pilotierung wurden die Eisen- und Phosphorsäure-Solventextraktion im Technikums- massstab in gerührten Solventextraktionsgefässen (Abbildung 3) ausgeführt. Damit konnte die spätere Gegenstrom-Solventextraktion, wie sie in der kontinuierlichen Mischer-Scheider-Anlage bei der industriellen Pilotierung zur Anwendung kommt (vgl. Kap. 4.2), simuliert und wichtige Prozesserkennnisse gewonnen werden.



Abbildung 3: Micro-Plant-Pilotierung der Phosphorsäure-Solventextraktion

Von August 2016 bis Januar 2017 wurde die Microplant-Pilotierung für die beiden Kernprozesse der Eisen- und Phosphorsäure-Solventextraktion durchgeführt. Für beide dieser Prozesse wurden die jeweils notwendigen Extraktions-, Wasch- und Reextraktionsstufen ermittelt und deren Zusammenspiel im Gegenstrombetrieb bis zur Gleichgewichtseinstellung simuliert. Die so ermittelten Betriebsparameter stellen die Ausgangslage für die nachfolgend detaillierter vorgestellte kontinuierliche Pilotierung aller relevanten Kernprozesse dar.

## 4.2 Kontinuierliche Pilotierung unter industriellen Bedingungen

Die Pilotierung des Phos4life-Verfahrens wurde im José-Lladó-Technology-Center des spanischen Entwicklungspartners Técnicas Reunidas (Madrid) durchgeführt. Neben der dort vorhandenen Infrastruktur stand ein kompetentes Team von ca. 80 Personen für die Verfahrensentwicklung und Durchführung der Pilotierung zur Verfügung. Neben dem für die Durchführung der Pilotierung verantwortlichen Team verfügt TR über 8'000 Mitarbeiter mit jahrelanger Erfahrung im Grossanlagenbau, die für spezifische Fragestellungen mit zu Rate gezogen werden können. Das ebenfalls vorhandene und umfangreich ausgestattete eigene analytische Labor ermöglichte die zeitnahe Aufbereitung und Analyse aller Prozessproben. Die gesamte Pilotanlage wurde in einem separaten Gebäudetrakt unter Berücksichtigung aller relevanten Sicherheitsmassnahmen aufgebaut. Sie wurde im Dreischichtbetrieb von Montagmorgen bis Freitagabend betrieben. Mit den zwei Projektleitern waren insgesamt 24 Personen pro Tag aus dem Team von TR mit der Betreuung und dem Betrieb der Pilotanlage beschäftigt. Tabelle 1 zeigt die zur Betreuung und Analytik der Anlage erforderlichen Personalressourcen pro Arbeitstag.

Tabelle 1: Schichtmodell und Personalressourcen für den kontinuierlichen Pilotanlagenbetrieb

Schicht	Arbeitszeit	Anlage/Betrieb	Analytik
1	06:30 to 15:00	3+1+1	2+1
2	14:30 to 23:00	3+1+1	2+1
3	22:30 to 07:00	3+1	2

Im Rahmen der Pilotierung wurde der Kernprozess des Verfahrens im kontinuierlichen Dauerbetrieb getestet (Abbildung 4). Nicht pilotiert wurden die beiden ergänzenden Verfahrensstufen der Salzsäurerückgewinnung sowie die Konzentrationserhöhung der Phosphorsäure. Diese Prozessstufen wurden lediglich im Labormassstab evaluiert. Ihre grosstechnische Umsetzung basiert auf industriereifen Standardanwendungen, die keinen direkten Einfluss auf die wichtigen Prozess- und Stoffkreisläufe haben. Weitergehende Abklärungen und Optimierungen im Hinblick auf die resultierende Produktequalität sollen zu diesen beiden Stufen im Rahmen des auszuführenden Vorprojektes ausgearbeitet werden (siehe Kap.7).

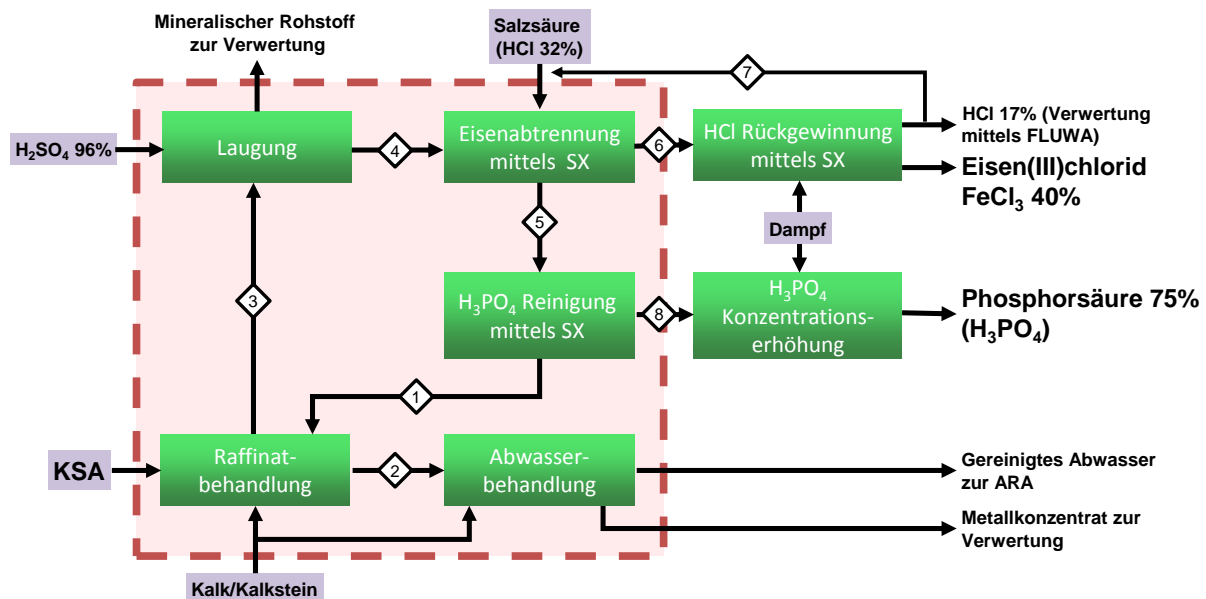


Abbildung 4: Systemgrenze (rot umrandeter Bereich) zum Umfang der kontinuierlichen Pilotierung des Phos4life-Verfahrens unter industriellen Bedingungen (SX: Solventextraktion).



### 4.2.1 Beschreibung der Pilotanlage

Die zur Pilotierung verwendete Klärschlammasche stammte aus der Klärschlammverbrennungsanlage Werdhölzli des Kantons Zürich. Im Rahmen des Projektes war es aufgrund der eingangs erläuterten Infrastrukturvorteile des Madrider Forschungszentrums effizienter, Schweizer KSA nach Madrid zu bringen, als eine Pilotierung in der Schweiz umzusetzen.

In einem ersten Schritt wird die phosphorhaltige Klärschlammasche in der Raffinatbehandlung mit dem Schwefel-/Phosphorsäuregemisch aus dem Ablauf der Phosphorsäure-Solventextraktionsstufe (1) behandelt (Abbildung 4 und 5). Durch die Zugabe von Kalk wird der gesamte Phosphoranteil, der beim vorangegangenen Durchlauf der Phosphorsäurerückgewinnung nicht ins Produkt «Phosphorsäure» transferiert werden konnte, aus dem Raffinat ausgefällt und der stark sauren Laugung zugeführt (3). Die abgetrennten Schwermetalle (2) werden in einer anschliessenden Abwasserbehandlungsanlage separiert und einer Verwertung zugeführt. In der stark sauren Laugung wird aus dem phosphatangereicherten Rückstand der Raffinatbehandlung (3) Phosphor mit Schwefelsäure extrahiert. Mit dieser stark-sauren Laugungsstufe wird auch die hohe Schwermetallabreicherung im mineralischen Rückstand erreicht.



**Abbildung 5:** Im Vordergrund die zweistufige KSA-Laugung und Filtration. Im Hintergrund sind die beiden Einhausungen der Eisen- und Phosphorsäure-Solventextraktionen zu sehen.

Die Aufbereitung und Reinigung der Phosphorsäure erfolgt nun stufenweise mit Hilfe zweier getrennter Solventextraktionskreisläufe (Abbildung 6). Zur Kontaktierung der wässrigen und organischen Phasen werden dazu in beiden Fällen sogenannte Mischer-Scheider-Einheiten verwendet. In der Mischerkammer erfolgt die Tröpfchenbildung zur Vergrößerung der Stoffaustauschfläche und Kontaktierung der Phasen. In der anschliessenden Scheider-Kammer findet der kontinuierliche Phasentrennungs- und Koaleszenzprozess statt, so dass am Ende der Mischer-Scheider-Einheit wieder zwei getrennte Phasen – im Falle der Eisen-Solventextraktion die mit Produkt (Eisen) beladene organische Phase und das produktarme (eisen-abgereicherte) Raffinat – abfliessen und dem nächsten Schritt zugeführt werden können (Abbildung 7).





**Abbildung 6:** Phosphor-Solventextraktion (rechts) und Eisen-Solventextraktion (links) in den Kunststoffeinhausungen untergebracht und am zentralen Abluftsystem angeschlossen.



**Abbildung 7:** Ausschnitt der Eisen-Solventextraktion, die exemplarisch den Einsatz der verwendeten Mischer-Scheider-Einheiten zur Phasenkontaktierung zeigt.

Im ersten Solventextraktionskreislauf wird dreiwertiges Eisen, das in höheren Konzentrationen bei der späteren Phosphorrückgewinnung störend wirkt, aus der Rohphosphorsäure (4) abgetrennt. Mit Hilfe von Salzsäure wird die mit Eisen beladene organische Phase regeneriert und das Salzsäure-Eisen(III)chlorid-Gemisch (6) einer Verwertung als Eisen(III)chloridlösung zugeführt. Die eisenarme Rohphosphorsäurelösung (5) wird anschliessend in einem zweiten Solventextraktionskreislauf aufbereitet. Hier erfolgt die eigentliche Rückge-



winnung und Reinigung der Phosphorsäure hin zur technischen Qualität. Phosphorsäure und anteilig auch Schwefelsäure werden dabei in einem ersten Schritt in die organische Phase überführt. Die Schwefelsäure und weitere Verunreinigungen werden in der anschliessenden Waschstufe gezielt aus der beladenen organischen Phase entfernt, so dass eine möglichst reine Phosphorsäure in der organischen Phase verbleibt. In der letzten Stufe des SX-Kreislaufes wird die gewaschene organische Phase mit heissem Wasser kontaktiert und die Phosphorsäure dabei wieder freigesetzt. Die phosphorsäurefreie organische Phase wird in einem erneuten Beladungszyklus in der Extraktionsstufe zugeführt und somit im System im geschlossenen Kreislauf geführt. Die verdünnte, saubere Phosphorsäure stellt das Produkt aus der Pilotierung dar. Auf eine Konzentrationserhöhung wurde wie eingangs erläutert im Rahmen der Pilotierung verzichtet.

#### **4.2.2 Durchführung der Pilotierung**

Die Pilotierung wurde während 7 Wochen, von Montagmorgen bis Freitagabend durchgeführt. In zwei Kampagnen, einer zweiwöchigen Einfahrphase im Dezember 2017 und einer fünfwoöchigen Optimierungs- und Demonstrationenkampagne von Ende Mai bis Ende Juni 2018 wurde das Verfahren getestet. Insgesamt wurden 840 Betriebsstunden des Phos4life-Prozesses auf der Pilotanlage erreicht. Durchschnittlich wurden dabei ca. 500g KSA pro Stunde bzw. insgesamt ca. 450 kg verarbeitet.

#### **4.2.3 Resultate der Pilotierung**

Detaillierte Entwicklungsberichte sowie ein abschliessender Pilotierungsbericht von TR liegen der Stiftung ZAR vor. Diese enthalten vertrauliche Informationen und ist somit nicht öffentlich zugänglich. Hier werden im Folgenden die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst.

Die Laugungs- und Raffinatbehandlung bestätigten ihre Eignung zur effizienten Rückgewinnung der nahezu gesamten Phosphorfracht und gleichzeitiger Schwermetallentfrachtung des mineralischen Produktes. Aus der eingesetzten Klärschlammasche (Tabelle 2) konnte während der gesamten Pilotierungsdauer Phosphor mit einer Ausbeute von über 95% in technisch reine Phosphorsäure überführt werden. Die mineralische Fraktion wies zudem konstant tiefe Phosphor- und Restmetallgehalte auf (Tabelle 2), die eine Verwertung im Zementwerk gemäss Vorgaben der Schweizer Abfallverordnung (VVEA) ermöglicht.

**Tabelle 2:** Elementgehalte der Klärschlammmasche als Ausgangsmaterial und die Restgehalte der mineralischen Fraktion nach der KSA-Laugung im Verlauf der letzten drei Pilotierungswochen (Woche 5 – 7). Vergleichend sind die Qualitätsanforderungen für die stoffliche Verwertung im Zementwerk (gemäss VVEA) angegeben.

Element	Einheit	KSA	Anforderung für Zement- verwertung gem. VVEA	Restmetallgehalte im mineralischen Rohstoff		
				Woche 5	Woche 6	Woche 7
As	mg/kg TS	20	30	0.3	2.7	1.7
Cd	mg/kg TS	2	5	<1	<1	<1
Co	mg/kg TS	20	250	1.3	4.7	2.6
Cr	mg/kg TS	90	500	10	30	20
Cu	mg/kg TS	800	500	40	60	70
Hg	mg/kg TS	0.1	1	<0.1	<0.1	<0.1
Ni	mg/kg TS	60	500	10	20	30
Pb	mg/kg TS	100	500	80	70	50
Sb	mg/kg TS	15	30	2.6	4.2	3
Sn	mg/kg TS	60	100	10	15	15
Tl	mg/kg TS	n.a.	3	<0.1	<0.1	<0.1
Zn	mg/kg TS	1500	2000	150	180	200
Al	%	3.7	-	1.3	1.4	1.4
Ca	%	13.2	-			
Fe	%	18.0	-	3.9	3.9	5.4
P	%	9.0	-	0.1	0.2	0.1
S	%	0.9	-	16.1	14.9	15.2

Die Solventextraktion erwies sich als gewähltes «Trenn- und Reinigungsverfahren» als sehr leistungsfähig. Nach dem Einfahren der Anlage konnten qualitativ hochwertige Produkte mit konstanter Qualität erzielt werden. Eisen wurde aus der Rohphosphorsäure mit einer Ausbeute von ca. 70% extrahiert. Nach der prozessinternen Aufbereitung, die nicht Gegenstand der Pilotierung war (vgl. Kap. 4.2), kann die erhaltene Eisen(III)chloridlösung als Fällmittel zur Phosphorelimination in Kläranlagen wieder eingesetzt werden eingesetzt oder über den Chemikalienhandel verkauft werden.

Aus dem Prozessschritt der Phosphorsäurereinigung wurde eine ca. 20%ige Phosphorsäure erhalten. Die Zusammensetzung der Phosphorsäurequalität ist in Tabelle 3 für die letzten drei Pilotierungswochen, hochgerechnet auf eine Standardkonzentration für technische Säure von 75%  $H_3PO_4$ , gezeigt. Als Qualitätsvergleich diente eine handelsübliche, technisch reine Phosphorsäure, dies ein auf dem Weltmarkt etabliertes Produkt mit grossem Marktanteil darstellt. Ergänzend ist dazu allerdings festzuhalten, dass die Phosphorsäurequalität nicht einheitlich geregelt ist. Sie hängt vom jeweiligen Einsatz beim Endabnehmer ab und kann anhand der individuellen Anforderungen festgelegt werden.

**Tabelle 3:** Durchschnittliche Qualität der Phosphorsäure (als 75%ige  $H_3PO_4$  angegeben) im Verlauf der letzten drei Pilotierungswochen (Woche 5 – 7) im Vergleich zum intern verwendeten Qualitätsstandard einer handelsüblichen, technisch reinen Phosphorsäure. Die Wochen 6 und 7 sind als Wochenhälften (6-1/6-2 und 7-1/7-2) angegeben.

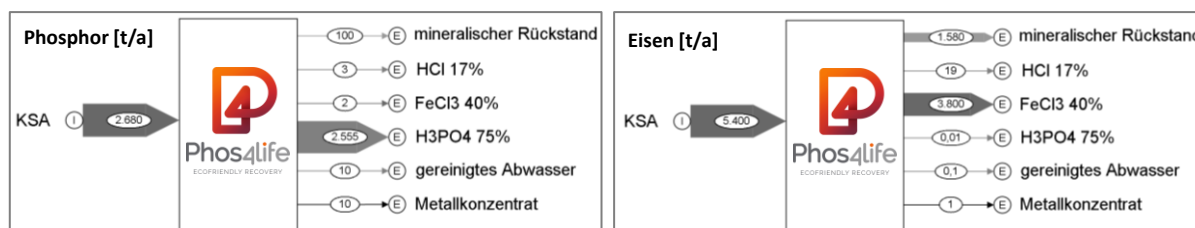
Element	Einheit	Qualitätsstandard [mg/kg]	Phosphorsäurequalität 75% $H_3PO_4$				
			Woche 5	Woche 6-1	Woche 6-2	Woche 7-1	Woche 7-2
Al	mg/kg	-	<1	4	<1	10	8
As	mg/kg	<1	14	16	16	27	19
Cd	mg/kg	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cl	mg/kg	200	63'200	38'800	19'700	2'000	600
Cr	mg/kg	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cu	mg/kg	<1	<1	<1	<1	<1	<1
F	mg/kg	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Fe	mg/kg	<5	8'700	3'250	850	60	<1
Hg	mg/kg	<1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Mn	mg/kg	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ni	mg/kg	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Pb	mg/kg	<1	<1	<1	<1	<1	<1
$SO_4^{2-}$	g/L	0.2	520	90	50	3	1
Zn	mg/kg	<10	140	410	1'100	550	130

Im zeitlichen Verlauf der Pilotierung konnte durch die laufende Prozessoptimierung eine kontinuierliche Verbesserung der Phosphorsäurequalität erreicht werden. Die Chlorid-, Eisen- und Sulfatkonzentrationen konnten zum Ende der Pilotierungskampagne (2. Hälfte Woche 7) in den Bereich des Zielwertes abgesenkt werden. Bei Sulfat besteht dabei noch weiteres Optimierungspotential im Rahmen der Produktaufkonzentrierung, die nicht Gegenstand der Pilotierung war. Die entsprechenden Prozesse sind aus der primären Phosphorsäureaufbereitung bekannt (Fällung des Sulfates mit Bariumkarbonat) und können demzufolge im Rahmen des Vorprojektes (Kap.7) mit berücksichtigt werden. Die höheren Chloridgehalte im Produkt konnten durch die im Pilotsystem vorliegenden Grössenverhältnisse, bedingt durch die gewählte Dimensionierung der Mischer-Scheider-Einheiten, erklärt werden. Die damit verbundene höhere Verschleppung von Chlorid aus der Eisen-Solventextraktionsstufe (als «Entrainment») in die Phosphor-Solventextraktionsstufe wird bei einer grosstechnischen Anlage deutlich geringer ausfallen, da die Rührwerks- und Behältergeometrie dann daraufhin abgestimmt werden. Es ist daher davon auszugehen, dass die Chlorid-Qualitätsanforderungen ohne weitere Zusatzmassnahmen eingehalten werden können.

Weiterer Optimierungsbedarf ist bei den beiden Elementen Arsen und Zink notwendig. Die Optimierung des Zinkgehalts kann durch eine weitere Anpassung des pH-Wertes in der Abwasserbehandlung und die Optimierung der Waschstufe im Phosphorsäure-Solventextraktionskreislauf erfolgen. Bei Arsen können analog zur oben diskutierten Situation zur Sulfatreduktion etablierte Prozesse der Primärindustrie als Nachbehandlungsschritt implementiert werden, da durch die chemische Analogie von Phosphor und Arsen diese Thematik in der Phosphorsäureproduktion weit verbreitet ist. Ergänzende Arbeiten zur Optimierung dieser beiden Punkte werden im Rahmen der ersten Etappe des auszuführenden Vorprojektes (siehe Kap.7) durchgeführt.

Den stofflichen Transfer der beiden Hauptbestandteile Phosphor und Eisen zeigt ausgehend von einem KSA-Input von 30'000 Tonnen pro Jahr die nachfolgende Abbildung 8. Die Hauptfracht des enthaltenen Phosphors (>95%) wird demzufolge in das Produkt Phosphorsäure ( $H_3PO_4$ ) transferiert. Eisen konnte zu 70% in das Produkt Eisen(III)chlorid überführt werden.

Die abgetrennten Schwermetalle werden mit dem Metallkonzentrat einer Verwertung zugeführt. Mengenmässig stellen darin die Elemente Aluminium, Kupfer und Zink den Hauptanteil der Metallfracht dar.



**Abbildung 8: Phosphor- und Eisenflüsse bei einem KSA-Input von 30'000 t/a und deren Verteilung auf die Produkte bzw. Rückstände**

Mit den aus der Pilotierung gewonnenen Erkenntnissen ist der Anlagenbauer TR nun in der Lage, die Skalierung der industriellen Anlage vorzunehmen. Der Massstab zur Übertragung der Pilotanlage auf eine zukünftige Grossanlage entspricht typischen Skaleneffekten, die im Rahmen der von TR bisher bei analogen Projekten zur Solventextraktion erfolgreich umgesetzt Projekten auch zur Anwendung kam. So wurde beispielsweise die in Namibia 2003 gebaute Zink-Solventextraktion (Scorpion Zinc, 150'000 t/a Zink) erfolgreich mit einem Skalierungsfaktor von >10'000 umgesetzt. Derart hohe Skalierungsfaktoren sind somit in der Solventextraktion grosstechnisch realisierbar.

Die Leistungsfähigkeit des Phos4life-Verfahrens konnte unter industriellen Bedingungen erfolgreich gezeigt werden. Das Verfahren erwies sich als praxistauglich und zuverlässig. Nach Ermittlung der optimalen Betriebsbedingungen konnten konstant hohe Produktqualitäten und Extraktionsausbeuten für die beiden Hauptprodukte Phosphorsäure und Eisen(III)chlorid-lösung erzielt werden. Die hohen Zielvorgaben konnten im Hinblick auf eine effiziente stoffliche Verwertung der Klärschlammasche und ein robustes Verfahren erfüllt werden. Die aus der Pilotierung abgeleiteten offenen Fragen und Optimierungsansätze sollen im Rahmen des Vorprojektes vertieft untersucht werden (siehe Kap. 7). Für Klärschlammasche steht somit mit dem Phos4life-Verfahren ein erprobtes Verfahren zur grosstechnischen Umsetzung und Erfüllung der Zielvorgaben zur Verfügung.

### 4.3 Auswirkungen auf den Businessplan 1.0

Die aus der Pilotierung resultierenden Stoffströme sind zusammenfassend in der nachfolgenden Massenbilanz (Abbildung 9) für eine Anlage mit 30'000 t/a KSA-Durchsatz dargestellt.

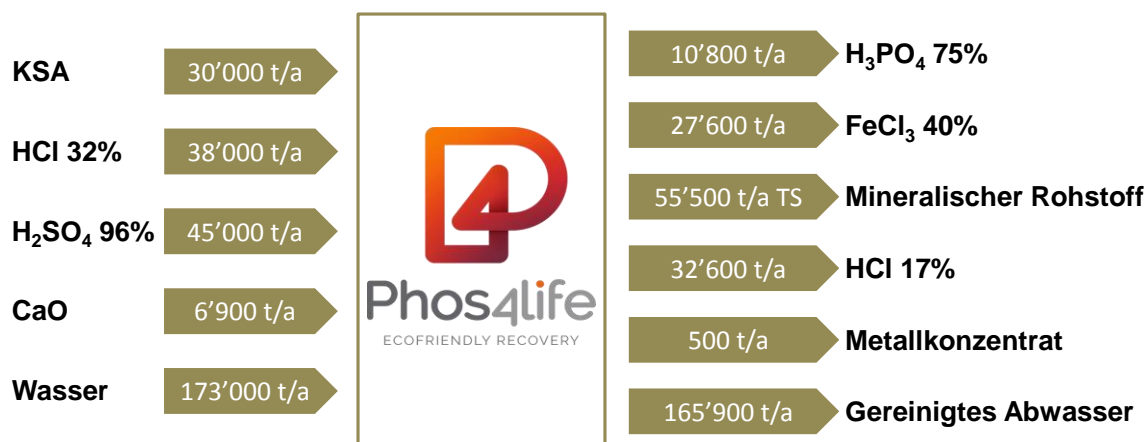
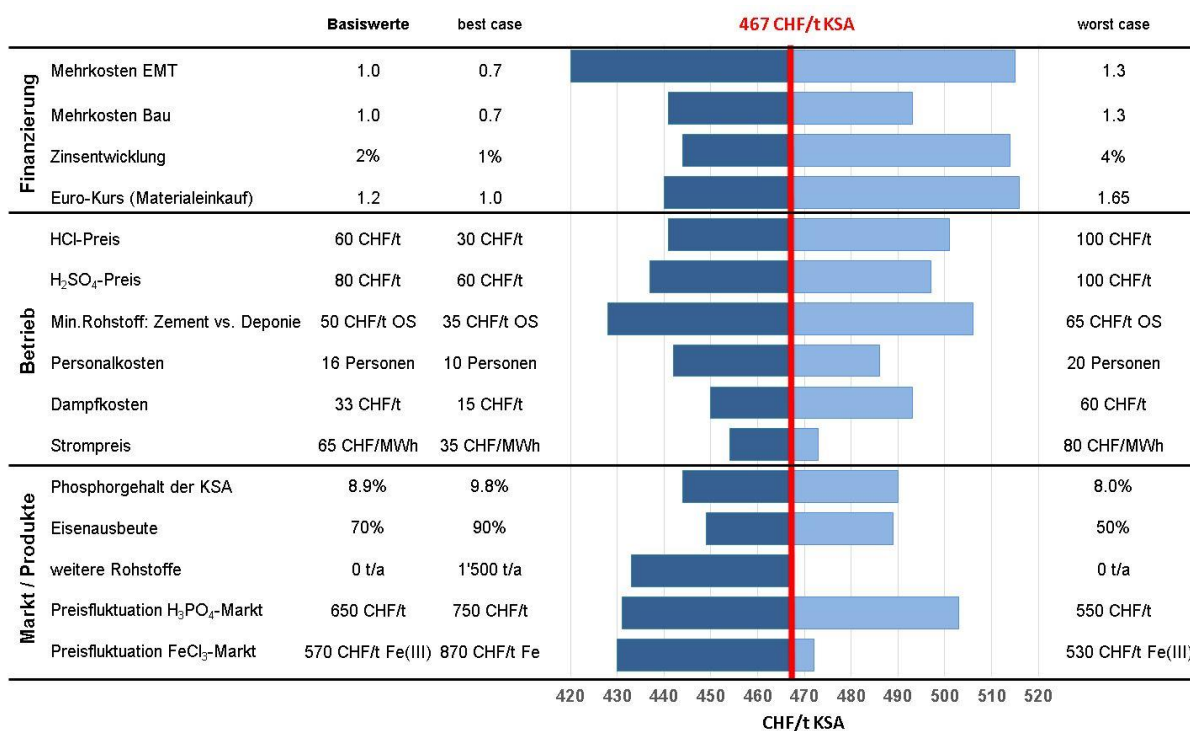


Abbildung 9: Massenbilanz des Phos4life-Verfahrens für eine Anlage mit 30'000 t/a KSA-Input.

Gegenüber dem im Businessplan 1.0 dargestellten Betriebsaufwand von 670 CHF pro Tonne Klärschlammasche (ohne die Berücksichtigung der dazumal eingerechneten Reserve von 63 CHF/t KSA) liegen die anhand der Pilotierung ermittelten Kosten mit ca. 630 CHF/t KSA geringfügig tiefer. Die Betriebsmittelkosten konnte dabei im Rahmen der Pilotierung mit einer Genauigkeit von  $\pm 20\%$  ermittelt werden. Genauere Angaben zu den notwendigen Investitionskosten sind erst nach Abschluss des geplanten Vorprojektes verfügbar, da diese Kosten sehr stark vom Standort und den dort realisierbaren Synergien abhängen (Kap. 7). Anhand der in Abbildung 10 gezeigten Kostensensitivitätsanalyse wird der Einfluss durch Veränderungen während der Bau-/Investitionsphase (Finanzierung), der Betriebsphase und durch Marktveränderungen aufgezeigt. Dabei wird ausgehend vom derzeit kalkulierten Basisszenario jeweils ein «best-case» und «worst-case» Szenario mit den prognostizierten bzw. aus der Vergangenheit abgeleiteten Kostenvariationen dargestellt.

Betrachtet man nun in erster Linie die anhand der Pilotierung genauer ermittelten operativen Aufwände, so stellt dabei die Verwertung des mineralischen Rückstandes den grössten Kostentreiber dar. Dort sind weitergehende Verhandlungen mit den potentiellen Abnehmern empfehlenswert um diese Unsicherheit im Laufe der nächsten Projektetappe weiter reduzieren zu können. Der ebenfalls signifikante Einfluss der Salzsäurekosten ist im Hinblick auf den starken Preisrückgang in den letzten 3 Jahren als weniger kritisch anzusehen. Seit 2017 liegen die Salzsäurekosten unter 50 CHF/t und somit unterhalb des dargestellten Basisszenarios. Der angegebene «worst-case» mit HCl-Kosten von 100 CHF/t (Situation vor 2014) ist derzeit nicht zu erwarten, aber eben auch nicht ganz auszuschliessen. Generell können die auf dem Chemikalienmarkt vorhandenen Volatilitäten nicht vorhergesagt bzw. aus einer Retroperspektive abgeleitet werden. Die Chemikalienkosten werden sich somit laufend ändern und eine Anpassung der Bearbeitungskosten pro Tonne KSA wird demzufolge Anhand der jährlich resultierenden Mehr- und Minderkosten transparent erfolgen müssen. Analoges gilt auch für alle anderen in der Sensitivitätsanalyse dargestellten Parameter. Ein ebenfalls wichtiger Aspekt sind die Energiekosten am späteren Standort. Da sowohl für die Eisen(III)chlorid- als auch die Phosphorsäureproduktion grössere Wassermengen zur Konzentrationserhöhung verdampft werden müssen, ist die nachhaltige und kostengünstige Dampfvorsorgung ein entscheidendes Standortkriterium (siehe Kap.7).



**Abbildung 10: Kostensensitivitätsanalyse Phos4life**

Eine ähnliche Variabilität zeigt der Chemikalienmarkt auch auf der Vermarktung der Produkte. Um auch hier genauere Aussagen zu den realisierbaren Marktpreisen der Produkte zu erhalten, sind die erwähnten Prozessoptimierungen abzuwarten. Positiv wirken sich phosphorhaltige Rohstoffe aus, die im Idealfall eingesetzte Chemikalien substituieren können. Im best-case-Szenario ist dies für einen in der Schweiz anfallenden Phosphorrückstand dargestellt, der einerseits Neutralisationschemikalien (Kalziumoxid) ersetzt und andererseits auch mehr Phosphorsäureprodukt generiert.

Anhand der gewonnenen Prozesskenntnisse ist davon auszugehen, dass sich die Kostenstruktur des gesamten Phosphor-Minings gegenüber derjenigen aus dem Businessplan 1.0 nicht signifikant verändert hat. Der erwartete leichte Rückgang in den Betriebsaufwänden liegt innerhalb der angegebenen Kostenunsicherheit und ist damit nicht signifikant. Mit der Pilotierung konnten demnach die damals im Businessplan 1.0 getroffenen Annahmen bestätigt werden. Die gemittelten Verwertungskosten einer Tonne entwässerten Klärschlammes werden im Kanton Zürich mit der Phosphorrückgewinnung immer noch günstiger sein als es vor der Realisierung der zentralen Klärschlammverbrennungsanlage im Werdhölzli der Fall war.

Weiterführende Arbeiten sollen hierzu im Rahmen des Vorprojektes ergänzende Erkenntnisse am konkreten Standort und unter Einbezug von dort nutzbaren Synergien liefern.



## 5 Ökobilanzielle Betrachtung des Phos4life-Verfahrens

Die ETH Zürich hat in einer Ökobilanz die Phosphorsäureproduktion aus Rohphosphat der Primärindustrie (Abbau in der Mine) mit derjenigen des Phos4life-Verfahrens (P4L) aus KSA verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass das Phos4life-Verfahren deutliche ökologische Vorteile gegenüber der Primärproduktion aufweist (Abbildung 11). Während die Primärgewinnung die Umwelt belastet, führt das Phos4life-Verfahren durch die Kreislaufführung der zurück gewonnenen Produkte zu einer Umweltentlastung<sup>[1]</sup>.

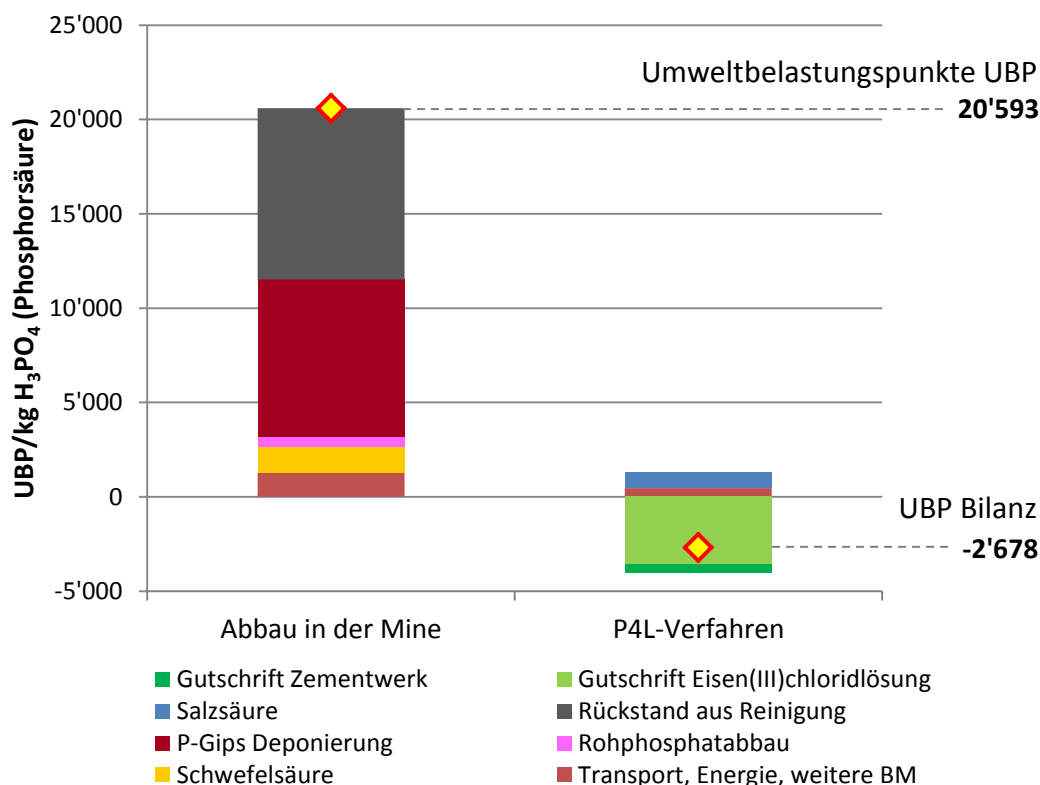


Abbildung 11: Ökobilanzieller Vergleich der Phosphorsäureproduktion aus Rohphosphat (Abbau in Mine, Primärgewinnung) und Klärschlammasche mit dem Phos4life-Verfahren (P4L), adaptiert nach J. Mehr 2018<sup>[1]</sup>.

Seitens der primären Phosphorsäuregewinnung aus Rohphosphat sind die Deponierung des radioaktiven Rückstands, dem sogenannten «Phosphor-Gips» und die «Verwertung» der im Zuge der Phosphorsäurereinigung abgetrennten Schwermetalle im Mineraldünger bzw. dem Reinigungsrückstand die bedeutendsten negativen Umwelteinflüsse. Beim Phos4life-Verfahren stellt hingegen die Eisen(III)chlorid-Rückgewinnung den deutlichsten Umweltvorteil dar, so dass dies den negativen Umwelteinfluss des erforderlichen Chemikalieneinsatzes noch deutlich überwiegt. Dabei ist anzumerken, dass die im Phos4life-Verfahren eingesetzte Schwefelsäure als Nebenprodukt der europäischen Metallurgie (Zink- bzw. Kupferhütten) anfällt und hier ohne Auswirkung bilanziert wurde. Im Rahmen einer durchgeführten Sensitivitätsanalyse konnte allerdings aufgezeigt werden, dass selbst unter Berücksichtigung der analogen Schwefelsäureumweltwirkung der Primärgewinnung keine signifikante Veränderung des Gesamtbildes resultiert und Phos4life immer noch deutlich positiver abschneidet<sup>[1]</sup>.

Der zuvor erwähnte Effekt des Schwermetalltransfers aus der primären Phosphorsäurereinigung hin zum Mineraldünger, zu dessen Herstellung bisher qualitativ minderwertige Phosphorsäure (Düngemittelqualität) eingesetzt wird, ist heutzutage weltweit etablierte Praxis. Da die Verarbeitung von Rohphosphat zur Phosphorsäure sowie die nachfolgende Reinigung zur Vermarktung höherer Produktqualitäten in der Regel am gleichen Standort stattfindet, und analog zur hier im Phos4life-Verfahren eingesetzten Solventextraktion auch bei der

Primärgewinnung pro Durchlauf der Reinigungsstufe nur etwa 60% der eingesetzten Säure als technisch reines Produkt gewonnen werden kann, wird die schwermetallhaltige Restsäure in der Düngemittelproduktion gemeinsam verarbeitet<sup>[2]</sup>. Dies zeigt sich beispielsweise in den relativ hohen Cadmiumgehalten der in der Schweiz eingesetzten primären Mineraldünger, die geltende Grenzwerte zum Teil deutlich überschreiten<sup>[3]</sup>. Durch deren intensiven Einsatz in der Landwirtschaft resultiert daraus insbesondere ein Anstieg der Cadmium- und Uranbelastung in den Böden bzw. im Grundwasser.

Da die Phosphorsäure in der Düngemittelproduktion der zentrale Baustein ist und etwa 2/3 der in konventionellen Mineraldüngern enthaltenen Phosphormenge aus ihr stammt, kommt deren Qualität eine besondere Bedeutung zu. Damit für die landwirtschaftliche Grundversorgung mit Phosphor ausreichend qualitativ hochwertige, schadstoffarme Produkte zur Verfügung stehen, sollte hierfür qualitativ bessere Phosphorsäure eingesetzt werden (Abbildung 12)<sup>[4]</sup>. Die Nutzung von sekundären, schadstoffarmen Phosphorprodukten, wie beispielsweise mit dem Phos4life-Verfahren hergestellte Phosphorsäure, bringen dazu einen bedeutenden ökologischen Mehrwert gegenüber den importierten Mineraldüngern.

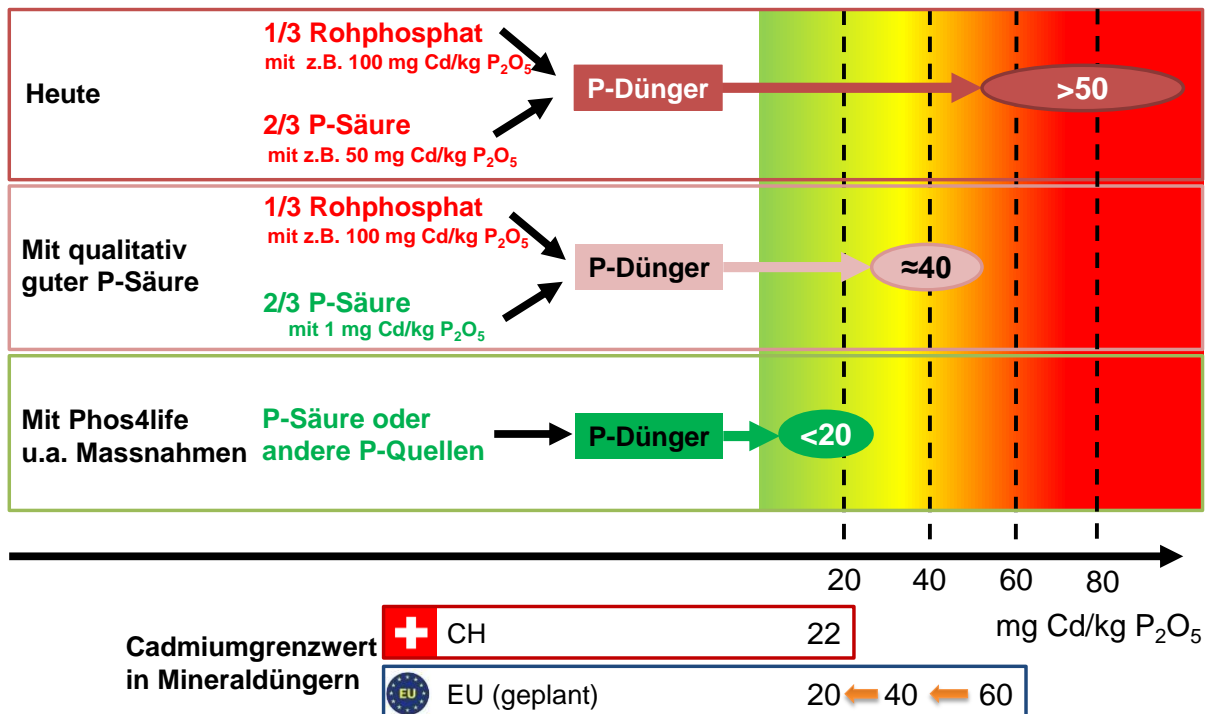


Abbildung 12: Zusammenhang der Cadmiumgehalte in primären Mineraldüngern je nach Qualität der verwendeten Rohstoffe und Vergleich mit der heute gültigen Schweizer Gesetzeskonformität. Der europäische Cd-Grenzwert ist Gegenstand laufender Verhandlungen und derzeit noch nicht verbindlich.

## 6 Erkenntnisse aus dem Umfeld der Phosphorrückgewinnung

Zur Rückgewinnung des Phosphors aus dem Abwasserpfad stehen in der Schweiz vor allem zwei Wege, die sich an der bestehenden Infrastruktur orientieren, zur Verfügung. Einerseits ist dies die Möglichkeit der Phosphorrückgewinnung aus der Abwasser- bzw. Schlammphase oder andererseits die Rückgewinnung nach der thermischen Verwertung des Klärschlammes aus der Klärschlammmasche. Da heute in der Schweiz bereits schon über 60% der anfallenden Klärschlämme in einer Monoverbrennungsanlage thermisch verwertet und für die nachfolgende Phosphorrückgewinnung mineralisiert werden, stellt dies in Anbetracht der in diesen Infrastrukturfad bereits getätigten Investitionen den derzeitigen Hauptansatzpunkt zur Phosphorrückgewinnung dar. Daneben bildet der Pfad der Phosphorrückgewinnung aus der Wasser-bzw. Schlammphase mit nachfolgender thermischer Verwertung im Zementwerk den zweiten mengenrelevanten Pfad. Lokale, alternative Lösungsansätze runden das Gesamtbild an potentiellen Verfahren und Lösungsansätzen ab, die aber mengenmässig sowohl im Sinne der Klärschlammverwertung als auch der Phosphorrückgewinnung aus kommunalem Abwasser nicht stark ins Gewicht fallen werden.

Im Rahmen einer «Verfahrenstechnischen Marktanalyse für die Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasserpfad»<sup>[5]</sup> wurden für die in der Schweiz relevanten Infrastrukturfade Lösungsansätze zur Phosphorrückgewinnung im Rahmen eines Hearings präsentiert und evaluiert.

Wichtige Erkenntnisse daraus sind:

- die in der VTMA vorgestellten Lösungen sind bezüglich der technologischen Reife sehr unterschiedlich,
- zum damaligen Zeitpunkt (Mai 2018) waren die notwendigen Grundlagen für einen fundierten Verfahrensentscheid noch nicht fertig ausgearbeitet,
- in dieser Situation ist einfaches Abwarten jedoch keine Lösung. Die erfolgversprechendsten Lösungen sind weiter zu entwickeln, damit in ca. zwei Jahren die erforderlichen Entscheide gefällt werden können,
- wichtige Grundsatzentscheide, wie Exportfragen, Anforderungen an Stand der Technik und finanzielle Unterstützung, sind auf Ebene Bund bald möglichst zu fällen.

Im Weiteren wird nur noch auf Verfahren eingegangen, deren Ausgangsmaterial Klärschlammmasche darstellt, da dies der Zielsetzung des Kantons Zürich durch die Umstellung auf die zentrale Klärschlammverwertungsanlage Werdhölzli entspricht.

Im Bereich dieser Verfahren dominieren Wege mit dem Ziel der Phosphorsäureproduktion das derzeitige Entwicklungsfeld. Dementsprechende Konzepte werden von verschiedenen Anbietern derzeit erarbeitet bzw. befinden sich in der Umsetzungsphase. Von diesen Konzepten kommt derzeit keines für eine Umsetzung in der Schweiz in Frage, da sie entweder noch zu wenig ausgereift bzw. die hier vorhandene Infrastruktur aus dezentralen, eher kleineren Abwasserreinigungsanlagen (ARA), eine vorteilhafte Umsetzung dieser Prozesse nicht ermöglicht. So ist es ARAs in der Schweiz aufgrund ihrer Grösse beispielsweise nicht möglich, die in verdünnten Prozessabwässern der Phosphorrückgewinnung zugeführten Eisen- und Aluminiumsalze, die über ihren Eigenbedarf hinausgehen, prozessintern zu verarbeiten. Dies limitiert somit die mögliche Ausbaugrösse der jeweiligen Phosphorrückgewinnungsanlage deutlich, so dass positive Skaleneffekte nur in weitaus geringerem Ausmass genutzt werden können.

Eine detaillierte Einschätzung der projektbegleitenden Steuergruppe, die sich im Rahmen ihrer mehrjährigen Arbeit unter anderem intensiv mit der Umfeldbeobachtung auseinandergesetzt hat, ist dem Auftraggeber ausgehändigt worden.

## 7 Ausblick Vorprojekt «Emmenspitz»

Im Emmenspitz befinden sich der Zweckverband der Abwasserregion Solothurn-Emme (ZASE) und die Kehrriechtverwertungsanlage (KVA) KEBAG. Im Jahre 2023 soll dort das SwissZinc-Verfahren zur schweizweiten Metallrückgewinnung aus Rückständen der KVAs seinen Betrieb aufnehmen und jährlich etwa 2'000 Tonnen hochreines Zinkmetall produzieren. Kernstück dieses Verfahrens ist die Solventextraktion, die auch als zentrales Element im Phos4life-Verfahren eingesetzt wird. Sie wird in beiden Fällen vom spanischen Generalunternehmer Técnicas Reunidas SA (Madrid) geliefert werden.

Zur Nutzung der damit verbundenen Synergien soll im Rahmen des auszuführenden Vorprojektes ab März 2019 untersucht werden, ob sich das Phos4life-Verfahren mit weiteren Partnern – den Produzenten von ca. 30'000 – 40'000 Tonnen KSA – am gleichen Standort integrieren lässt. Positive Skaleneffekte durch die gleichzeitige Bauphase der neuen KVA KEBAG Enova (2025), der SwissZinc-Anlage (2024) und der möglichen Phos4life-Umsetzung könnten somit genutzt und quantifiziert werden.

Die weitaus grössten Synergien wird es auf der operativen Ebene geben. Gemeinsamkeiten im Bereich der Betriebsführung der Zink- und Phosphorrückgewinnungsanlage, des Qualitätsmanagements, der Prozessanalytik, der Materialbeschaffung und -bewirtschaftung, des Schichtbetriebs und der Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten können vorteilhaft genutzt werden. Zudem bietet der Standort Emmenspitz neben der ausreichend vorhandenen Dampf- bzw. Energielieferung durch die KVA und seine zentrale Lage weitere Vorteile, so dass die Prüfung der Integrierbarkeit des Phos4life-Verfahrens sinnvoll ist.

Auswirkungen dieser Effekte auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens sowie die Beantwortung einzelner offener Fragen, die sich im Rahmen der Pilotierung ergeben haben, sollen bis Ende 2020 erarbeitet werden. Die Finanzierung des Projektes soll durch die Beteiligung der potentiellen KSA-Anlieferer sichergestellt werden. Sollte das Vorprojekt zu einem positiven Abschluss führen, so liegt ein fertiges Konzept zur effizienten und nachhaltigen Phosphorrückgewinnung vor, das anschliessend umgesetzt werden kann.

## 8 Literaturangaben

- [1] J. Mehr, S. Hellweg (2018), Studie zum ökologischen Vergleich der Produktion von Phosphorsäure aus Klärschlammasche mittels Phos4life-Verfahren mit der Primärproduktion von P-Säure aus Rohphosphat.
- [2] R. Gilmour (2014) Phosphoric Acid: Purification, Uses, technology and Economics, CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [3] BLW (2015) Marktkampagne Dünger 2011/2012, Kennzeichnung und Schwermetalle
- [4] L. Morf, S. Schlumberger, F. Adam, G. Diaz Nogueira (2018), Urban Phosphorus Mining in the Canton of Zurich: Phosphoric Acid from Sewage Sludge Ash, erschienen in *Phosphorus Recovery and Recycling*, H. Ohtake, S. Tsuneda (eds), Springer Nature Singapore Pte Ltd.
- [5] L. Morf (2018) Schlussbericht «Verfahrenstechnische Marktanalyse für die Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasserpfad»