

Phosphorrückgewinnung im Rahmen der Klärschlammbehandlung

– das EU-Projekt P-REX –

Jan Stemann, Christian Kabbe und Christian Adam

1.	Technische Möglichkeiten der P-Rückgewinnung aus Abwasser.....	751
1.1.	P-Rückgewinnung aus Klärschlamm.....	752
1.2.	P-Rückgewinnung aus Klärschlammaschen.....	755
2.	Bewertung der Verfahren.....	758
2.1.	Leistungsfähigkeit, Kosten, Pflanzenverfügbarkeit und Ökotoxizität der Produkte	758
2.2.	Vergleichende Ökobilanz der zu untersuchenden Prozesse.....	759
3.	Europaweite Umsetzung von P-Recycling aus dem Abwasserpfad.....	759
3.1.	Problemstellung.....	759
3.2.	Hürden bei der Umsetzung von P-Recycling.....	760
3.3.	Möglichkeiten zur Verbesserung der Rahmenbedingungen.....	762
4.	Literatur	762

Das Element Phosphor ist für alle Lebewesen essentiell. Es ist insbesondere für den Energiestoffwechsel (ATP, ADP), das Speichern und Auslesen von Erbinformationen (DNA, RNA) sowie den Knochenbau unverzichtbar und kann weder synthetisiert noch substituiert werden. Für die Pflanzen- und Tierproduktion werden aus diesem Grund erhebliche Mengen an Phosphor benötigt. Wird dem Ackerboden durch das Pflanzenwachstum und die anschließende Ernte Phosphor entzogen, so muss dieser zum Erhalt der Ertragsfähigkeit den landwirtschaftlichen Flächen wieder zugeführt werden. Die weitverbreitete direkte Ausbringung von Klärschlamm wird zunehmend kritisch hinterfragt und ist in vielen EU Ländern deutlich rückläufig bzw. verboten. Neben der Hygieneproblematik sind hier insbesondere erhöhte Schwermetallgehalte sowie organische Schadstoffe als kritisch anzusehen.

Die Zufuhr von Phosphor auf landwirtschaftliche Flächen geschieht zum Teil durch die Anwendung von Wirtschaftsdüngern aber auch durch die Zufuhr mineralischer Phosphordünger aus externen Quellen auf Rohphosphatbasis. Rohphosphate enthalten Schadstoffe wie As, Cd, Cr, Pb, Hg und U, die über den Dünger in die Nahrungskette gelangen können [1].

Insbesondere Cd und U (bis zu 1.000 ppm) liegen in bedeutenden Konzentration vor [2]. Bei einer Weltjahresproduktion von 210 Millionen Tonnen und geschätzten Reserven von 67 Milliarden Tonnen ergibt sich zwar eine statische Reichweite von 320 Jahren [3]. Neu erschlossene Rohphosphatquellen sind allerdings in der Regel durch steigende Förderkosten sowie durch z.T. hohe Schadstoffgehalte gekennzeichnet. Die EU ist auf den Import von Rohphosphaten oder Phosphordüngemitteln angewiesen, da es nicht über relevante Vorkommen verfügt. Die erschlossenen Hauptvorkommen sind in China, Marokko/West Sahara, Südafrika und den USA lokalisiert. Es ergibt sich also zukünftig für die EU eine komplexe Situation auf dem Weltmarkt, da sie vollständig auf Importe angewiesen ist, und die wenigen Exportländer zum Teil einen erheblichen Eigenbedarf haben und teilweise politisch instabil sind. Aus den aufgeführten Gründen befassen sich schon seit einiger Zeit wissenschaftlich orientierte Institutionen und Unternehmen mit den Rückgewinnungspotentialen von Phosphor aus Abfallströmen.

Ziele von P-REX

Eine Vielzahl von technischen Rückgewinnungsprozessen für Phosphor steht zur Verfügung. Trotzdem ist der Anteil von mineralischen Recyclingdüngern im Vergleich zum Phosphoreinsatz aus Mineraldüngern sehr gering. Durch das EU-Forschungsprojekt P-REX soll die Implementierung und Verbreitung technischer Phosphorrückgewinnungsverfahren vorangetrieben werden. Langfristiges Ziel ist die EU-weite Umsetzung von effektiver und nachhaltiger P-Rückgewinnung und Recycling aus dem Abwasserpfad unter Berücksichtigung regionaler Bedingungen und Bedarfe.

Um dies zu erreichen werden verschiedene interdisziplinäre Ansätze verfolgt:

- Einige vielversprechende und praxisnahe Technologien zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und Klärschlammasche befinden sich zurzeit im Übergang von der Verfahrensentwicklung zur Verfahrensdemonstration oder sind bereits im Industriemaßstab im Betrieb. Die wissenschaftliche Begleitung technischer Prozesse im wirtschaftlich tragfähigen Großmaßstab soll anhand realer Daten und Erfahrungen offene Fragen im Bereich des Prozessdesigns, des Betriebs und der Leistungsfähigkeit der Prozesse klären.
- Die Produkte der verschiedenen Recyclingprozesse sollen systematisch untersucht und bewertet werden. Die wichtigsten Kriterien sind dabei die Pflanzenverfügbarkeit (Düngewirksamkeit) des Phosphors und ökotoxikologische Effekte (Unschädlichkeit).
- Marktbarrieren und Marktpotentiale für neue Recyclingtechnologien und Recyclingprodukte werden analysiert .
- Basierend auf den Erfahrungen und Ergebnissen sollen Strategien und Empfehlungen für eine umfassende und effiziente P-Rückgewinnung aus dem Abwasserpfad entwickelt werden. Dies schließt Ansätze für eine gezielte Marktentwicklung für unterschiedliche Regionen und Randbedingungen ein. Die Empfehlungen sollen auf EU Ebene in der Form eines Dossiers sowie eines Leitfadens vermittelt werden.

1. Technische Möglichkeiten der P-Rückgewinnung aus Abwasser

Bei allen zur Zeit als erfolversprechend diskutierten P-Rückgewinnungsverfahren wird der Phosphor zunächst in eine feste Phase, den Klärschlamm, überführt. Man bedient sich chemischer bzw. biologischer Eliminationstechniken. Chemisch lässt sich das gelöste Phosphat aus der Wasser- in die Festphase überführen und fixieren. Ein begrenzter Anteil von Kläranlagen (vor allem große Anlagen) verfügt über eine sogenannte biologische P-Elimination, bei der Phosphor in der Biomasse akkumuliert und fixiert wird. Durch die Überführung in eine feste Phase kommt es zu einer deutlichen Aufkonzentration des Phosphors. Dies ist für die Effizienz einer anschließenden Rückgewinnung entscheidend.

Anschließend findet je nach Verfahren eine unterschiedliche Weiterbehandlung statt. Bild 1 vergleicht schematisch die verschiedenen Rückgewinnungsverfahren mit den wichtigsten Prozessschritten. Unterschieden werden können zunächst Verfahren, die den Phosphor aus dem Klärschlamm zurückgewinnen, und Verfahren, die den Phosphor aus der Asche im Anschluss an die Monoverbrennung zurückgewinnen.

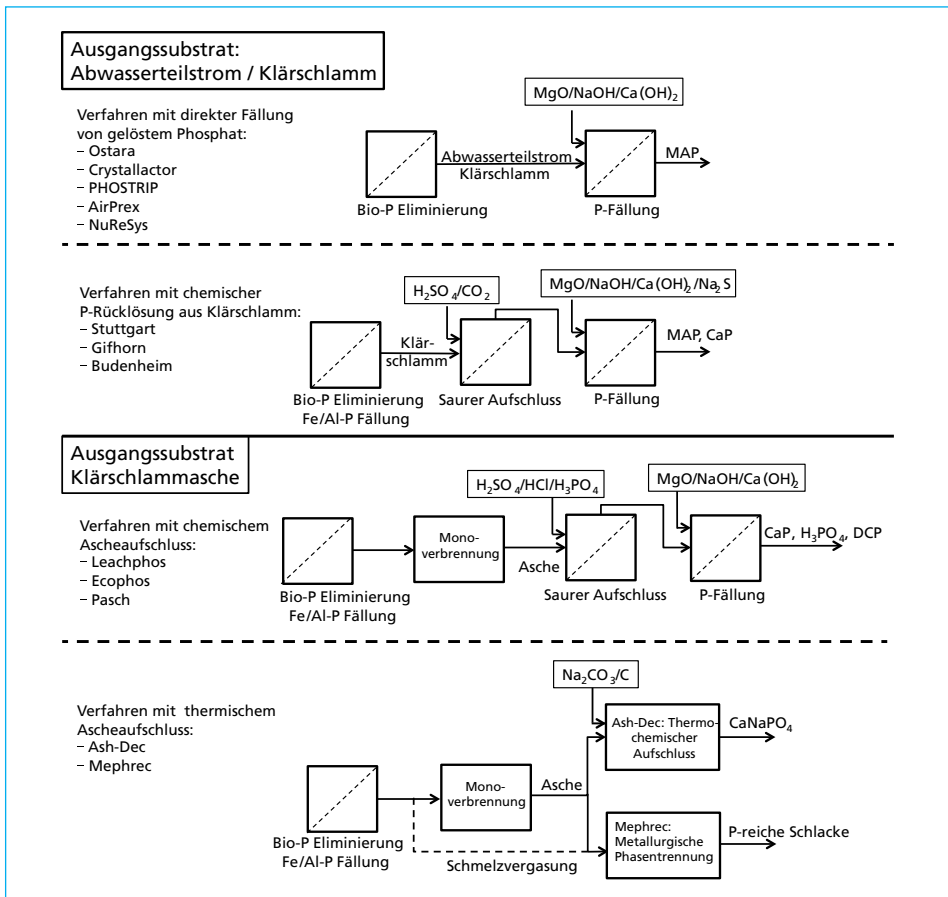


Bild 1: Schematische Darstellung der verschiedenen P-Rückgewinnungsverfahren mit den wichtigsten Prozessschritten

Bei der Rückgewinnung aus Klärschlamm kann zwischen den Verfahren mit direkter P-Fällung und den Verfahren mit chemischer Rücklösung und anschließender P-Fällung unterschieden werden. Bei der Rückgewinnung aus Klärschlammaschen kann zwischen nasschemischen Aufschluss-/Leachingverfahren und thermochemischen Verfahren unterschieden werden. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Verfahrensansätze näher erläutert und die einzelnen Verfahren gegenübergestellt.

1.1. P-Rückgewinnung aus Klärschlamm

Direkte Fällung von gelöstem Phosphat

Spezielle Bio-P Mikroorganismen (Anreicherung in Bio-P Kläranlagen) nehmen den Phosphor aus dem Abwasser unter aeroben Bedingungen im Übermaß auf (*luxury uptake*), und geben ihn unter anaeroben Bedingungen in Anwesenheit von leicht abbaubarem organischen Substrat in hoher Konzentration wieder ab. Durch diesen Mechanismus kann im Vergleich zum Rohwasser eine deutliche Aufkonzentration gelöster Phosphate in einem Abwasserteilstrom erreicht werden und anschließend gefällt werden. Diese Variante ist derzeit das am weitesten verbreitete Phosphorrückgewinnungsverfahren [4].

Je nach vorhandener Infrastruktur der Bio-P Kläranlagen kann man den nasschemischen Rückgewinnungsschritt in Form einer gezielten Fällung unter optimalen pH-Bedingungen direkt nach der Faulung oder erst nach der mechanischen Schlammentwässerung (weitergehende Fest-Flüssigtrennung), also im sogenannten Prozesswasser durchführen. Der nach wie vor in der Festphase des Schlammes fixierte Phosphor wird jedoch bei beiden Varianten nicht erfasst.

Durch die hohe Konzentration kann gelöstes Phosphat relativ effizient durch Zugabe von Fällmitteln abgeschieden werden. Vielversprechende Fällmittel sind Magnesiumsalze. Durch deren Zugabe fällt unter Anwesenheit von ausreichend Ammonium und einem geeigneten pH-Wert (etwa pH 8,5) das schwerlösliche Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) aus. Diese Phosphatform zeichnet sich durch eine gute Pflanzenverfügbarkeit aus. Etwa 30 % des Phosphors bezogen auf den Kläranlagenzulauf können durch diese Verfahrensweise unter realen Bedingungen zurückgewonnen werden.

Neben der Phosphorrückgewinnung ergeben sich aus der gezielten Phosphatfällung weitere Vorteile. So können Inkrustationen in Rohrleitungen und Zentrifugen verringert werden. Außerdem kann der Klärschlamm mechanisch besser entwässert werden. Wenn die Fällung vor der Entwässerung durchgeführt wird, hat der Anlagenbetreiber operative und ökonomische Vorteile, die sich bei großen Anlagen durchaus im Bereich mehrerer hunderttausend Euro pro Jahr bewegen. Für den Klärwerksbetreiber übertrifft diese Kosteneinsparung meist bei Weitem den Zusatzerlös durch vermarktbareren Phosphordünger.

Im Folgenden werden drei im großtechnischen Maßstab umgesetzte Verfahren vorgestellt, die mit Hilfe der zuvor beschriebenen Mechanismen Phosphor zurückgewinnen.

Die Verfahren unterscheiden sich dabei vor allem bei der Ausgestaltung der Phosphatfällung:

AirPrex

Der ausgefaulte Schlamm wird in einem mehrstufigen Reaktorsystem mit Luft begast [5]. Dabei wird CO_2 ausgestrippt wodurch der pH-Wert deutlich ansteigt. Durch Zugabe von Magnesiumsalzen wird Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) ausgefällt. Je nach Größe der gebildeten Kristalle sinken diese ab und können aus dem Reaktor abgezogen werden. Die Abnahme von ortho-Phosphationen und die Zunahme 2-wertiger Metallionen führt zu einer Reduktion des Wasserbindevermögens im Schlamm. Der Trockensubstanzgehalt nach dem Zentrifugieren erhöht sich dadurch um etwa 3 – 6 %.

Ostara/NuReSys

Bei Ostara findet die MAP Fällung in einem speziellen Reaktorsystem statt [6]. Als Kristallisationskeime dienen kleine MAP Kristalle. Ab einer bestimmten Kristallgröße sedimentieren die Kristalle und werden abgezogen. So kann eine homogene Größenverteilung der MAP Kristalle garantiert werden, was insbesondere hinsichtlich der Anwendung als Düngemittel vorteilhaft ist. Das Verfahren von NuReSys verläuft sehr ähnlich, wobei eine pH-Wert Anhebung mittels Natriumhydroxyd stattfindet [7].

Crystalactor

Die Phosphatfällung findet bei Crystalactor in einem Aufstromwirbelschichtreaktor statt [8]. Kristallisationskeime werden in Form von Sand hinzugegeben. Ab einer bestimmten Größe sinken die Kristalle ab und werden abgezogen. Derzeit befindet sich allerdings keine Anlage dieser Art mehr in Betrieb.

Chemische Phosphorrücklösung

Um auch den größten Teil des chemisch fixierten Phosphors im Schlamm für die Rückgewinnung verfügbar zu machen, ist eine nasschemisch durchgeführte Rücklösung erforderlich. Bei der chemischen Phosphorrücklösung wird der Phosphor durch Absenkung des pH-Werts aus dem Schlamm in die Flüssigphase überführt. In den meisten Fällen erfolgt ein solcher Aufschluss mit Mineralsäuren (H_2SO_4 bzw. HCl). Dabei hängt die Rücklösung des gebundenen Phosphors, aber auch die der im Schlamm fixierten Schwermetalle vom pH-Wert, also dem Säureeinsatz ab. Je mehr Säure verwendet wird, desto mehr Phosphor wird wieder in die Flüssigphase überführt. Der Vorteil der Aufschlussverfahren liegt darin, dass man auch einen Teil des nach der chemischen P-Elimination fixierten P für die Rückgewinnung aus der Wasserphase verfügbar macht.

Nach einer Fest-/Flüssigtrennung wird das in der Flüssigphase gelöste Phosphat durch Zugabe von Lauge ausgefällt und kann abgezogen werden. Mit dieser Methode kann bis zu 80 % des Phosphors bezogen auf den Kläranlagenzulauf rückgewonnen werden. Nachteilig für die Kosten- und Ökobilanzen schlagen der Chemikalieneinsatz und die potentiell remobilisierten Schwermetalle zu Buche. Um Letztere getrennt vom Phosphor abzuscheiden, sind wiederum zusätzliche Chemikalien erforderlich.

Eine Übersicht der realisierten Anlagen mit Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm/Abwasser ist in Tabelle 1 dargestellt. Im Folgenden werden die im P-REX Projekt untersuchten Verfahrensweisen detaillierter beschrieben:

Gifhorn

Wie beim Stuttgarter Prozess wird beim Gifhorer Verfahren dem ausgefaulten Klärschlamm Schwefelsäure (und optional H_2O_2) zugegeben und anschließend feste und flüssige Phase getrennt [8]. Dem Filtrat wird anschließend Natriumsulfid zugegeben und der pH-Wert wird mit Natronlauge auf pH 5 angehoben.

Stuttgarter Verfahren

Beim Stuttgarter Verfahren wird gefälltes Phosphat aus dem Faulschlamm mit Hilfe von Schwefelsäure rückgelöst. Nach der Fest-/Flüssigtrennung wird Magnesiumoxid, Zitronensäure und Natronlauge zum Filtrat hinzugegeben. Durch die Anhebung des pH-Wertes und das Vorhandensein von Magnesiumionen fällt schwerlösliches Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) aus, welches sedimentiert und abgezogen werden kann [9]. Diese Phosphatform kann als gut pflanzenverfügbares Phosphat direkt als Dünger eingesetzt werden.

Tabelle 1: Übersicht der realisierten Anlagen zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm/Abwasser

Prozess	Ort/Betreiber	Anlagengröße	Produkt
AirPrex	Waßmannsdorf (DE), BWB MG-Neuwerk (DE), Niersverband BS-Steinhof (DE), SE BS/AVB Wieden-Echten (NL) Amsterdam (NL, geplant)	Industriemaßstab	MAP
LYSOGEST	Lingen (DE), SE Lingen	Industriemaßstab	MAP
PHOSPAQ	Olburgen (NL), Waterstromen Lomm (NL), Waterstromen	Industriemaßstab	MAP
CRYSTALACTOR	Geestmerambacht (NL)	Industriemaßstab	CaP
Fix-Phos	Hildesheim (DE), SEHi	Industriemaßstab	CaP
Gifhorn Prozess	Gifhorn (DE), ASG	Industriemaßstab	MAP
Stuttgart Prozess	Offenburg (DE)	Pilotmaßstab	MAP
Budenheim Prozess	Mainz (DE)	Pilotmaßstab	CaP
REPHOS	Altentreptow (DE), Remondis	Industriemaßstab	MAP
PEARL	Slough (UK), Thames Water Amersfoort (NL), Vallei & Veluwe	Industriemaßstab	MAP
NuReSys	Apeldoorn (NL), Vallei & Veluwe, Dairy Industry (BE), Potato processing (BE), Harelbeke Potato processing (BE), Nieuwkerke Potato processing (BE), Waasten Pharma Ind. (BE), Geel Leuven (BE), Aquafin	Industriemaßstab	MAP
P-RoC	Neuburg (DE)	Pilotmaßstab	CaP
PHOSTRIP	Brussels North (BE), Aquiris (Veolia Eau)	Pilotmaßstab	MAP oder CaP
EkoBalans	Helsingborg (SE)	Pilotmaßstab	MAP in NPK

Dadurch werden Schwermetallsulfide ausgefällt und abgezogen. In einem weiteren Schritt wird nun der pH-Wert durch Zugabe von Magnesiumhydroxyd und Natronlauge auf einen Wert von 8,7 angehoben, wodurch Magnesium-Ammonium-Phosphat ausfällt und sedimentiert.

Budenheim

Einen anderen Ansatz verfolgt das Kohlensäure-Verfahren der Firma Budenheim, bei dem das im Feststoff gebundene Phosphat mit CO_2 unter Druck aufgeschlossen wird [10]. Anschließend kommt es zu einer Fest-/Flüssigtrennung. In der Flüssigphase wird anschließend der Druck reduziert und CO_2 mit Vakuum abgezogen. Dadurch kommt es zur pH-Wert Anhebung und eine phosphathaltige Feststoffphase kann gewonnen werden. Dabei findet eine Kreislaufführung des verwendeten CO_2 und des Prozesswassers statt. Bei der Extraktion schlagen somit keine Aufschlusschemikalien zu Buche. Ein thermischer Energieeintrag ist ebenfalls nicht erforderlich.

1.2. P-Rückgewinnung aus Klärschlammaschen

Klärschlammasche stellt einen bedeutenden Phosphorträger dar, mit P-Konzentrationen, die bereits im Bereich von marktgängigen Düngemitteln liegen. Die Asche enthält jedoch auch Schwermetalle, die abgetrennt werden müssen und die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors ist gering und muss gesteigert werden. Mit dieser Zielstellung wurden in den vergangenen Jahren einige Verfahren entwickelt, die sich in die beiden Hauptkategorien einteilen lassen:

1. Nasschemische Verfahren zur Extraktion von Phosphaten aus Klärschlammaschen
2. Thermochemische Verfahren zur Entfernung von Schwermetallen und zur Umwandlung der Phosphorverbindungen

Eine Übersicht der realisierten bzw. geplanten Anlagen mit Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen ist in Tabelle 2 dargestellt. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Verfahrensweisen detaillierter beschrieben.

Nasschemische Verfahren

In den Klärschlammaschen liegen Phosphorverbindungen als Whitlockit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und Aluminiumphosphat AlPO_4 vor [11] und weisen eine sehr geringe Wasserlöslichkeit auf, so dass eine Elution mit Wasser nicht möglich ist. Unter Zugabe von Säuren können mehr als 90 % des in der Klärschlammasche gebundenen Phosphors in Lösung überführt werden. Bei saurer Extraktion gehen allerdings auch Schwermetalle mit in die Lösung. Sie müssen anschließend von der Phosphorfraktion mittels Fällung (Sulfid/Hydroxid) oder auch durch Nanofiltration, Solventextraktion oder Ionenaustauscher separiert werden. Im Folgenden werden zwei im P-REX Projekt untersuchte Verfahren vorgestellt:

BSH

Die Schweizer Firma BSH Umweltservice AG testete 2012/2013 ein nasschemisches Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen im Pilotmaßstab. Wie beim PASCH-Verfahren wird dabei der Phosphor aus den Klärschlammaschen mit verdünnter Säure eluiert. Neben 70 – 90 % des Phosphors gehen Schwermetalle in unterschiedlichen Anteilen ebenfalls in Lösung. Anschließend wird der pH-Wert der sauren Lösung mit Natronlauge oder Kalkmilch stufenweise angehoben. Bei pH 3 – 8 werden Phosphate nahezu quantitativ gefällt und durch Filtration separiert. Es ist anzunehmen, dass je nach Zusammensetzung der Ausgangsasche eine Mischung aus Aluminium-, Eisen- und Calciumphosphaten gefällt wird. Ökotoxikologisch bedenkliche Schwermetalle wie Blei und Cadmium werden nur in sehr geringem Maße mitgefällt. Bei pH-Werten > 9 wird anschließend aus dem Filtrat ein Metallhydroxidschlamm gefällt und ebenfalls mittels Filtration abgetrennt. In diesem Schlamm ist ein Großteil der Schwermetalle enthalten. Die Prozesslösung kann in den Vorfluter eingeleitet werden.

Ecophos

Ecophos nutzt Phosphorressourcen mit niedrigen Phosphatgehalten als Ausgangsstoff für angereicherte und gereinigte Phosphorprodukte. Neben minderwertigen Rohphosphaten können somit auch Klärschlammaschen genutzt werden. Je nach Ausgangssubstrat werden verschiedene Extraktionsmethoden angewandt unter anderem mit Hilfe von Phosphorsäure und Salzsäure. Neben Phosphorsäure als Produkt werden Phosphorsalze wie Monocalciumphosphat und Dicalciumphosphat produziert.

Thermochemische Verfahren

Ash Dec

Der Fachbereich Thermochemische Reststoffbehandlung und Wertstoffrückgewinnung an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung leitet das Arbeitspaket *Demonstrationsanlage* im P-REX Projekt. Von der BAM wurde bereits im Jahr 2003 ein Prozess zur thermochemischen Behandlung von Klärschlammaschen vorgestellt [12]. Klärschlammaschen werden mit einem Chlordonator wie Magnesiumchlorid vermischt und in einem Drehrohrofen auf etwa 1.000 °C erhitzt. Es entstehen Schwermetallchloride, die aufgrund ihres hohen Dampfdruckes in die Gasphase übergehen. Gleichzeitig bilden sich neue mineralische Phosphatphasen wie Magnesium- und Calcium-Magnesium-Phosphate aus, die eine bessere Pflanzenverfügbarkeit aufweisen als die in den Aschen enthaltenen Aluminium- und Calciumphosphate. Allerdings reichen die P-Löslichkeiten der auf diese Weise behandelten Aschen nicht an die von konventionellen Düngemitteln heran. Während die Pflanzenverfügbarkeit auf sauren Böden mit konventionellen Düngern als vergleichbar einzustufen ist, ist sie auf neutralen bis alkalischen Böden eher gering.

Um die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors in den Klärschlammaschen auch für den Einsatz auf alkalischen Böden zu erhöhen, wird zurzeit eine neue Verfahrensvariante des Ash Dec Prozesses erprobt. Diese ist schematisch in Bild 2 dargestellt.

Dabei wird die Klärschlammasche mit Natriumcarbonat gemischt und thermochemisch behandelt. Der Industriepartner Outotec plant, die Technologie großtechnisch umzusetzen. Der Prozess ähnelt dem Rhenaniaverfahren, welches in Brunsbüttelkoog von 1920 – 1980 im industriellen Maßstab umgesetzt wurde. Es entsteht dabei die Phosphatform CaNaPO_4 . Diese ist vollständig löslich in neutraler Ammoniumcitratlösung, nicht aber in Wasser. Die gute Pflanzenverfügbarkeit und Düngewirkung dieser Phosphatform ist durch jahrzehntelange Anwendung der Rhenaniadünger bekannt. Erste Topfversuche mit auf dieser Weise behandelter Klärschlammasche zeigen eine sehr gute Pflanzenverfügbarkeit.

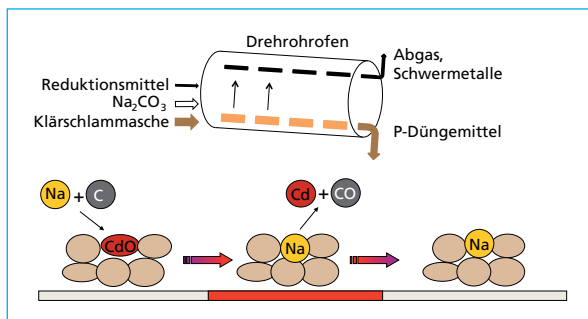


Bild 2:

Verfahrensschema des Ash Dec Prozesses

Um trotzdem Schwermetalle zu entfernen, wurde die zuvor beschriebene Kalzinierung unter reduzierenden Bedingungen erprobt. Dabei werden Schwermetalloxide in der Klärschlammasche teilweise in ihre elementare Form reduziert. Dadurch steigt der Dampfdruck an und sie gehen teilweise in die Gasphase über und können mit dieser abgetrennt werden. Erste Versuche haben gezeigt, dass es insbesondere bei den ökotoxikologisch relevanten Schwermetallen wie Blei und Cadmium zu einer deutlichen Abreicherung kommt.

Mephrec

Beim Mephrec Verfahren der Firma Ingitec handelt es sich um eine Schmelzvergasung bei der der Energie- und der Phosphorgehalt des Klärschlamm genutzt werden.

Tabelle 2: Übersicht der realisierten bzw. geplanten Anlagen zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche

Prozess	Ort/Betreiber	Anlagengröße	Produkt
Mephrec	Nürnberg (DE), SUN	Industriemaßstab (geplant, Schmelzvergasung mit getrocknetem Klärschlamm)	P-Schlacke
Ash Dec	Region Berlin (DE)	Industriemaßstab (geplant)	CaNaPO_4
Commercial fertilizer production	Amsterdam (NL), Ludwigshafen (DE)	Industriemaßstab	P Düngemittel
Thermphos	Vlissingen (NL)	Industriemaßstab	P_4
LeachPhos	MVA in Bern (CH)	Pilotmaßstab	MAP oder CaP
EcoPhos	EcoPhos (BE/BG)	Industriemaßstab (geplant)	DCP

Im Gegensatz zu den anderen hier dargestellten Verfahren beinhaltet es also die Klärschlammvergasung und ist nicht auf Monoverbrennungsanlagen für Klärschlämme angewiesen. Entwässerter Klärschlamm (~25 % TS) wird mit Zement und anderen Zuschlagstoffen (z.B. Klärschlammmasche) zu einem Brikkett verpresst und in einen Schachtofen aufgegeben. Bei Temperaturen bis zu 2.000 °C werden unter reduzierenden Bedingungen Schwermetalle verdampft (Cd, Hg, Pb, Zn) oder in eine flüssige Metallphase (Fe, Cr, Cu, Ni) überführt [13]. Der Phosphor gelangt in die Schlacke und weist in seiner Form Ähnlichkeit mit dem Thomasmehl auf (Kalksiliko-Phosphate).

2. Bewertung der Verfahren

2.1. Leistungsfähigkeit, Kosten, Pflanzenverfügbarkeit und Ökotoxizität der Produkte

Erstellt werden soll im P-REX Projekt ein technischer Vergleich bezüglich des Prozessdesigns, des Betriebs und der Leistung von drei verschiedenen zu untersuchenden Behandlungsprozessen. Für die Bewertung der Prozesse im Rahmen der Ökobilanz sollen außerdem alle Edukt- und Produktströme sowie deren Zusammensetzung identifiziert werden. Geschehen soll dies in einem standardisierten Format. Des Weiteren sollen die produktspezifischen Kosten ermittelt werden.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil ist die Prüfung der Produktqualität der Produktströme und hier vor allem die der produzierten Düngemittel. Es findet eine Elementbestimmung zur Ermittlung der Nährstoffe sowie der Schwermetalle statt. Die Produkte sollen dabei hinsichtlich ihrer Eignung als Düngemittel und der Zulassung im Rahmen der europäischen und länderspezifischen Düngemittelverordnungen überprüft werden. Um den Düngemittelwert der verschiedenen Nährstoffe zu beurteilen, finden außerdem Löslichkeitstests statt. Je nach Produktherkunft sind unterschiedliche Löslichkeitstests zu empfehlen wobei für thermochemisch behandelte Aschen die Löslichkeit in neutralem Ammoniumcitrat eine gute Korrelation zur Pflanzenverfügbarkeit zeigt. Schließlich sollen mit Hilfe von Strukturanalytik die Phosphatphasen in den Aschen identifiziert werden. Obwohl hier die Nebenbestandteile und große amorphe Anteile in Aschen die Identifizierung eindeutiger Mineralphasen erschweren, kann die Strukturanalytik in großem Maße zum Verständnis der Pflanzenverfügbarkeit der Phosphatphasen beitragen.

Neben der Überprüfung der Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors im Labor, soll diese auch in realen Topfversuchen untersucht werden. Dafür wurden im Frühjahr 2013 Topfversuche mit einer Vielzahl verschiedener Recyclingdünger angesetzt. Geplant ist ein zweijähriger Versuch, um auch die mittelfristige Pflanzenverfügbarkeit abzuschätzen.

Sofern in größerer Menge verfügbar, sollen Recyclingdüngemittel in vier EU Ländern auch für Feldversuche auf phosphorarmen Böden bereitgestellt werden. Die Feldversuche sollen der Öffentlichkeit zugänglich gemacht werden und zur Wissensverbreitung in den betreffenden Regionen beitragen.

2.2. Vergleichende Ökobilanz der zu untersuchenden Prozesse

Um die verschiedenen technischen Verfahren zur Phosphorrückgewinnung zu bewerten, soll eine vergleichende Ökobilanz erstellt werden. Die übergeordnete methodische Vorgehensweise soll analog zu ISO 14040/44 erfolgen und die Ökobilanzsoftware UMBERTO eingesetzt werden. Als Umweltindikatoren sollen z.B. der Gesamtenergiebedarf, CO₂-Ausstoß, Eutrophierung sowie die Ökotoxizität herangezogen werden.

Neben dem internen Vergleich der Rückgewinnungsmethoden sollen diese auch mit der konventionellen Mineraldüngerproduktion verglichen werden. Wenn nötig sollen für diese auch Datensätze aktualisiert werden. Wichtig für einen umfassenden Vergleich sind bei der Phosphordüngerproduktion dabei insbesondere realistische Werte bezüglich der Schwermetallfrachten sowie potentielle Wirkungsmechanismen und die Berücksichtigung endlicher Rohphosphatressourcen. Schließlich soll auch noch ein Vergleich zur landwirtschaftlichen Direktverwertung von Klärschlamm gezogen werden.

3. Europäische Umsetzung von P-Recycling aus dem Abwasserpfad

3.1. Problemstellung

In Europa fallen gegenwärtig etwa 11 Millionen Tonnen Klärschlamm (Trockenmasse) an, was einem Potential von über 300.000 Tonnen Phosphor entspricht. Davon werden im europäischen Durchschnitt etwa 40 % direkt in der Landwirtschaft ausgebracht, wobei es Länder gibt, wo dieser Entsorgungs- bzw. Verwertungspfad gänzlich verboten ist, und Mitgliedsstaaten, wo dieser Anteil deutlich über 70 % liegt. Ist der Phosphoranteil im Klärschlamm pflanzenverfügbar, also düngewirksam, kann von nährstofflicher Verwertung bzw. tatsächlichem Recycling ausgegangen werden. Ist der Phosphor jedoch nicht pflanzenverfügbar, handelt es sich lediglich um Entsorgung. Daher ist davon auszugehen, dass sich die tatsächliche stoffliche Verwertungsquote des Phosphors unterhalb der durchschnittlichen 40 % bewegt.

Um also die Verwertungsquote des Phosphors als Nährstoff deutlich anzuheben, bedarf es der Implementierung von Alternativlösungen, überall dort, wo die direkte landwirtschaftliche Verwertung nicht sinnvoll bzw. möglich ist. Dabei spielt nicht mehr nur die Düngewirksamkeit eine Rolle, sondern auch der Umstand, dass durch den verstärkten Anbau von Energiepflanzen und deren Vergärung nun neben Gülle und Klärschlamm auch noch Gärreste um die gleiche *Entsorgungsfläche* konkurrieren.

Je nach vorhandener Abwasser- und Abfallentsorgungsinfrastruktur können verschiedene der vorgenannten Phosphorrückgewinnungs- und Recyclingverfahren zum Einsatz kommen. Da die Rückgewinnung des Nährstoffs Phosphor nicht zu den originären Aufgaben der Abwasserreinigung gehört, ist nicht zu erwarten, dass Abwasserentsorger ohne monetäre bzw. operative Vorteile in alternative Technologien investieren. Noch schwieriger gestaltet sich die Situation bei den nachgeschalteten Akteuren wie Betreibern von Verbrennungsanlagen.

Ferner ist der Bedarf für P-Recyclate noch nicht ausreichend geweckt, um überhaupt von einem Markt reden zu können. Im P-REX Projekt sollen deshalb Bedürfnisse sowohl auf Produzenten- und Vertriebs- (supply) als auch auf Konsumentenseite (demand) analysiert werden. Außerdem soll eine Homepage für Anbieter und Nachfrager von Recyclingprodukten erstellt werden. Desweiteren sollen Nischenmärkte (z.B. der Ökolandbau) untersucht werden.

Die Analyse von erfolgreichen aber auch gescheiterten Geschäftsmodellen wird Aufschluss darüber geben, inwieweit regulative, wirtschaftliche aber auch gesellschaftliche Rahmenbedingungen zum Erfolg bzw. zum Scheitern beigetragen haben. Daraus werden sich Empfehlungen ableiten lassen, die wiederum die regionalspezifischen Rahmenbedingungen für eine flächendeckende Rückgewinnung und das Recycling von Phosphor ermöglichen.

3.2. Hürden bei der Umsetzung von P-Recycling

Es kann eine Vielzahl konkreter Hürden identifiziert werden, die einer flächendeckenden Implementierung technischen P-Recyclings im Wege stehen. Im Folgenden wird eine Auswahl vorgestellt und erläutert:

Skaleneffekte, Phosphatpreis und Preisvolatilität

Obwohl im letzten Jahrzehnt im Preis deutlich gestiegen, sind Rohphosphate im Vergleich zu anderen Rohstoffen relativ günstig. Dazu trägt sicherlich bei, dass Umweltkosten, die beim Abbau und der Aufbereitung des Rohphosphats entstehen, zum überwiegenden Teil externalisiert werden. Auch wenn die meisten Experten mittelfristig von steigenden Preisen ausgehen, stellen Preisschwankungen von Rohphosphaten für Investoren in P-Recyclingtechnologien ein Risiko dar, da sich Anbieter von P-Recyclingprodukten im Wettbewerb mit bereits etablierten Marktteilnehmern wiederfinden werden. Bestehende Phosphataufbereitungsanlagen und Düngemittelfabriken sind jedoch oft 100 bis 1.000 mal größer als Phosphorrückgewinnungsanlagen. Durch die Ausnutzung von Skaleneffekten können Düngemittel in konventionellen Phosphataufbereitungsanlagen zu sehr günstigen Preisen hergestellt werden. Gerade Geschäftsmodelle, deren Wirtschaftlichkeit vom Marktpreis des Phosphors abhängt, haben lange Abschreibungsfristen und sind zurzeit kaum wettbewerbsfähig. Es stellt sich sogar die Frage, ob Verfahren, deren Wirtschaftlichkeit stark vom Verkaufserlös der Recyclate abhängt, überhaupt die Chance haben, jemals wirtschaftlich zu werden.

Substratversorgung

Der Zugang zu den phosphorreichen Ausgangsprodukten für die Rückgewinnung ist von entscheidender Bedeutung. Besonders Anlagen, die nicht vom Produzenten des Ausgangssubstrates sondern entkoppelt vom Ort des Anfalls betrieben werden, sind einem weitaus höheren wirtschaftlichen Risiko ausgesetzt. Dies zeigt sich zum Beispiel im Fall der Monoverbrennungsaschen. Existierende Ausschreibungspflichten für deren Entsorgung sind als sehr kritisch einzustufen.

Hohe Investitionen und lange Abschreibungsfristen erfordern Langzeitverträge für die Lieferung des Ausgangssubstrates, die mit der jetzigen zweijährigen Ausschreibungspflicht nicht vereinbar sind. Ohne Langzeitverträge kann eine Investition praktisch nicht getätigt werden. Interessant erscheint daher der Vorschlag, die Betreibermodelle so aufzubauen, dass der Ascheliieferant auch zumindest Teilhaber der Aufbereitungsanlage ist. Allerdings handelt es sich bei den Ascheliieferanten oft um kommunale Träger. Das Interesse von kommunalen Trägern neben dem originären Entsorgungsauftrag auch zum Produzenten und Verteiler von Düngemitteln zu werden, könnte begrenzt sein.

Vertriebswege

Vertriebswege sind ein weiterer wichtiger Aspekt. Selbst wenn Recyclate mit herkömmlichen Produkten preislich konkurrieren können, ist der Vertrieb großer Mengen an Recyclingdünger herausfordernd. Wie sich immer wieder zeigt, ist die Kommunikation über Recyclate noch überwiegend von Bedenken bzgl. sauberer und stabiler Qualität geprägt. Diese gilt es durch Transparenz hinsichtlich dieser Parameter auszuräumen. Um potentielle Käufer von etwas Neuem zu überzeugen, muss man jedoch auch die Vorteile der neuen Alternative gegenüber dem herkömmlichen Produkt klar herausstellen. Diese liegen vor allem in deutlich niedrigeren Uran und Cadmiumgehalten im Vergleich zu konventionellen Phosphordüngern, was offensiv diskutiert werden sollte.

Pflanzenverfügbarkeit und Düngemittelverordnung

In puncto Pflanzenverfügbarkeit gibt es nach wie vor unterschiedliche Erfahrungen und Ansichten. Eine auf breiter Basis abgestimmte und standardisierte Methodologie für die Bewertung der Pflanzenverfügbarkeit von P in verschiedenen Matrices könnte diesbezüglich Abhilfe schaffen. Das Thema der Pflanzenernährung ist überaus komplex. Allein die Löslichkeit des Phosphors anhand von drei Löslichkeitsstufen heranzuziehen, hat sich vielfach als widersprüchlich und irreführend erwiesen. Auch wenn eine Vereinfachung natürlich wünschenswert wäre, muss jeder Düngemitteltyp differenziert betrachtet werden. Die existierenden rechtlichen Rahmenbedingungen sind meist auf konventionelle Düngemitteltypen zugeschnitten. In Einzelfällen müssen zu strikte Definitionen in Gesetzeswerken hinsichtlich der Integrierbarkeit neuer Düngemitteltypen überprüft werden.

REACH

Alle Stoffe und Verbindungen über einer Jahresmenge von 100 Tonnen, die nach Europa importiert, hier produziert oder gehandelt werden, müssen bei der Europäischen Chemikalien Agentur (ECHA) in Helsinki registriert sein. Ab 1. Juni 2018 sinkt diese Grenze auf 1 t/a. Als erstes Recyclat haben die Berliner Wasserbetriebe das unter dem Namen *Berliner Pflanze* aus der wässrigen Phase des Klärschlammes erzeugte MAP registriert. Jeder Betreiber einer MAP-Anlage mit einer Jahresproduktion ab 100 Tonnen ist verpflichtet, sein Produkt ebenfalls zu registrieren. Ist die Erstregistrierung durch den sogenannten *lead registrant* noch ein sehr zeit- und kostenintensiver Vorgang, können alle folgenden Co-Registranten einen sogenannten *letter of access* als Zugang zum Dossier für die Registrierung ihres MAP bei den BWB erwerben.

Es gilt dann nur noch nachzuweisen, dass ihr MAP die gleichen Stoffeigenschaften wie das der Berliner Wasserbetriebe hat.

3.3. Möglichkeiten zur Verbesserung der Rahmenbedingungen

Ein erster Schritt kann die Definition einer Roadmap zur Minderung der Importabhängigkeit mit Festlegung einer realistischen Zielvorgabe zur Reduktion (oder Rückgewinnungsquote) für das Jahr 2025 sein. Ein weiterer Schlüssel in Richtung einer Umsetzung wird die Förderung von Demonstrationsanlagen von vielversprechenden innovativen Verfahrensweisen sein. Die sinnvolle Verschärfung von Grenzwerten, wie z.B. Cadmium und Uran im Rahmen der Düngemittellegislative kann außerdem bewirken, dass die herkömmliche Düngemittelproduktion aus P-Erzen sedimentären Ursprungs an Attraktivität verliert und als Folge auf cadmium- und uranarme Recyclingströme zurückgegriffen wird. Ein weiteres vielversprechendes Instrument wird ein Verdünnungsverbot von phosphorreichen Abfallströmen sein. In diesem Kontext ist die vom BMU vorgeschlagene Phosphatrückgewinnungsverordnung ein begrüßenswerter Vorschlag.

4. Literatur

- [1] Dissanayake, C. B.; Chandrajith, R.: Phosphate mineral fertilizers, trace metals and human health. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, 37, 2009, 153-165
- [2] Kratz, S.; Knappe, F.; Rogasik, J.; Schnug, E.: Uranium balances in agroecosystems. In: de Kok, L. J.; Schnug, E. (Hrsg.): *Loads and fate of fertilizer-derived uranium*. Backhuys Publishers, Leiden, 2008, S. 179-190
- [3] *Mineral Commodity Summaries*, U. S. Geological Survey, 2013
- [4] Kabbe, C.: Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery. *Bluefacts 2013*, wvgw 2013, S. 36-41
- [5] Airprex, <http://www.pcs-consult.de/html/airprex3.html>, Zugriff am 30.10.2013
- [6] Ostara, <http://www.ostara.com/technology>, Zugriff am 30.10.2013
- [7] Nuresys, <http://www.nuresys.org/content/technology>, Zugriff am 30.10.2013
- [8] Pinnekamp, J. et al.: Stand der Phosphorelimination bei der Abwasserreinigung in NRW sowie Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und aus Prozesswässern der Schlammbehandlung. *Institut für Siedlungswasserwirtschaft, RWTH Aachen*, 2007, S. 33
- [9] Antakyalia, D.; Meyera, C.; Preyla, V.; Maier, B.; Steinmetz, H.: Large-scale application of nutrient recovery from digested sludge as struvite. In: *Water Practice & Technology* (2013), Nr. 8, S. 256-262
- [10] Deutsches Patent DE102009020745A, Phosphatgewinnung aus Klärschlamm, Chemische Fabrik Budenheim KG, 2010
- [11] Peplinski, B.; Adam, C.; Michaelis, M.; Kley, G.; Emmerling, F.; Simon, F. G.: Reaction sequences in the thermo-chemical treatment of sewage sludge ashes revealed by X-ray powder diffraction – A contribution to the European project SUSAN. In: *Zeitschrift für Kristallographie* (2009), S. 459-464

- [12] Kley, G.; Köcher, P.; Brenneis, R.: Möglichkeiten zur Gewinnung von Phosphor-Düngemitteln aus Klärschlamm-, Tiermehl- und ähnlichen Aschen durch thermochemische Behandlung. In: Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abfällen. Symposium vom 6.-7.2.2003, Berlin
- [12] Scheidig, K.: Wirtschaftliche und energetische Aspekte des Phosphor-Recyclings aus Klärschlamm. In: KA – Korrespondenz Abwasser, Abfall 56 (2009), S. 1138-1146

