

Fachbereich 1 – Life Sciences and Engineering

Studiengang Umweltschutz

**Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm -
Stand der Technik von Rückgewinnungsverfahren im Hinblick auf den
Verfahrensstand, die Rückgewinnungsquote und die Pflanzenverfügbar-
keit der Endprodukte**

BACHELORARBEIT

vorgelegt am 30. März 2020

von

Gesa Beck

Durchgeführt beim Hessischen Landesamt für Naturschutz, Umwelt
und Geologie



Department 1 – Life Sciences and Engineering

Bachelor Environmental Engineering

**Process for recovering phosphorus from wastewater and sewage sludge -
State of the art of recovery processes in terms of process status, recovery
rate and plant availability of the final products**

BACHELOR THESIS

Date: 30th March of 2020

Presented by

Gesa Beck

Conducted at Hessian Agency for Nature Conservation, Environment
and Geology



Hessian Agency for Nature Conservation,
Environment and Geology
For a liveable future

Gesa Beck

Matrikelnummer: 200748

Abgabedatum:

abgeben bei:

Arbeit angenommen:

Bingen, den

Betreuer (TH): Prof. Dr. Thilo Kupfer

Betreuer (extern): Dipl. –Ing. Volker Kummer (HLNUG)

Rheingaustraße 186, 65203 Wiesbaden

Danksagung

Vielen Dank an meinen Betreuer Volker Kummer vom HLNUG für die großartige Unterstützung. Ich habe bei Dir immer ein offenes Ohr und gute Anregungen gefunden. Ich freue mich, dass die Zusammenarbeit so gut gelang und ein Erfolg war.

Auch bei Professor Thilo Kupfer möchte ich mich recht herzlich für die Beratung und Betreuung bedanken. Bei Ihnen fühlt sich das Studium bedeutend an und die Bachelorarbeit ist nicht nur eine Nummer, Sie sehen den Menschen und die Arbeit dahinter.

Ich danke meiner Familie, die mir immer den Rücken gestärkt hat und mir dieses Studium erst ermöglicht hat. Besonderer Dank gilt hier auch meiner Schwester, die mir mit Rat und Tat zur Seite stand und meine vielen Seiten geduldig gelesen hat.

Mein größter Dank gilt Moritz, der seit Beginn meines Studiums an meiner Seite ist und mich in allem unterstützt. Durch Dich verliere ich nie das Ziel vor Augen und werde auch jede weitere Hürde mit Dir zusammen überwinden.

Danken möchte ich ebenso meinen Freunden, die mich im Studium und im Praktikum begleitet haben und die Zeit so unvergesslich werden lassen haben. Ihr wart eine große Unterstützung und ich bin mit euch an viele Herausforderungen gewachsen.

Es steckt viel Zeit und Arbeit in diesem Papier und ich danke allen, die mich dabei unterstützt haben, allen, die meine E-Mails und Anrufe freundlich beantwortet haben und sich die Mühe gemacht haben mir bei einer so wichtigen Aufgabe zu helfen.

Herzlichen Dank!

Gesa Beck

Wiesbaden den 30.03.2020

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Abkürzungsverzeichnis	IV
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	VI
Zusammenfassung	VII
1 Einführung und Darstellung des Problems	1
2 Rahmenbedingungen	3
2.1 Zielsetzung.....	3
2.2 Rechtlicher Hintergrund	4
3 Stand der Technik	7
3.1 Technische Grundlagen	7
3.2 Verfahrenstypen der Phosphorrückgewinnung	10
4 Vergleich der Verfahren	14
4.1 Auswahl der Verfahren und Vergleichskriterien	14
4.1.1 Verfahrensauswahl	14
4.1.2 Kriterienauswahl	18
4.2 Entwicklungsstand der Verfahren	20
4.3 Rückgewinnungsquote des Phosphors.....	25
4.4 Pflanzenverfügbarkeit der Rezyklate	30
4.4.1 Vorstellung der Methoden.....	30
4.4.2 Vergleich	35
4.5 Weitere Verfahrenskriterien	40
4.5.1 Kosten.....	41
4.5.2 Markt für die Rezyklate	41

4.5.3	Schadstoffe im Endprodukt.....	43
4.5.4	Ökologische Aspekte	44
5	Ergebnisse.....	47
5.1	Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse	47
5.2	Diskussion der Ergebnisse	48
6.	Fazit.....	51
7.	Ausblick	53
	Literaturverzeichnis	55
	Anhang.....	61

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
a	Annus (Lat.) =Jahr
ABFKLÄRV	Klärschlammverordnung
AVV	Abfallverzeichnisverordnung
Bio-P	Biologische Phosphor-Elimination
CaP	Calciumphosphat
d	Dies (Lat.) = Tag
DCP	Dicalciumphosphat
DÜMV	Düngemittelverordnung
DÜV	Düngeverordnung
et al.	unter anderem (Lat. für u.a.)
EU	Europäische Union
EW oder E	Einwohnerwerte
FS	Festschubstanz
g	Gramm
h	Hora (Lat.) =Stunde
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure
k.A.	Keine Angabe
KA	Kläranlage
kg	Kilogramm
KRWG	Kreislaufwirtschaftsgesetz
KS	Klärschlamm
KSA	Klärschlammasche
L oder l	Liter
m ³	Kubikmeter
MAP	Magnesium-Ammonium-Phosphat
mg	Milligramm
o. J.	Ohne Jahresangabe
P	Phosphor
PS	Primärschlamm
t	Tonnen
TS	Trockenschubstanz
ÜSS	Überschussschlamm
VDLUFA	Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Optionen zur Rückgewinnung von Phosphor	7
Abbildung 2 Europakarte mit eingetragenen Standorten der Anlagen.....	21
Abbildung 3 Diagramm über die Anlagen der Abwasserverfahren	22
Abbildung 4 Anlagen der Klärschlammverfahren im Diagramm	23
Abbildung 5 Diagramm zu den Anlagen der Ascheverfahren.....	23
Abbildung 6 Rückgewinnungspotenzial für Kläranlagen ohne Bio-P oder Fällung....	25
Abbildung 7 Rückgewinnungspotenzial für Kläranlagen mit Bio-P oder Fällung.....	26
Abbildung 8 Vergleich der P-Rückgewinnungsquoten.....	29
Abbildung 9 Gefäße bepflanzt mit Weidelgras	32
Abbildung 10 Ergebnisse von Löslichkeitsversuchen auf Basis verschiedener Extraktionsmittel	36
Abbildung 11 Extraktionsmethode mit Wasser	37
Abbildung 12 Extraktionsmethoden mit Ammoniumcitrat, Zitronensäure und Ameisensäure	38
Abbildung 13 Dichte von Klärschlamm	89

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Phosphorproduktion und Phosphorreserven.....	2
Tabelle 2 Beschreibung zu den Optionen der Rückgewinnung	8
Tabelle 3 Vergleich der Massenströme an verschiedenen Stellen einer Kläranlage... 8	
Tabelle 4 Zuordnung der unterschiedlichen Phosphorrückgewinnungsverfahren ...	10
Tabelle 5 Rückgewinnungsverfahren, die Abwässer behandeln	15
Tabelle 6 Verfahren die Phosphor aus Faul-/ Klärschlämmen zurückgewinnen	16
Tabelle 7 Ascheverfahren der Phosphorrückgewinnung.....	17
Tabelle 8 Alle ausgewählten Verfahren im Überblick.....	20
Tabelle 9 Rückgewinnungsrate der ausgewählten Verfahren	27
Tabelle 10 Aufschlussverfahren zur Bestimmung unterschiedlicher Phosphatlöslichkeit in Recyclingdüngemitteln.....	33
Tabelle 11 Übersicht ausgewählter Verfahren und ihrer Pflanzenverfügbarkeit.....	39
Tabelle 12 Ergebnisse des Vergleichs aller ausgewählten Verfahren.....	47

Zusammenfassung

Ressourcenschonung und Kreislaufführung wichtiger Rohstoffe sind heute, insbesondere vor dem Hintergrund der steigenden Bevölkerungszahl, von größter Bedeutung. So verhält es sich auch bei dem lebenswichtigen Nährstoff Phosphor. Dank der Novellierung der Klärschlammverordnung 2017 ist es zukünftig vorgeschrieben Phosphor aus Klärschlamm oder Klärschlammasche zurückzugewinnen und somit diesen wichtigen Pflanzennährstoff in die Landwirtschaft zurück zu führen.

Ziel der Arbeit ist es, die verschiedenen Phosphorrückgewinnungsverfahren im europäischen Raum miteinander zu vergleichen. Die Verfahren und die Vergleichskriterien werden sorgfältig ausgewählt und dargelegt. Die Hauptkriterien sind der Entwicklungsstand des Verfahrens, die Rückgewinnungsquote des Phosphors und die Pflanzenverfügbarkeit der Endprodukte.

Um eine einheitliche Grundlage zu schaffen werden die Verfahren nach ihrem Entwicklungsstand ausgewählt. Hier wird der Durchsatz der Anlagen herangezogen und die größten Anlagen ausgesucht. Bei der Rückgewinnungsrate des Phosphors ist der rechtliche Rahmen die zu betrachtende Größe. Die in der Novellierung vorgegebenen Quoten sollten von den Verfahren eingehalten werden, was bei drei der zwölf untersuchten Prozesse nicht der Fall ist. Die Pflanzenverfügbarkeit der Produkte wird anhand der beiden Methoden, dem Pflanzversuch und der Extraktionsmethode, beschrieben und bewertet. Da beide Methoden, für sich genommen, nicht besonders aussagekräftig sind, ist es für Betreiber sinnvoll immer beide Methoden durchführen zu lassen.

Die letztendliche Entscheidung muss jeder Kläranlagenbetreiber in Verbindung mit den jeweiligen Standortbedingungen für das am besten geeignete Verfahren treffen. Dabei sollten alle Kriterien berücksichtigt werden. Die wichtigsten Eigenschaften sind jedoch eine hohe Phosphorrückgewinnungsrate und die Produktion eines schadstoffarmen und pflanzenverfügbaren Düngemittels.

Abstract

Conservation of resources and recycling of important raw materials are of highest importance today, especially against the background of the increasing population. This is also the case with the vital nutrient phosphorus. According to the revision of the Sewage Sludge Ordinance in 2017, it will be necessary in future to recover phosphorus from sewage sludge or sewage sludge ash and return this important plant nutrient to agriculture.

The aim of the thesis is to compare the different phosphorus recovery processes in Europe. The processes and the comparison criteria are carefully selected and presented. The main criteria are the stage of development of the process, the recovery rate of the phosphorus and the plant availability of the end products.

To create a consistent basis, the processes are selected according to their stage of development. For this purpose the throughput of the plants is used and the largest plants are selected. For the recovery rate of phosphorus, the legal framework is the relevant parameter to be considered. The quotas specified in the amendment should be fulfilled by the processes, which is not the case for three of the twelve processes examined. The plant availability of the products is described and evaluated using the two methods, the planting trial and the extraction technique. As neither method is particularly significant on their own, it is always advisable for operators to have both methods conducted.

The final decision has to be made by each operator of a sewage treatment plant in connection with the respective site conditions for the most suitable method. All criteria should be taken into account. The most important characteristics, however, are a high phosphorus recovery rate and the production of a low-pollutant and plant-available fertilizer.

1 Einführung und Darstellung des Problems

Die wichtigsten Pflanzendünger in der heutigen Landwirtschaft sind Phosphor und Stickstoff. Sie sind entscheidend für das Pflanzenwachstum, welches wiederum die Produktivität eines Betriebes ausmacht. Ohne Dünger ist die Landwirtschaft nur eingeschränkt möglich. Die Menschheit kann ohne Landwirtschaft, im Hinblick auf die steigende Weltbevölkerung, nur unzureichend ernährt werden. Phosphor hat jedoch eine besondere Stellung, da er ein limitierender Faktor beim Wachstum ist. Das bedeutet, dass Pflanzen bei ausreichend Stickstoff, aber ungenügend Phosphor im Boden, nicht das gesamte Wachstumspotenzial ausschöpfen können. Daher ist Phosphor der maßgebende Nährstoff.

Phosphor wird in Europa fast ausschließlich importiert, da es nur wenige Vorkommen im europäischen Raum gibt und lediglich Finnland und Russland Rohphosphat fördern. Die wesentlichen Importe kommen aus Marokko, China oder den USA, da hier etwa zwei Drittel des gesamten Phosphors abgebaut wird (KILLICHES 2013). Auch einige andere afrikanische Länder liefern Phosphor, doch diese Länder sind, wie auch Marokko, politisch und wirtschaftlich instabil und es kann jederzeit durch politische Krisen zu Lieferengpässen kommen. Zumal die Arbeitsbedingungen in den Abbaugebieten keinen Standards entsprechen, die Deutschland unterstützen sollte. Kinderarbeit ist in vielen afrikanischen Ländern keine Seltenheit, daher sollte das Problem der Abhängigkeit von den Phosphorimporten gelöst werden, um eine gesicherte und langfristige Versorgung mit Phosphordünger zu gewährleisten.

Neben den unzumutbaren Arbeitsbedingungen in den Abbaugebieten ist die Endlichkeit des Minerals ein weiteres Problem. Durch neuere Berechnungen und Schätzungen aus den Jahren 1988 bis 2010 minimierte sich dieses Problem jedoch, da die Berechnungen eine größere Reserve an Phosphor ergaben als bisher angenommen.

Tabelle 1 zeigt die Berechnungen von Phosphorreserven und wie viele Jahre die Reserven voraussichtlich verfügbar sein werden. Wie Tabelle 1 verdeutlicht, ist die Jahreszahl von ursprünglich 91 Jahren, aus Berechnungen von 1988, auf mittlerweile (2010) über 300 Jahre angestiegen. Bereits in naher Zukunft wird ein „Peak Phosphor“, die Produktionsspitze von Rohphosphat, erwartet, aufgrund der Erschöpfung

weltweiter Phosphatreserven (KILLICHES 2013). Die nächsten 300 Jahre ist der Phosphorabbau damit gesichert, doch längerfristig stellt dies keine Lösung dar.

Tabelle 1 Phosphorproduktion und Phosphorreserven

Year	Production (1000t)	Reserves (in 1000t)	Reserve/production (consumtion)-ratio
1988	152.600	13.855.000	91
1995	131.000	11.000.000	84
2000	133.000	12.000.000	90
2005	147.000	18.000.000	122
2009	158.000	16.000.000	101
2010	176.000	65.000.000	369
2010	191.000	71.000.000	372

Quelle: *ROLAND und WELLMER (2012)*

Andererseits stellt Phosphor in den Umweltmedien, beispielsweise in Gewässern, ein Problem dar. Es gelangt über Ausscheidungen, Waschmittel und andere Abfälle ins Abwasser. Dort liegt es in wässriger Phase vor und gelangt über die verschiedenen Reinigungsstufen schlussendlich mit gesäubertem Wasser in den nächsten Vorfluter. Dies hatte in den letzten Jahrzehnten Eutrophierung von Gewässern zur Folge, weswegen ein Grenzwert für Phosphor erlassen wurde. Durch bestimmte Verfahren in den Reinigungsstufen der Kläranlage kann der Phosphor, sowie andere organische Stoffe, im Klärschlamm gebunden und aus dem Abwasser entfernt werden (KUPFER 2019).

Aus diesen Gründen sind die Ressourcenschonung und die Kreislaufführung von Phosphor dringend geboten und wurden deshalb in rechtlichen Regelwerken verankert.

Im folgenden Kapitel wird die Zielstellung und der Rechtliche Hintergrund beschrieben und anschließend die technischen Grundlagen erläutert. Das Kapitel 4. behandelt den Hauptteil dieser Arbeit, den Vergleich der ausgewählten Verfahren. Dann folgen die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse sowie ein kurzes Fazit. Abschließend wird mit einem kleinen Ausblick auf zukünftige Entwicklungen hingewiesen.

2 Rahmenbedingungen

2.1 Zielsetzung

Ziel der Arbeit ist es, den Kläranlagenbetreibern und Entscheidungsträgern in Deutschland einen Überblick über den aktuellen Stand in der Phosphorrückgewinnung (P-Rückgewinnung) zu geben. Der Entwicklungsstand sowie die Rückgewinnungsrate und die Pflanzenverfügbarkeit der Rezyklate von ausgewählten Verfahren sollen vertiefend betrachtet und einander gegenübergestellt werden.

Weitere Kriterien, die bei der Entscheidung für ein Verfahren wichtig sein könnten, beispielsweise die Kosten oder der Schadstoffgehalt in den Rezyklate, werden verkürzt aufgeführt, um den gegebenen Umfang der Arbeit einhalten zu können.

Von den weltweit über 50 Verfahren zur P-Rückgewinnung sollen möglichst alle in Europa laufende Verfahren in einer Übersicht aufgelistet werden. Dabei sollen nur die relevanten Verfahren betrachtet werden. Die Auswahl der Verfahren wird sachlich mittels Entwicklungsstand begründet, soweit ausreichend Informationen vorliegen.

Die Beschreibungen der einzelnen Verfahren sind zur weiteren Vertiefung im Anhang aufgeführt. Ebenso sind alle durchgeführten Rechnungen im Anhang zusammengefasst.

Alle Abbildungen und Tabellen, die keine Quellenangabe enthalten, sind selbstständig erarbeitet und angefertigt. Die Quellen zu den einzelnen Daten in den Tabellen sind im Text angegeben.

Die Arbeit soll Entscheidungsträger dabei unterstützen, die Vielzahl auf dem Markt befindlicher Methoden und Verfahren zur P-Rückgewinnung besser einschätzen zu können. Da, nach der Klärschlammverordnung, bis 2023 der zuständigen Behörde ein Bericht der geplanten P-Rückgewinnung vorgelegt werden muss, soll dieses Dokument der Hilfestellung dienen.

2.2 Rechtlicher Hintergrund

Das Abfallrecht wurde auf europäischer Ebene unter der EU-Abfallrahmenrichtlinie festgesetzt und zuletzt 2008 aktualisiert. In Deutschland wurde diese Richtlinie am 1. Juni 2012 mit dem Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG 2012) ausgeführt und umgesetzt. Der § 1 des KrWG lautet wie folgt:

„Zweck des Gesetzes ist es, die Kreislaufwirtschaft zur Schonung der natürlichen Ressourcen zu fördern und den Schutz von Mensch und Umwelt bei der Erzeugung und Bewirtschaftung von Abfällen sicherzustellen“

Vereinfacht bedeutet es, die Rohstoffe, die wir der Natur entnehmen, im Kreislauf zu halten und damit so wenig Abfall wie möglich zu produzieren. Um diese Ressourcenschonung zu begünstigen sieht der §6 KrWG eine Abfallhierarchie vor, die folgendermaßen aussieht:

1. Vermeidung,
2. Vorbereitung zur Wiederverwendung,
3. Recycling,
4. sonst. Verwertung, insbesondere energetische Verwertung und Verfüllung,
5. Beseitigung.

Diese Reihenfolge ist zu beachten, wenn Abfall einer Kategorie der Abfallhierarchie zugeteilt werden soll. Erst ist zu prüfen, ob der Abfall vermieden werden kann. Anschließend wird untersucht, ob er wiederverwertet oder recycelt werden kann. Erst wenn diese Wege keine Möglichkeit für den Abfall darstellen, darf über eine energetische Verwertung oder gar eine Beseitigung nachgedacht werden.

Abwasser und somit auch Klärschlamm sind, in unserer industrialisierten Gesellschaft, unvermeidbar. Die Wiederverwendung ist nicht möglich und Recycling mittlerweile sehr eingeschränkt. Die stoffliche Verwertung in der Landwirtschaft soll möglichst reduziert werden, da in Klärschlamm auch Schadstoffe und Mikroplastik zu finden sind (MONTAG et al. 2016). Um wichtige Nährstoffe nicht auf Deponien abzulagern, ist eine Rückgewinnung dieser Stoffe ein wichtiges Unterfangen.

Dies regelt die neue Klärschlammverordnung, welche explizit eine P-Rückgewinnung vorsieht. Mit der P-Rückgewinnung ließe sich der Stoffkreislauf von Phosphor weiter schließen und Deutschland wäre weniger abhängig von Importen.

Klärschlamm wird in der Abfallverzeichnis-Verordnung (AVV 2017) unter dem Abfallschlüssel "19 08 05" als Abfall deklariert und unterliegt den gesetzlichen Regelungen des Kreislaufwirtschaftsgesetzes. Dies gilt insbesondere für Abfälle, die nach § 2 Abs. 1 Nr. 2 und 3 des KrWG, der Verwertung oder der Beseitigung zugeführt werden. Der Abfallerzeuger bzw. dessen Besitzer ist nach § 7 Abs. 2 KrWG verpflichtet, die Verwertung der Beseitigung vorzuziehen, soweit dies den Schutz des Menschen und der Umwelt nicht gefährdet.

Im Juni 2017 wurde die Düngeverordnung (DÜV 2017) novelliert, die zusammen mit der Düngemittelverordnung (DÜMV 2019) Klärschlamm als Düngemittel zulässt. In der aktuellen Fassung der DüV sind Aufbringungsobergrenzen definiert und die Art der rechtmäßigen Aufbringung von Klärschlamm beschrieben. Die Auflagen schränken die Landwirte in der Verwertung von Klärschlamm deutlich ein. So darf beispielsweise Klärschlamm oder andere Düngemittel nicht mehr auf schneebedeckten oder gefrorenen Flächen ausgebracht werden (DÜV 2017)

Mit der Novellierung der Klärschlammverordnung (ABFKLÄRV 2017) vom 27. September 2017 wird die direkte Verwertung von Klärschlamm eingeschränkt. Der Paragraph 3 der AbfKlärV sieht die P-Rückgewinnung aus Klärschlamm vor, insofern dieser 20 g/kg Trockensubstanz (TS) oder mehr aufweist. Wenn der Klärschlamm 2 % Phosphor oder weniger enthält, müssen die Kläranlagenbetreiber den Phosphor nicht zurückgewinnen.

Nach Behandlung des Klärschlammes ist der Betreiber laut § 3a Abs. 1 Nr. 1 und 2 AbfKlärV verpflichtet, den Phosphorgehalt um mindestens 50 % oder auf weniger als 20 g/kg TS zu reduzieren.

Laut des statistischen Bundesamtes sind in Deutschland im Jahr 2017 ca. 1,7 Millionen Tonnen Klärschlamm-Trockenmasse angefallen. Davon wurden bereits 70 % thermisch verwertet und nur knapp 18 % in der Landwirtschaft ausgebracht (STATISTISCHES BUNDESAMT 2019). Die Tendenz zeigt auch, dass die thermische Verwertung noch

weiter ansteigen wird. Unter die thermische Verwertung fällt auch die Mitverbrennung in Kraft- und Zementwerken sowie in Müllverbrennungsanlagen. Klärschlamm, der dort mitverbrannt wird, muss zukünftig nach § 3 Abs. 2 AbfKlärV vorab der P-Rückgewinnung unterzogen werden. Bei Klärschlammmonoverbrennungsanlagen und anderen thermischen Behandlungsmethoden muss Phosphor zu mindestens 80 %, bezogen auf die P-Konzentration im Klärschlamm, aus der Klärschlammasche recycelt werden.

Diese Auflagen gelten ab dem 01.01.2029 für Kläranlagen mit mehr als 100.000 Einwohnerwerten (EW) und ab 01.01.2032 auch für Anlagen ab 50.000 EW, sofern der Phosphorgehalt die 2 % im Klärschlamm überschreitet. Anlagen mit einer Ausbaustufe kleiner 50.000 EW, dürfen den Klärschlamm weiterhin zur Verwertung in die Landwirtschaft geben, soweit die Grenzwerte der DüMV eingehalten werden. Ist der Phosphorgehalt kleiner als 2 %, ist die P-Rückgewinnung auf freiwilliger Basis. Das heißt er kann bodenbezogen oder anderweitig verwertet werden oder wird nach KrWG beseitigt (LAGA 2019).

Bis zum 31.12.2023 muss nach Art. 4 § 3a Abs. 1 und 2 AbfKlärV jeder Anlagenbetreiber einen Bericht über die geplante Umsetzung der P-Rückgewinnung für 2029 anfertigen und bei der zuständigen Behörde einreichen. Dieser Bericht enthält unter anderem den Phosphorgehalt im Klärschlamm, der im Kalenderjahr 2023 durch Beprobung zu bestimmen ist.

3 Stand der Technik

3.1 Technische Grundlagen

Es bieten sich verschiedene Optionen an, Phosphor aus Abwasser oder Klärschlamm zu regenerieren. Abbildung 1 illustriert die Möglichkeiten in einem Anlagenfließbild. Die Rückgewinnung von Phosphor aus dem Kläranlagenablauf (1) unterliegt nicht der AbfKlärV und wird aufgrund des großen Volumenstroms, und der daher rührenden geringen Phosphorkonzentration, nur von wenigen Verfahren behandelt. Alle weiteren Entnahmepunkte fallen unter die Klärschlammverordnung und müssen damit die Rückgewinnungsquoten einhalten. Bei Punkt (2) geht es um Schlammwasser, d.h. sehr feuchten Schlamm. Prozess (3) symbolisiert den Faulvorgang und (4) ist der ausgefaule Schlamm, wobei Schritt (3) und (4) eher Ausnahmen bilden und nicht häufig Anwendung finden. Punkt (5) setzt am eingedickten Faulschlamm an und Abschnitt (6) ist entwässertes Klärschlamm. Zuletzt besteht noch die Möglichkeit der P-Rückgewinnung aus der Klärschlammasche (7) (MONTAG 2008: 43 ff.).

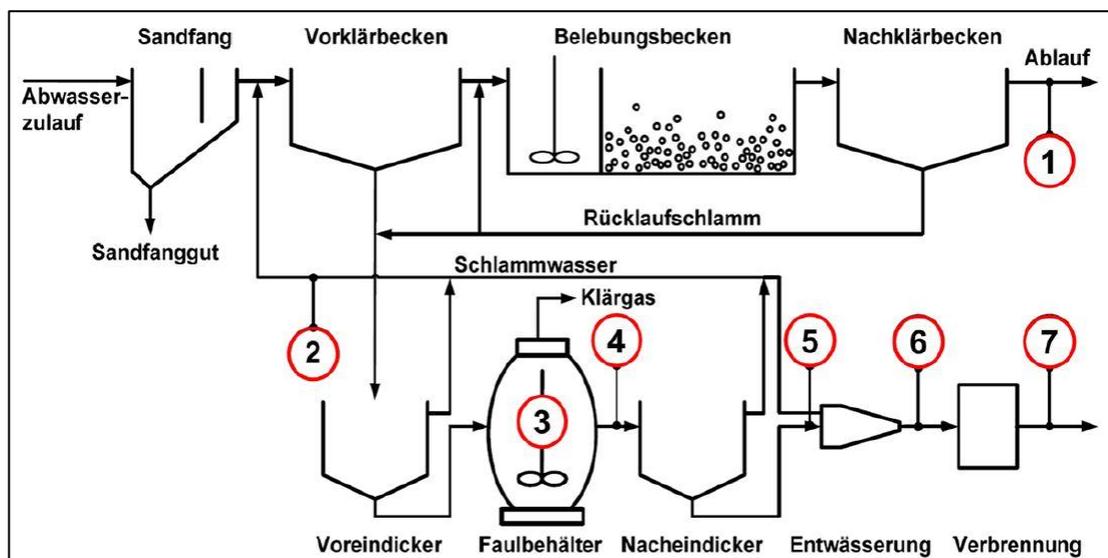


Abbildung 1 Optionen zur Rückgewinnung von Phosphor

Quelle: PINNEKAMP et al. (2005) modifiziert nach MONTAG (2008) verändert und zitiert nach EGLE et al. (2014)

Die verschiedenen Möglichkeiten Phosphor aus dem Klärschlamm zurückzugewinnen sowie zugehörige Kenndaten werden in Tabelle 2 aufgeschlüsselt. Den Ansatzpunkten mit Klärschlamm (3 bis 6) ist jeweils ihr Trockensubstanzgehalt zugeteilt. In der letzten Spalte ist die Form des vorliegenden Phosphors notiert, die wichtig für das

anzuwendende Verfahren ist. Der Massenfluss ist ein bedeutender Faktor bei der Berechnung von Durchsätzen. Mit den Rechnungsansätzen im Anhang und den Angaben aus Tabelle 2 wurde eine einheitliche Beurteilungsgrundlage für den Entwicklungsstand berechnet.

Tabelle 2 Beschreibung zu den Optionen der Rückgewinnung

	Stoffstrom	Massenfluss	P-Konzentration	P-Vorkommen
1	Kläranlagenablauf	200 L/(EW*d)	< 5 mg/L	gelöst
2	Schlammwasser	1-10 L/(EW*d)	10-300 mg/L	gelöst
3	Klärschlamm Faulbehälter (3,6 % TS)	1,6 kg/(EW*d)	1,4 g/kg FS	gelöst/biologisch und chemisch gebunden
4	Nicht eingedickter Klärschlamm (3,6 % TS)	1,6 kg/(EW*d)	1,4 g/kg FS	gelöst/biologisch und chemisch gebunden
5	Eingedickter Klärschlamm (10 % TS)	0,6 kg/(EW*d)	4 g/kg FS	biologisch und chemisch gebunden
6	Entwässerter Klärschlamm (30 % TS)	0,2 kg/(EW*d)	12 g/kg FS	biologisch und chemisch gebunden
7	Klärschlamm- asche	0,03 kg/(EW*d)	60-100 g/kg TS	chemisch gebunden

Quelle: EGE et al. (2014)

In Tabelle 3 wird verdeutlicht, weshalb der Kläranlagenablauf ein ungünstiger Ansatzpunkt für die Rückgewinnung von Phosphor ist. Die Phosphor-Aufkonzentrierung von 5 mg/l im Ablauf auf 80 g/kg in der Klärschlamm-Asche entspricht dem Verhältnis von 1:16.000 und macht deutlich, dass die Rückgewinnung aus der Asche erkennbar effizienter ist und dort die Rückgewinnungsquote deutlich höher ausfällt.

Tabelle 3 Vergleich der Massenströme an verschiedenen Stellen einer Kläranlage

	Volumen-/ Massenstrom	relativer Massenstrom (Ablauf = 100 %)	Phosphor Konz.	relative P- Konz. (Ablauf = 1)	Phosphor Bindungs- form	Potential P- Rückgewinnung (bez. Zulauf KA)
KA-Ablauf (Hauptstrom)	150 l/(E*d)	100 %	< 5 mg/l	1	Ionen gelöst	max. 55 % (KA ohne P-elim.)
Schlammwasser ohne forcierte Rücklösung	1-10 l/(E*d)	0,7 - 7 %	20 - 200 mg/l	4 - 40	Ionen gelöst	5 - 15 % (nur Bio-P)
Zentrat nach therm./chem. Hydrolyse und Desintegration	1-10 l/(E*d)	0,7 - 7 %	100 - 400 mg/l	20 - 80	Ionen gelöst	15 - 40 %* (nur Bio-P)
Klärschlamm (entwässert)	0,15 l/(E*d)	0,1 %	~ 10 g/kg	2.000	org./anorg. P-Formen	~ 90 %
Klärschlamm- asche	0,03 l/(E*d)	0,02 %	80 g/kg	16.000	anorg. P- Formen	~ 90 %

* Potential P-Rückgewinnung > 50 % durch chem. Aufschluss mit H₂SO₄ (keine Beschränkung auf Bio-P Kläranlage)

Quelle: in Anlehnung an ADAM (2018)

Durch die Bindung des Phosphors in eine feste Form (den Schlamm) wird die Phosphorkonzentration im Hauptstrom (dem Ablauf) reduziert und im Nebenstrom (dem Schlammwasser) erhöht. Wird das Schlammwasser, durch eindicken und entwässern, weiter konzentriert, steigt auch das Potential einer effizienten P-Rückgewinnung weiter an. Das P-Rückgewinnungspotenzial wird in der letzten Spalte der Tabelle 3 aufgezeigt. Bezogen auf den P-Gehalt im Zulauf sind aus dem entwässerten Klärschlamm und der Klärschlammasche bis zu 90 % des Phosphors zurückzugewinnen (ADAM 2018).

Der Phosphor kann auf zwei Arten im Klärschlamm gebunden werden. Bei der chemischen Fällung werden Eisen- oder Aluminiumsalze verwendet. Diese sind jedoch hinderlich, da sie Eisen- oder Aluminiumphosphate bilden, welche den Phosphor für die Pflanzen schwer löslich machen (KRATZ et al. 2018).

Daher nutzen einige Kläranlagen die biologische Phosphorelimination. Dabei werden heterotrophe Mikroorganismen immer wieder Hungerperioden ausgesetzt. Dadurch bauen sie Phosphor als Energiespeicher ein. Die Mikroorganismen werden mit dem Schlamm abgetrennt und somit ist der Phosphor nicht im Abwasser, sondern im Klärschlamm enthalten (KUPFER 2019).

Dieser Klärschlamm enthält in entwässertem Zustand die 2000-fache (siehe Tabelle 3) Phosphor-Konzentration gegenüber dem Kläranlagen-Ablauf und kann in diesem Zustand weiter behandelt werden.

Die unterschiedlichen Formen und Arten der Rückgewinnung sollen im nächsten Abschnitt näher erläutert werden.

3.2 Verfahrenstypen der Phosphorrückgewinnung

Die verschiedenen Verfahren zur P-Rückgewinnung aus dem Abwasser, dem Klärschlamm oder der Klärschlammasche sind in Tabelle 4 aufgelistet. Die Sammlung enthält alle Verfahren, die durch Recherche gefunden wurden und die aktuell auf dem Markt oder in der Entwicklung sind. Zu vielen asiatischen Verfahren konnte auf Grund der Sprachbarriere nichts recherchiert werden, daher sind diese nicht in der Sammlung aufgeführt. Die Verfahren sind in unterschiedliche Typen unterteilt, welche anschließend näher beschrieben werden. Die Farbgebung wird in den folgenden Grafiken und Tabellen beibehalten zur besseren Unterscheidung der Ausgangsmaterialien. Die Abwasserverfahren sind blau hinterlegt, die Schlammverfahren braun und die Ascheverfahren sind grau eingefärbt.

Tabelle 4 Zuordnung der unterschiedlichen Phosphorrückgewinnungsverfahren

Ausgangsstoff Abwasser	Ausgangsstoff Klärschlamm und Faulschlamm	Ausgangsstoff Klärschlammasche
Kristallisations- und Fällungsverfahren	Kristallisationsverfahren	Nasschemischer Aufschluss
ANPHOS® Crystalactor® PEARL® P-RoC Phospaq Phostrip Phosforce STRUVIA™ Veolia NuReSys®	AirPrex® eco: P EloPhos® PRISA PhosphoGREEN PHORWater NutriTec® Adsorptionsverfahren FIX-Phos Säureaufschluss	Ash2®Phos BioCon ecophos LEACHPHOS PARFORCE PASCH Phos4Life SESAL-Phos TetraPhos®
Ionentausch-verfahren	Gifhorn Stuttgart (MSE) EXTRAPHOS® TerraNova Ultra	Thermochemische- und metallurgische Verfahren KRN-Mephrec
REMNUT® PHOSIEDI		AshDec Outotec recophos® RecoPhos Phos4green
Sonderverfahren	Thermochemische und metallurgische Verfahren KRN-Mephrec KUBOTA EuPhoRe	
RECYPHOS	Karbonisierung PYREG	Bioleaching P-bac

Phosphorrückgewinnung aus Abwasser

Kristallisationsverfahren: Bei der sogenannten Kristallisation läuft der Prozess in einem Wirbelschichtreaktor ab. Dieser wird mit einem Impfmateriale beschickt und das Abwasser von unten langsam hineingepumpt. Dabei setzen sich feine Partikel, beispielsweise gelöster Phosphor, an den Impfstoffen ab und bilden kleine Pellets. Die wachsenden Pellets sinken auf Grund der höheren Masse zu Boden und werden dort nach einer gewissen Zeit abgelassen und neues Impfmateriale zugegeben. Meist wird Magnesium oder Calcium als Impfstoff verwendet. Als Endprodukt entsteht Calciumphosphat oder Struvit.

Das PEARL[®]-Verfahren von Ostara (OSTARA NUTRIENT RECOVERY TECHNOLOGIES INC. 2019), PHOSPAQ[™] (DE REUS, PAUL 2019) und der Crystalactor[®] (DHV (BEIJING) ENVIRONMENTAL ENGINEERING CO., LTD o. J.) verwenden diese Technologie.

Des Weiteren gibt es beim Abwasser noch Sonderverfahren, andere Fällungsprozesse oder ein Ionenaustauschverfahren. Das Gängigste ist jedoch das Kristallisationsverfahren, daher werden die anderen nicht weiter betrachtet.

Phosphorrückgewinnung aus den Klär- und Faulschlamm

Kristallisationsverfahren: Auch bei der Kristallisation des Klärschlamm wird ein Reaktor mit Fällungsmittel beschickt. Im Unterschied zum Kristallisationsverfahren bei Abwasser wird der Schlamm entweder vor dem Reaktor oder in dem Reaktor mit Hilfe von „Luftstripping“ entgast, sodass sich der pH-Wert erhöht. Anschließend wird im Reaktor Magnesium hinzugegeben. Folglich kristallisiert Struvit aus und wird abgezogen. Der restliche Faulschlamm wird einer Entwässerung zugeführt und kann anschließend thermisch verwertet werden.

Das AirPrex-Verfahren (ORTWEIN 2019) und das EloPhos[®] System (ELIQUO STULZ GMBH 2019) sind Kristallisationsverfahren mit einer längeren Entwicklungsreife.

Säureaufschluss: Der erste Schritt beim Säureaufschluss ist die Ansäuerung des Faulschlammes durch Schwefelsäure. Dadurch sinkt der pH-Wert stark ab und Phosphor geht in Lösung. Dann wird eine Fest-/Flüssig-Trennung vorgenommen und das phosphorreiche Filtrat weiterverwendet, wohingegen der Filterkuchen der thermischen Verwertung zugeführt werden kann. Anschließend folgt durch Zugabe von Zitronensäure die Metallkomplexierung. Durch Zugabe von Magnesiumoxid wird das Gleichgewicht von Phosphor- und Ammoniumionen zu Magnesium hergestellt, um als Endprodukt Struvit zu erhalten. Das Endprodukt bildet sich allerdings nur im alkalischen Milieu, daher muss Natronlauge zugegeben werden, um den pH-Wert wieder auf knapp acht zu erhöhen. Das auskristallisierte Struvit kann dann abgezogen und getrocknet werden.

Als Beispielprozesse können das Stuttgarter (KRÄMER 2019) und das Gifhorner Verfahren (BARON 2019) genannt werden.

Thermische Behandlung: Bei den betrachteten thermischen Verfahren ist die Schmelzung des Klärschlammes eine mögliche Variante. Dabei wird entwässertes oder briquetiertes Klärschlamm von oben in einen Oberflächenschmelzofen eingerieselt und bei ca. 1300°C geschmolzen. Unterhalb des Ofens wird die P-reiche Schmelze abgekühlt und granuliert. Das entstandene Granulat kann direkt als Dünger verwendet werden. Gleichzeitig werden bei dem Prozess Metalle geschmolzen und können gesondert von der P-reichen Schlacke zurückgewonnen und in der Metallindustrie wiederverwendet werden. Schwermetalle können bei diesem Verfahren gut über das Rauchgas abgetrennt und deponiert werden. Bei ähnlichen Prozessen werden häufig noch Zuschlagstoffe beigemischt und das heiße Abgas zur Energierückgewinnung genutzt.

Als thermischer Prozess ist das Oberflächenschmelzsystem von Kubota (MANN o. J.) und das KRN-Mephrec-Verfahren (KRÄMER 2019) zu nennen.

Darüber hinaus gibt es noch Adsorptions- oder Karbonisierungsverfahren. Das PYREG-Verfahren steht beispielhaft für einen Karbonisierungsprozess (KRÄMER 2019).

Phosphorrückgewinnung aus der Klärschlammasche

Nasschemischer Aufschluss: Das nasschemische Verfahren startet mit einer Lösung der Asche in einer Säure, meist Phosphor- oder Salzsäure. Daraufhin werden verschiedenen Nährstoffe aufgetrennt und zu hochwertigen Endprodukten wie MAP und Eisenchlorid veredelt.

Hier kann das Ash2®Phos-Verfahren (KABBE et al. 2018) genannt werden. Auch das PARFORCE-Verfahren (FRÖHLICH und LOHMEIER 2019) nutzt einen nasschemischen Prozess mit nachgeschalteter Elektrodialyse und Eindampfung, um als Endprodukt reine Phosphorsäure zu erhalten.

Thermochemische Behandlung: Bei thermochemischen Verfahren wird die Klärschlammasche zusammen mit Additiven, beispielsweise Soda, bei ca. 860 - 900 °C behandelt. Die Schwermetalle gehen dabei in den gasförmigen Zustand über und werden über die Abgasfilter aufgefangen. Das phosphathaltige Material wird anschließend zu einem Nährstoffdünger weiterverarbeitet, beispielsweise durch Granulierung oder Zusatz von anderen Nährstoffen. Dieses Verfahren findet bei der Firma Outotec unter dem Namen AshDec (ULBRICH 2019) Anwendung.

Eine andere Art der thermischen Behandlung wird beim RecoPhos (ADAM 2018) und Mephrec-Verfahren (ADAM 2018) eingesetzt. Die Asche wird in einem beheizten Schachtofen, unter Beimischung von Koks, zu elementarem Phosphor reduziert. Bei dem Verfahren können auch die Metalle zurückgewonnen werden.

Bioleaching: Das Bioleaching-Verfahren nutzt eine Flüssigkeit mit Mikroorganismen zur Aufbereitung der Asche. Die Mikroorganismen nehmen das gelöste Phosphat auf, sodass das Eisenaluminiumphosphat mit den Mikroorganismen getrennt von den Schwermetallen aus der Lösung gewonnen werden kann. Der Prozess wird mehrmals wiederholt, bis der Gehalt an Schwermetallen eine bestimmte Konzentration erreicht hat, dann werden diese einer Trocknung unterzogen und eine neue Bioleaching-Flüssigkeit angesetzt. Das P-bac-Verfahren (KRÄMER 2019) nutzt diesen Prozess und ist bisher nur im Labormaßstab entwickelt.

4 Vergleich der Verfahren

4.1 Auswahl der Verfahren und Vergleichskriterien

4.1.1 Verfahrensauswahl

Zurzeit gibt es eine Vielzahl von Verfahren und Anbietern zur P-Rückgewinnung. Dies erschwert für Interessierte und Entscheidungsträger eine sinnvolle Auswahl unter den Verfahren zu treffen, die den Anforderungen der jeweiligen Standorte gerecht werden.

Bei mehr als 50 Verfahren zum Phosphorrecycling muss anhand festgesetzter Voraussetzungen aus den Verfahren ausgewählt werden. Da die Kläranlagenbetreiber nach Art. 4 § 3a AbfKlärV bis Ende 2023 einen Bericht einreichen müssen, sollten die Verfahren nach einem dahingehend wichtigen Kriterium selektiert werden. In diesem Sinne ist der Entwicklungsstand des jeweiligen Prozesses von großem Interesse und als Hauptkriterium bestimmt worden. Außerdem wurden vorzugsweise in Europa ansässige Betreiber und Firmen untersucht, da diese meist schon bekannt sind und der Kontakt einfacher herzustellen ist. Dennoch kann keine Gewährleistung auf Vollständigkeit der Liste aller Verfahren gegeben werden.

Der Stand des Verfahrens wird von Betreibern oft als Demo-/ Pilotanlage oder großtechnische Anlage gekennzeichnet. Die Bezeichnungen werden von den Betreibern selbst festgelegt und geben keine Auskunft über eine standardisierte Kenngröße. Die unterschiedlichen Größenangaben wurden entsprechend den Berechnungen im Anhang II für Abwasserverfahren auf m^3/d , für Schlammverfahren auf m^3/h und für Ascheverfahren auf kg/h umgerechnet und dann die Verfahren mit den größten Durchsätzen in bestehenden Anlagen ausgewählt. Das legt eine fundierte Informationsquelle zu Grunde. Sind keine Daten vorhanden wird das Verfahren automatisch vom Vergleich ausgeschlossen.

In Tabelle 5 sind einige Verfahren aufgeführt, die Phosphor aus dem Abwasser zurückzugewinnen. Zu vielen dieser Verfahren ist wenig bekannt und nur wenige Betreiber haben Auskunft über ihren Prozess und die Anlagen gegeben. Aufgrund der fehlenden Informationen wurden deshalb die drei Verfahren mit dem größten Durchsatz ausgewählt, um mit ihnen die weiteren Vergleiche durchzuführen. Die ausgewählten Verfahren sind: Crystalactor®, PEARL® und Phospaq.

Verfahren	Standort	seit	Produkt	Durchsatz
ANPHOS®	Well (NL), EcoFuels, (biomass digestion)	2005	Struvit	k.A.
	Odiliapeel (NL), Peka Kroef	2006		k.A.
	Kruiningen (NL), Lamb Weston Meijer	2003		k.A.
	Bergen op Zoom (NL), Lamb Weston Meijer	2007/16		k.A.
	Budrio (IT), Pizzoli	2010		k.A.
	Haps (NL), Waterschap Aa en Maas	2011		k.A.
	Oosterbierum (NL), Lamb Weston Meijer	2016		k.A.
	Den Bosch (NL), Waterschap Aa en Maas	2018		k.A.
	Asturias (ES), Longas	2018		k.A.
	Tiel (NL), Waterschap Rivierenland	2019		k.A.
Crystalactor®	Nanjing, China	2010	CaP	4.800 m³/d
PEARL® Ostara	Slough (UK), Thames Water	2012	Struvit	48.000 m³/d
	Amersfoort (NL), Vallei & Veluwe	2015		k.A.
	Madrid (ES), Canal de Isabel II	2016		k.A.
Phosforce	Schönebeck (DE), OEWA Wasser & Abwasser GmbH	2019	Struvit & DCP	2-3 m³/d
P-RoC	Boxberg KIT	2013	mineral. P	k.A.
Phospaq	Waterstromen Kartoffelreinigung	2006	Struvit	32.000 m³/d
Phostrip	Darmstadt-Eberstadt (nicht mehr in Betrieb)	k.A.	k.A.	k.A.
Phosnix Unitika	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
PHOSIEDI	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
REM NUT®	Ionenaustauschverfahren	k.A.	k.A.	k.A.
RECYPHOS	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
STRUVIA™	Helsingør Southcoast (DK)	2016	Struvit	k.A.
Veolia	Irland, Schottland	mobil	Struvit	k.A.

Tabelle 5 Rückgewinnungsverfahren, die Abwässer behandeln

Rückgewinnungsverfahren die Klärschlämme oder Faulschlämme behandeln sind zahlreich. Zudem gibt es viele freizugängliche Informationen auf den Webseiten der Betreiber. An den Jahreszahlen in Tabelle 6 ist zu erkennen, dass einige der Anlagen noch im Bau oder in der Planung sind und daher im Vergleich nicht berücksichtigt werden. Somit bleiben als Verfahren mit den größten Anlagen das AirPrex®, Elo-Phos®, Gifhorn-Verfahren, MSE und NutriTec®.

Tabelle 6 Verfahren die Phosphor aus Faul-/ Klärschlämmen zurückgewinnen

Verfahren	Standort	seit	Produkt	Durchsatz
AirPrex®	MG-Neuwerk (DE), Niersverband	2009	Struvit	62,5 m³/h
	Wassmannsdorf (DE), Berliner	2010		83 m³/h
	Echten (NL), Drents Overijsselse Delta	2013		16,5 m³/h
	Amsterdam-West (NL), Waternet	2014		104 m³/h
	Salzgitter Nord (DE), ASG	2015		10 m³/h
	Uelzen (DE), SE Uelzen	2017		5 m³/h
	Wolfsburg (DE), SE Wolfsburg	2017		11,7 m³/h
	Göppingen (DE), SEG	2019		8,75 m³/h
EloPhos®	Lingen (DE), SE Lingen	2016	Struvit	10 m³/h
EXTRAPHOS®	Pilotanlage Budenheim, Wirtschaftsbetrieb Mainz	2017	DCP	2 m³/h
eco: P	EkoBalans	k.A.	k.A.	k.A.
EuPhoRe	Oftringen/CH	2016	Mineral-P	3,3 m³/h
	Ouvrier/CH	2017		1,6 m³/h
	EGLV Dinslaken Phos4you	2018		0,08 m³/h
	MVV Mannheim	Bau 2019		14,7 m³/h
	EVO Offenbach	Bau 2019		8,7 m³/h
FIX-Phos	IWAR der Technischen Universität Darmstadt	k.A.	CaP	k.A.
Gifhorn	Gifhorn (DE), ASG	2007	Struvit/CaP	5 m³/h
KRN-Mephrec	Klärwerk 1, Stadt Nürnberg	2016	P-Karbonisat	2 m³/h KS
KUBOTA	Osaka	1995	P-Schlacke	5,8 m³/h
	Teshima	2003		7,25 m³/h
	Toyama	2012		2,2 m³/h
MSE	Abwasser-Zweckverband Riß	2017	Struvit	4 m³/h
NutriTec®	Zutphen (NL), SaNiPhos® GMB	2010	Struvit	23 m³/h
	Thiel	k.A.		10 m³/h
NuReSys®	Harelbeke (BE), Agristo	2008	Struvit	k.A.
	2x Niewkuerke (BE), Clarebout Potatoes	2009/12		k.A.
	Waasten (BE), Clarebout Potatoes	2012		k.A.
	Geel (BE), Genzyme	2014		k.A.
	Leuven (BE), Aquafin	2013		k.A.
	Land van Cuijk (NL), Logisticon	2015		k.A.
	Apeldoorn (NL), Vallei & Veluwe	2016		k.A.
	Braunschweig Steinhof (DE), SE BS / AVB	2018/19		k.A.
PHORWater	Calahorra (ES), El Cidacos	2015	Struvit	k.A.
PhosphoGREEN	Aaby (DK), Aarhus Water	2013	Struvit	k.A.
	Herning (DK), Herning Water	2016		k.A.
	Marselisborg (DK), Aarhus Water	2018		k.A.
	Villiers Saint Frederic (FR), SIARNC	2019		k.A.
	Sausheim (FR), Mulhouse	2020		k.A.
PRISA	RWTH Aachen	k.A.	k.A.	k.A.
PULSE	Belgien, Irland, Schottland, Deutschland	2019	Ca/Mg/K -P	k.A.
PYREG (EloDry)	Zweckverband Abwasserbeseitigung Linz-Unkel	2015	P-Karbonisat	0,34 m³/h
	Ede	k.A.		0,4 m³/h
	Lorsbach	2020		0,58 m³/h
	Trutnov	2020		0,46 m³/h
	Homburg an der Saar	2016		0,58 m³/h
Stuttgart	Offenburg (DE), AZV	2011	Struvit	1 m³/h
	Mobiler Pilot – MSE Mobile Schlammwässerungs GmbH	2015		k.A.
TerraNova Ultra	Kläranlage Duisburg/ Jining China	k.A.	Ca/Mg/K -P	1,7 m³/h

Bei den Verfahren die Klärschlammasche behandeln, die in Tabelle 7 aufgelistet sind, verhält es sich ähnlich wie bei den Abwasserverfahren. Es waren wenige Informationen in der Literatur zu finden und nur einige Betreiber haben eine Rückmeldung gegeben.

Nach Betrachtung der Anlagengrößen wurde für den Vergleich als kleinste Anlage die des Leachphos-Verfahrens mit 300 kg/h Klärschlammasche ausgewählt, da die kleineren Anlagen alle unter 50 kg/h liegen und sich damit deutlich im Durchsatz unterscheiden. Deshalb werden alle größeren Prozesse, wie das EcoPhos-Verfahren, KRN-Mephrec und das TetraPhos-Verfahren von Remondis, in den Vergleich aufgenommen.

Tabelle 7 Ascheverfahren der Phosphorrückgewinnung

Verfahren	Standort	seit	Produkt	Durchsatz
Ash2®Phos	Helsingborg (SE), EasyMining Sweden AB	k.A.	CaP/MAP	25 kg/h
AshDec	keine Anlage derzeit (Outotec)	k.A.	DCP	k.A.
BioCon	Veolia Water Technologies Canada	k.A.	k.A.	k.A.
EcoPhos	Dunkerque (F)	2018	H₃PO₄/ DCP	6.600 kg/h
KRN-Mephrec	Klärwerk 1, Stadt Nürnberg	2016	P-Karbonisat	600 kg/h
LEACHPHOS	KVA Bern, BSH Umweltservice AG	2014	H₃PO₄	300 kg/h
PARFORCE	TU Bergakademie Freiberg	2018	H ₃ PO ₄	42 kg/h
PASCH	Institut für Siedlungswasserwirtschaft RWTH Aachen	k.A.	CaP/MAP	k.A.
P-bac	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Phos4Life	Emmenspitz, Solothurnischen Zuchwil	2017	H ₃ PO ₄	0,5 kg/h
recophos®	Schönebeck	2015	RecoPhos® P38	k.A.
RecoPhos	Pilotanlage Leoben	k.A.	H ₃ PO ₄	k.A.
SESAL-Phos	IWAR der Technischen Universität in Darmstadt	k.A.	k.A.	k.A.
Seraplant	Haldensleben DE	2020	Phosphatdünger	k.A.
TetraPhos® Remondis	Hamburg (DE), Hamburger P-Recycling GmbH	2019	H₃PO₄	2.600 kg/h
	Wehrdohl-Elverlingsen	2018		50 kg/h

4.1.2 Kriterienauswahl

Der erste Vergleichsansatz wird der Entwicklungsstand und der Verfahrenstyp sein. Folgende wichtige Kriterien zum Vergleich der Prozesse sollen das Rückgewinnungspotenzial des Phosphors und die Pflanzenverfügbarkeit der Endprodukte sein. Abschließend werden im kleinen Rahmen die weiteren Kriterien behandelt.

Aufgrund der kurzen Umsetzungsfrist der AbklärV ist es am sinnvollsten die Aufmerksamkeit auf bereits weit entwickelte Verfahren zu konzentrieren. Bei diesem Aspekt spielt die Beschaffenheit und die standörtlichen Gegebenheiten eine wichtige Rolle bei der Auswahl eines Prozesses, ebenso wie die Art des Verfahrens. All diese Punkte werden im folgenden Kapitel beleuchtet.

Ein Verfahren hat viele Eigenschaften, an Hand derer ausgewählt werden kann, ob es für die Kläranlage geeignet ist. Die Rückgewinnungsquote ist sehr von Interesse. Nur wenn durch das Verfahren die rechtlichen Vorgaben eingehalten werden können, hat ein Verfahren die Chance marktfähig zu sein. Gleichzeitig sollte immer eine möglichst hohe Rückgewinnungsquote erzielt werden, da der Phosphor, der im Schlamm oder der Asche nicht zurückgewonnen wird, auf der Deponie abgelagert wird und keinen Nutzen mehr hat. Außerdem soll der Nährstoff im Kreislauf geführt werden, um unabhängiger von Importen zu sein, daher sollte so viel Phosphor wie technisch möglich zurückgewonnen werden. All diese Punkte werden in der Rubrik „ Rückgewinnungsquote des Phosphors“ unter Kapitel 4.3 angesprochen.

Ist ein Verfahren marktfähig und auch der Markt für Recyclingphosphor offen, ist die Qualität des Recyclingphosphors ein weiteres Merkmal. Diese Qualität hängt vor allem von der Pflanzenverfügbarkeit und dem Schadstoffgehalt des Produktes ab. Eine hohe Qualität ist bei möglichst niedrigem Schadstoffgehalt und möglichst guter Pflanzenverfügbarkeit gegeben.

Aufgrund des begrenzt zur Verfügung stehenden Zeitrahmens wird die komplexe Thematik der Schadstoffe nur vergleichsweise knapp in Kapitel 4.5.3 beschrieben. Auch der Markt für die Rezyklate wird unter 4.5.2 kurz angeschnitten und erläutert. Die Pflanzenverfügbarkeit ist ein besonderer Parameter, da nur ein wirkungsvoller

Dünger seinen Zweck erfüllt, und daher unter 4.4 als weiteres Hauptkriterium zu finden.

Eines der wichtigsten Kriterien sind die Kosten, die ein Verfahren verursacht. Je nach Größe und Einzugsgebiet der Kläranlage steht unterschiedlich viel Geld zur Verfügung. Die Kostenfrage ist mitunter die schwierigste Frage, da nicht alle Betreiber bereit sind über Kosten zu sprechen. Entweder weil sie noch keine Kostenberechnung durchgeführt haben, oder weil es möglicherweise eher ein teureres Verfahren ist. Es können sich aber auch Synergien durch andere Verfahrenskomponenten auf der Kläranlage ergeben, sodass sich eine Vergleichbarkeit der Kostenberechnungen nicht ergibt. Demzufolge sollen die Kosten kein Hauptkriterium darstellen und nur als Nebenmerkmal in Kapitel 4.5.1 erläutert werden.

Ein anderes Nebenkriterium unter Kapitel 4.5.4 ist die Energiebilanz eines Verfahrens. Bei der Verbrennung ist der Energieeinsatz oft sehr hoch, manche Verfahren nutzen ihr Brenngas wiederum zur Stromgewinnung oder versorgen ihre Kläranlage. Deshalb sollte die Energiebilanz eines Prozesses immer mitbetrachtet werden.

Fällungsmittel und Zusätze sind weitere wichtige Merkmale. Teure Zuschlagstoffe können die Kosten eines Verfahrens stark beeinflussen. Der Einsatz von Zuschlagstoffen kann zu mehr Abfällen führen, die unerwünscht und so gering wie möglich gehalten werden sollten. Diese beiden Themen werden ebenfalls in Kapitel 4.5.4 behandelt.

4.2 Entwicklungsstand der Verfahren

Die Entwicklung eines Verfahrens bedarf mehrerer Schritte. Um die Kosten der Forschung gering zu halten, entsteht das Verfahren im Labormaßstab und wird in diesem Maßstab soweit betrieben, bis alle Probleme und Fehler behoben sind. Anschließend kann das Verfahren in einer größeren Anlage getestet werden. Diese Anlage wird Demo- oder Pilotanlage genannt und soll weitere Feineinstellungen möglich machen.

Wenn sich das Verfahren in der Pilotanlage bewährt hat, kann die Planung einer großtechnischen Anlage beginnen. Hierfür muss eine Partnerkläranlage gefunden und ein passender Standort definiert werden.

In Tabelle 8 sind die nach Abschnitt 4.1.1 ausgewählten Verfahren aufgelistet. Einige Verfahren haben mehrere Referenzanlagen, die von einer Pilotanlage bis hin zu großtechnisch umgesetzten Anlagen reichen.

Tabelle 8 Alle ausgewählten Verfahren im Überblick

Verfahren	Standort	seit	Produkt	Durchsatz*
Crystalactor®	Nanjing (CN)	2010	CaP	4.800 m ³ /d
PEARL®	Slough (UK)	2012	Struvit	48.000 m ³ /d
	Amersfoort (NL)	2015		k.A.
	Madrid (ES)	2016		k.A.
PHOSPAQ™	Waterstromen (NL)	2006	Struvit	32.000 m ³ /d
AirPrex®	MG-Neuwerk (DE)	2009	Struvit	62,5 m ³ /h
	Wassmannsdorf (DE)	2010		83 m ³ /h
	Echten (NL)	2013		16,5 m ³ /h
	Amsterdam-West (NL)	2014		104 m ³ /h
	Salzgitter Nord (DE)	2015		10 m ³ /h
	Uelzen (DE)	2017		5 m ³ /h
	Wolfsburg (DE)	2017		11,7 m ³ /h
	Göppingen (DE)	2019		8,75 m ³ /h
EloPhos®	Lingen (DE), SE Lingen	2016	Struvit	10 m ³ /h
Gifhorn	Gifhorn (DE)	2007	Struvit/CaP	5 m ³ /h
MSE	AZ Riß (DE)	2017	Struvit	4 m ³ /h
NutriTec®	Zutphen (NL)	2010	Struvit	23 m ³ /h
	Tiel (NL)	k.A.		10 m ³ /h
ecophos®	Dunkerque (F)	2018	H ₃ PO ₄ /DCP	6.600 kg/h
LEACHPHOS	KVA Bern (CH)	2014	CaP	300 kg/h
TetraPhos®	Hamburg (DE)	2019	H ₃ PO ₄	2.600 kg/h
	Wehrdohl-Elverlingsen	2018		50 kg/h
KRN-Mephrec	Klärwerk Nürnberg (DE)	2016	P-Karbonisat	600 kg/h

■ = Abwasserverfahren, ■ = Schlammverfahren, ■ = Ascheverfahren

* eigene Berechnungen, weitere Informationen sind im Anhang zu finden.

Auf der folgenden Karte (siehe Abbildung 2) sind die in Tabelle 8 aufgelisteten Anlagen durch rote Punkte visuell dargestellt. Die Karte macht deutlich, dass vor allem Deutschland und die Niederlande, beim Thema P-Rückgewinnung einen Schwerpunkt setzen.

Das Crystalactor-Verfahren wird auch in europäischen Anlagen betrieben, allerdings nicht mit Abwasser und nicht zur P-Rückgewinnung, daher wird in der Arbeit nur die Anlage in China behandelt, die nicht auf der Karte verzeichnet ist (ROYAL HASKONING DHV 2019).



Abbildung 2 Europakarte mit eingetragenen Standorten der Anlagen
Quelle: in Anlehnung an OpenStreetMap

Deutschland und die Schweiz sind die einzigen Länder, die eine P-Rückgewinnung gesetzlich vorgeschrieben haben. In dieser Arbeit ist nur eine Schweizer Anlage aufgeführt, da die Schweiz eine deutlich kleinere Menge Klärschlamm, etwa 200.000 t/a TS (BUNDESAMT FÜR UMWELT (BAFU) 2019) im Gegensatz zu Deutschland mit knapp 1.8 Mio. t/a TS (STATISTISCHES BUNDESAMT 2019), zu bearbeiten hat. Daher sind die Anlagen in der Schweiz eher kleiner oder noch in der Planung.

Folgend werden die Anlagengrößen, den Verfahrenstypen nach, verglichen. Bei den Abwasserverfahren liegt die Crystalactor-Anlage, vom Durchsatz das zehnfache unter den anderen beiden Verfahren und ist damit die kleinste von den drei Anlagen, wie in Abbildung 3 zu erkennen ist. Ein großer Durchsatz ist Voraussetzung für einen reibungsfreien Ablauf, da täglich etwa 200 l/EW Abwasser in den Kläranlagen ankommen. Bei 20.000 Einwohnern wären das 4.000 m³ Abwasser am Tag. Diese Menge könnte die Anlage des Crystalactor-Verfahrens noch gut bewältigen. In größeren Städten müsste eine Anlage mit deutlich größerem Durchsatz realisiert werden.

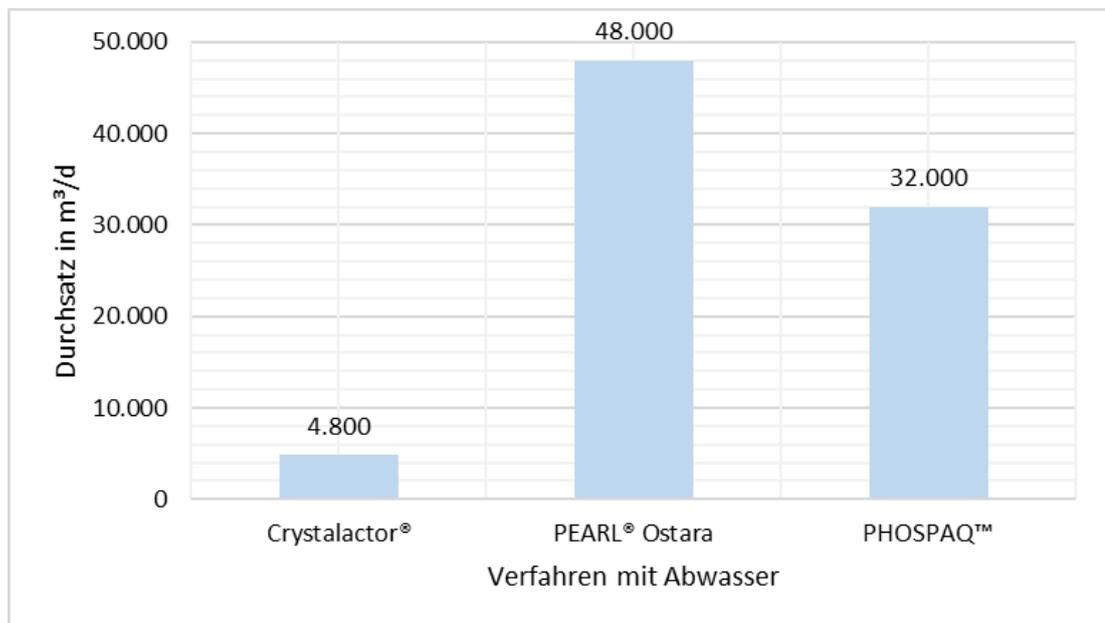


Abbildung 3 Diagramm über die Anlagen der Abwasserverfahren

Bei den Schlammverfahren sticht das AirPrex-Verfahren, wie Abbildung 4 deutlich macht, mit den größten und meisten Anlagen heraus (ORTWEIN 2019). Die Anlagen stehen in Deutschland und den Niederlanden. Die größte Anlage, in Amsterdam, behandelt bis zu 104 m³ Klärschlamm in der Stunde. Die anderen Anlagen vom EloPhos-Verfahren (ELIQUO STULZ GMBH 2019), dem Gifhorner-Verfahren (HÖHNE 2014) und dem NutriTec-Verfahren (WILSCHUT 2020) setzten zwischen 5 und 23 m³_{Schlamm}/h durch. Das MSE-Verfahren wurde schon auf über 5 Kläranlagen mit einem Teilstrom getestet, da sie sich größentechnisch kaum voneinander unterscheiden, wurde nur eine Anlage gelistet (KRÄMER 2019).

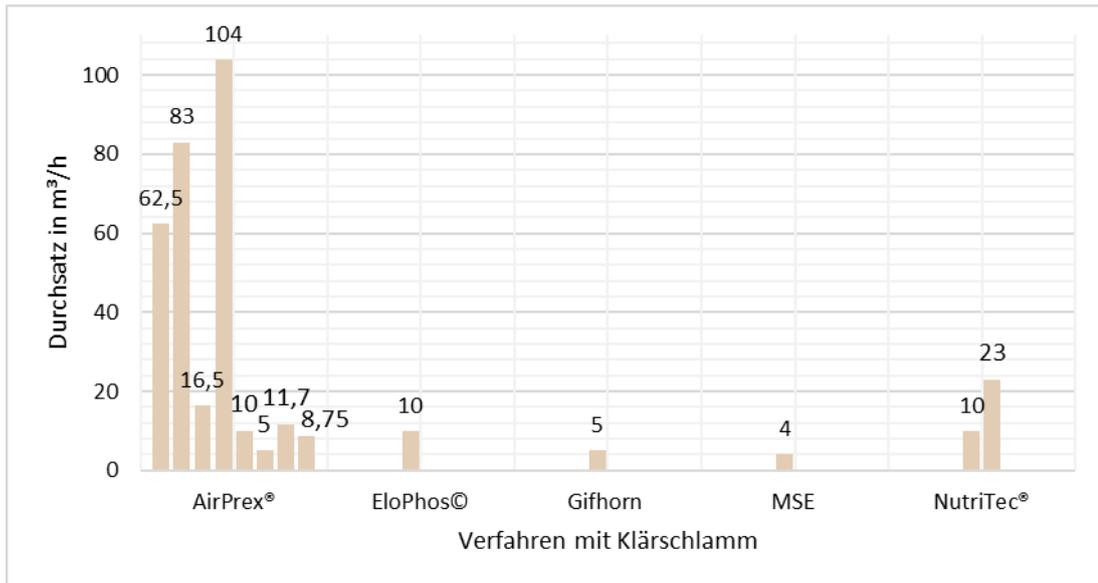


Abbildung 4 Anlagen der Klärschlammverfahren im Diagramm

Wie Abbildung 5 veranschaulicht, ist die EcoPhos-Anlage mit 6.600 kg/h bei den Ascheverfahren am größten, gefolgt von der neuen TetraPhos-Anlage in Hamburg. Die zweite Anlage von TetraPhos ist mit 50 kg/h hier als kleinste Anlage aufgelistet. Bei der Anlage von ecophos muss dazu erwähnt werden, dass diese Firma nicht ausschließlich Klärschlammasche, sondern auch Rohphosphatgestein in hoher und niedriger Qualität behandelt und neuerdings mehr mit Phosphorrecycling arbeitet. Inwieweit die Anlage mit Klärschlammasche betrieben wird ist leider nicht bekannt.

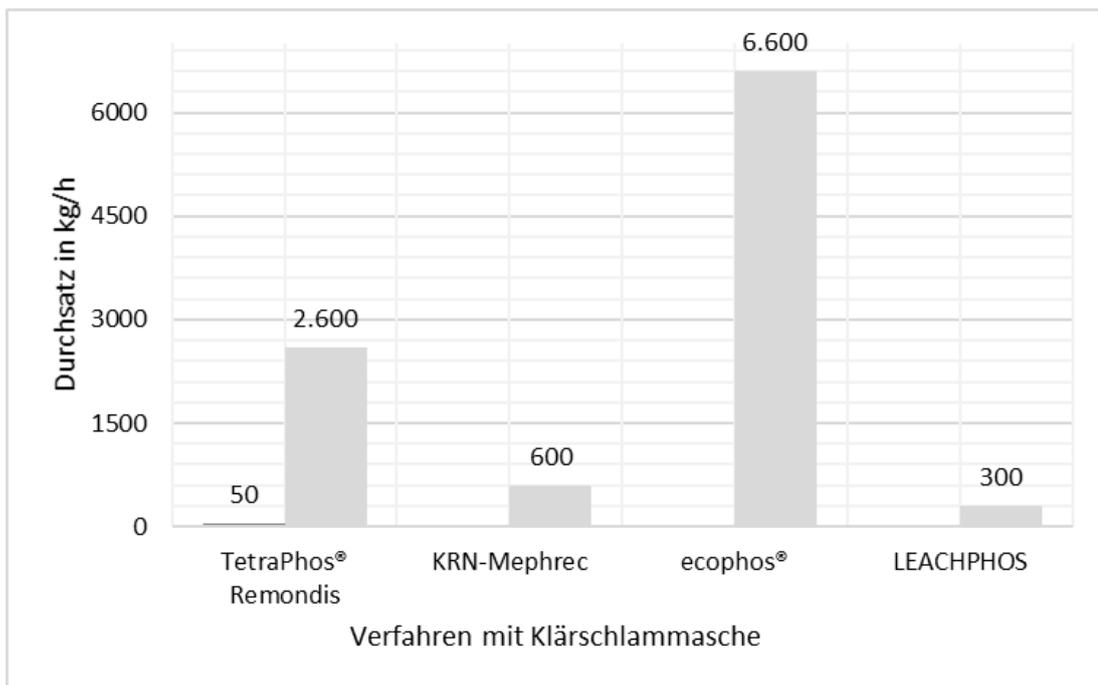


Abbildung 5 Diagramm zu den Anlagen der Ascheverfahren

Trotzdem wurde dieses Verfahren mit in den Vergleich einbezogen, mit der Möglichkeit, dass die Anlage in Frankreich zukünftig komplett mit Asche gefahren werden kann.

Die drei Abwasserverfahren sind alles Kristallisations- bzw. Fällungsverfahren. Ebenso verhält es sich mit AirPrex, EloPhos und NutriTec. Gifhorn und das MSE-Verfahren nutzen den Säureaufschluss. Bei den Ascheverfahren werden alle außer dem KRN-Mephrec-Verfahren durch einen nasschemischen Aufschluss behandelt. Das KRN-Mephrec-Verfahren hingegen verwendet eine thermische Behandlung.

Die Verfahrensauswahl bietet eine gute Grundlage zum Vergleich von verschiedenen Parametern, die im weiteren Verlauf behandelt werden.

4.3 Rückgewinnungsquote des Phosphors

Phosphor zu 100 % aus dem Abwasser zurückzugewinnen ist nicht möglich. Der Grund ist, dass Phosphor im Wasser gelöst oder partikulär vorliegt. Die Phosphorpartikel können gut abgetrennt werden. Die gelösten Phosphate sind jedoch viel kleiner und lassen sich nicht so leicht aus dem Abwasser entfernen. Im gelösten Zustand liegt Phosphor in drei unterschiedlichen Formen vor:

- Organisch gebundener Phosphor
- Polyphosphate (mit ca. 2-7 P-Atomen)
- Orthophosphat (H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} und PO_4^{3-})

Von den drei Arten ist das Orthophosphat am besten zu fällen und in Klärschlamm einzubinden. Die anderen Formen lassen sich mit Hilfe von Mikroorganismen leicht in Orthophosphat mineralisieren bzw. hydrolysieren. Dadurch erhöht sich das P-Rückgewinnungspotenzial (BÖHLER und SIEGRIST 2008).

Ohne eine biologische P-Elimination oder eine chemische Phosphat-Fällung werden lediglich die partikulären Phosphate im Primärschlamm (PS) oder Überschussschlamm (ÜSS) gebunden. zeigt, dass dies zwischen 40 % und 55 % des Phosphors bezogen auf den Zulauf sind.

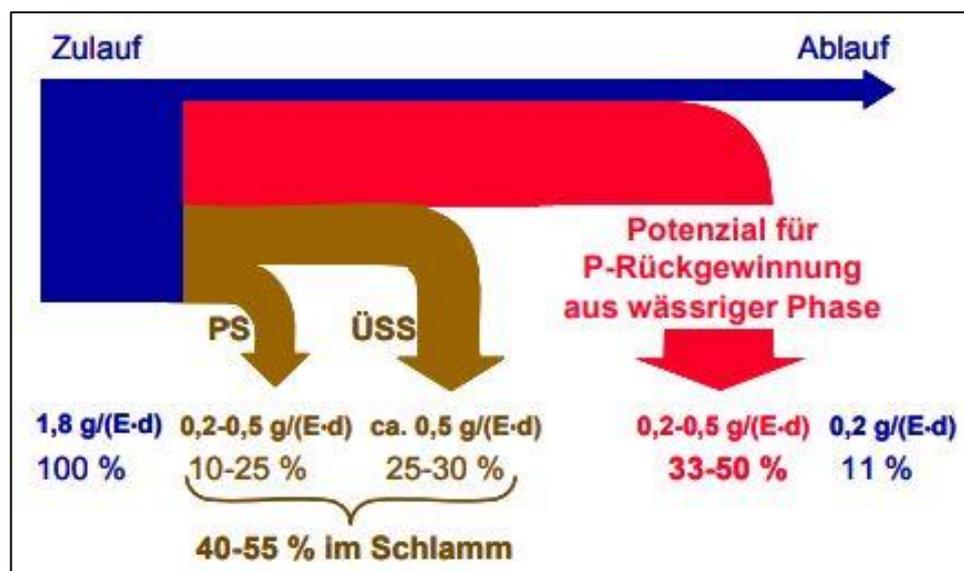


Abbildung 6 Rückgewinnungspotenzial für Kläranlagen ohne Bio-P oder Fällung
 Quelle: CORNEL (2002) zitiert nach CORNEL und PETZET (2010)

Wird eine biologische P-Elimination oder eine chemische Phosphat-Fällung durchgeführt, kann mehr Phosphor im Schlamm gebunden werden, da auch die gelösten Phosphate zum Teil gebunden werden (siehe Abbildung 7). Anschließend ist eine effektivere Rückgewinnung aus Klärschlamm oder Klärschlammasche möglich (CORNEL und PETZET 2010).

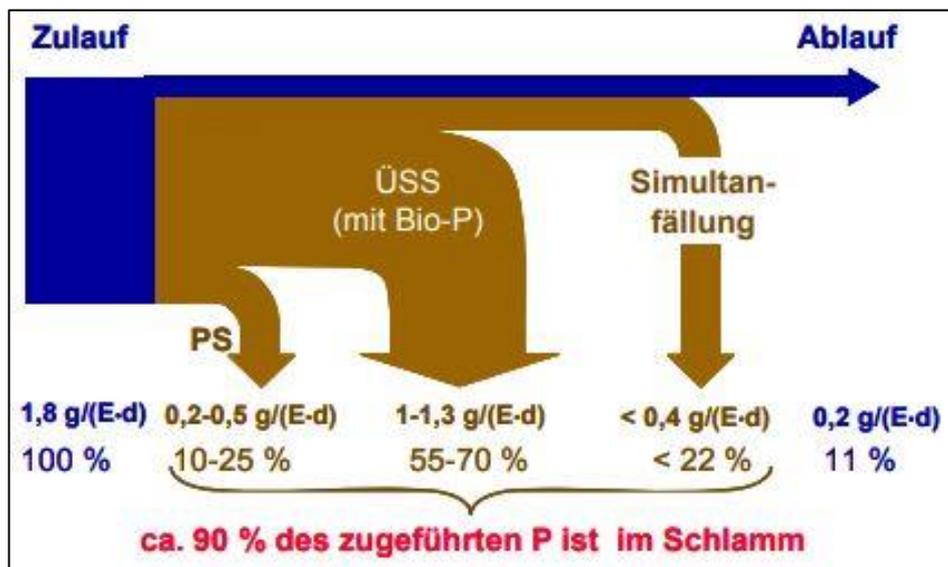


Abbildung 7 Rückgewinnungspotenzial für Kläranlagen mit Bio-P oder Fällung
 Quelle: CORNEL (2002) zitiert nach CORNEL und PETZET (2010)

Laut CORNEL und PETZET (2010) kann mit dieser Methode bis zu 90 % des Phosphors dem Schlamm zugeführt werden. Somit sind bis zu 90 % des Phosphors bezogen auf den Zulauf recycelbar bzw. zurück zu gewinnen. Das bedeutet, dass Verfahren, die Phosphor aus dem Klärschlamm oder der Klärschlammasche eliminieren, höchstens 90 % des gesamten Phosphors bezogen auf den Zulauf zurückgewinnen können.

Häufig werden in der Literatur Werte größer als 90 % angegeben, dies liegt daran, dass es zum einen Verfahren sind, die Phosphor aus Abwässern recyceln oder die Angaben auf den Gehalt im Schlamm bezogen werden und nicht auf den Zulauf. Dieser Sachverhalt wurde bei der Recherche berücksichtigt und die Ergebnisse in Tabelle 9 zusammengefasst.

Laut Angaben der Firma DHV Environmental Engineering (DHV (BEIJING) ENVIRONMENTAL ENGINEERING CO., LTD o. J.) läuft das Verfahren Crystalactor® mit einer Rückgewinnungsquote von bis zu 90 %. Wie zuvor beschrieben, ist die Quote auf den Zulauf bei

Abwasserverfahren zurückzuführen. Auch die Firma Paques gibt für ihr Verfahren PhosPaq eine Quote von 80 bis 95 % an (DE REUS, PAUL 2019). Ebenso verhält es sich mit dem Pearl-Verfahren der Firma Ostara (ELIQUO STULZ GMBH 2016). Da es sich bei allen drei Verfahren der Abwässer um ähnliche Kristallisationsverfahren handelt, sind die gleichwertigen Quoten nachvollziehbar.

Tabelle 9 Rückgewinnungsrate der ausgewählten Verfahren

Verfahren	Standort	seit	Produkt	Quote
Crystalactor®	Nanjing (CN)	2010	CaP	70-90 %
PEARL®	Slough (UK)	2012	Struvit	80-95 %
	Amersfoort (NL)	2015		
	Madrid (ES)	2016		
PHOSPAQ™	Waterstromen (NL)	2006	Struvit	80-90 %
AirPrex®	MG-Neuwerk (DE)	2009	Struvit	15-22 %
	Wassmannsdorf (DE)	2010		
	Echten (NL)	2013		
	Amsterdam-West (NL)	2014		
	Salzgitter Nord (DE)	2015		
	Uelzen (DE)	2017		
	Wolfsburg (DE)	2017		
Göppingen (DE)	2019			
EloPhos®	Lingen (DE), SE Lingen	2016	Struvit	35-40 %
Gifhorn	Gifhorn (DE)	2007	Struvit/CaP	50-60 %
MSE	AZ Riß (DE)	2017	Struvit	80 %
NutriTec®	Zutphen (NL)	2010	Struvit	k.A.
	Tiel (NL)	k.A.		
ecophos®	Dunkerque (F)	2018	H ₃ PO ₄ / DCP	90 %
LEACHPHOS	KVA Bern (CH)	2014	CaP	70 – 80 %
TetraPhos®	Hamburg (DE)	2019	H ₃ PO ₄	86 %
	Wehrdohl-Elverlingsen	2018		
KRN-Mephrec	Klärwerk Nürnberg (DE)	2016	P-Karbonisat	42,2 %

■ = Abwasserverfahren, ■ = Schlammverfahren, ■ = Ascheverfahren

Von den ausgewählten Schlammverfahren erreicht das MSE-Verfahren mit 80 % (TUREK 2019) die höchste Rückgewinnungsrate. Auch das Gifhorner-Verfahren erfüllt mit bis zu 60 % (HÖHNE 2014) Rückgewinnung des Phosphors die rechtlichen Vorgaben. Das AirPrex-Verfahren hingegen verzeichnet bisher nur Rückgewinnungsquoten bis zu 22 % (MONTAG et al. 2016) und hält damit die vorgegebene 50 % Grenze noch nicht ein.

Dieses Verfahren war zu Beginn nicht als Rückgewinnungsverfahren ausgelegt, sondern sollte das Anbacken von Struvit in den Rohrleitungen verhindern und den Prozess zu einem kontinuierlichen System realisieren. Gleichzeitig sollte der Prozess den Klärschlamm weiter entwässern, sodass eine anschließende Verbrennung möglich ist. Diese Aufgaben erfüllt das AirPrex-Verfahren und hilft zusätzlich Phosphor als Kristalle zu binden. Würde der Klärschlamm nach durchlaufen des Verfahrens verbrannt, könnte eine höhere Rückgewinnungsrate erzielt werden. Bei Kläranlagen mit einem Phosphorgehalt unmittelbar über den 20 g/kg Klärschlamm würde dieses Verfahren eine Möglichkeit bieten. Das von der gleichen Firma entwickelte CalPrex-Verfahren hat bessere Aussichten auf Erfolg, ist allerdings nicht großtechnisch getestet worden (ORTWEIN 2019).

Das EloPhos-Verfahren wurde entwickelt, um eine Plus-Energie-Kläranlage zu betreiben und gleichzeitig Phosphor zurückzugewinnen. Das Verfahren erfüllt die rechtlichen Vorgaben noch nicht, da die Rückgewinnungsrate erst bei 35-40% liegt (HÜER et al. 2018).

Das NutriTec-Verfahren der Firma Sustec B.V. (SUSTEC B.V. 2014) hat keine Angaben zur Rückgewinnungsquote veröffentlicht, daher kann zu diesem Verfahren keine Aussage über die Einhaltung der rechtlichen Vorgaben gemacht werden.

Die Asche-Verfahren müssen, der AbklärV nach, mindestens 80 % des Phosphors bezogen auf den Klärschlamm zurückgewinnen. Die Anforderung wird von drei der vier ausgewählten Technologien erfüllt.

Das EcoPhos-Verfahren hat mit ca. 90 % die höchste Rückgewinnungsrate (TAKHIM et al. 2019). Darauf folgt das TetraPhos-Verfahren in Hamburg mit 86 % rückgewonnenem Phosphor (RAK 2019).

Laut dem Abschlussbericht des Projektes P-Rex (KABBE 2015) liegt das Leachphos-Verfahren mit 70-80 % nahe an der Grenze zum rechtlichen Rahmen. Das KRN-Mephrec-Verfahren gewinnt, mit 42,2 %, etwa die Hälfte der rechtlich vorgegebenen 80 % zurück.

In Abbildung 8 sind die Quoten, einschließlich der Spannweiten, der jeweiligen Verfahren und die gesetzliche Mindestanforderung eingetragen. Die Werte der Abwasserverfahren beziehen sich auf den Gesamtphosphor im Schmutzwasser, die der Schlamm- und Ascheverfahren beziehen sich auf den P-Gehalt der Klärschlamm-trockensubstanz.

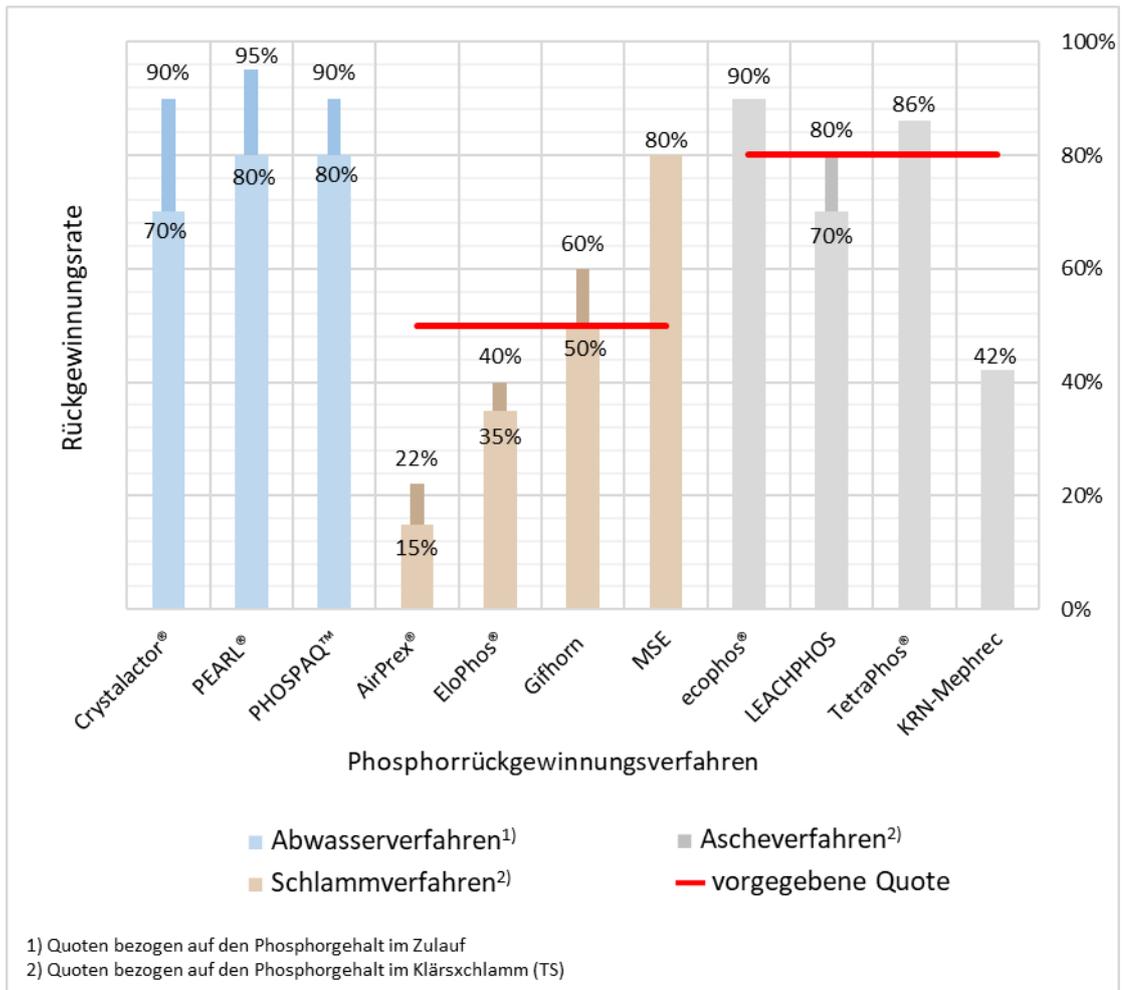


Abbildung 8 Vergleich der P-Rückgewinnungsquoten

4.4 Pflanzenverfügbarkeit der Rezyklate

Ein weiterer wichtiger Punkt für den Kläranlagenbetreiber bei der Auswahl eines passenden Verfahrens, ist die Pflanzenverfügbarkeit der Recyclingprodukte. Wenn der Phosphor in den Rezyklaten von den Pflanzen nicht aufgenommen werden kann, ist das Verfahren nicht sinnvoll.

Ein nicht zu vernachlässigender Aspekt bei der Düngung ist, dass überschüssige Nährstoffe, die nicht von den angebauten Pflanzen aufgenommen werden, im Boden verbleiben und bei Regen ein hohes Risiko der Auswaschung besteht. Dadurch wäre das Grundwasser gefährdet und könnte leicht mit Stickstoff und Phosphat belastet werden. Um das zu verhindern, ist es notwendig Düngemittel herzustellen deren Nährstoffe gut düngewirksam sind, damit sie von den Pflanzen schnell aufgenommen werden können und der Boden dauerhaft ein geringes Nährstoff-Niveau aufweist (ZEGGEL et al. 2015).

4.4.1 Vorstellung der Methoden

Der Phosphor, der von Pflanzen aufgenommen werden kann, nennt sich Orthophosphat. Er stellt nur einen kleinen Teil des gesamten Phosphors im Boden dar. Beim restlichen Phosphor handelt es sich um chemische Formen, die erst gelöst werden müssen, um den Phosphor pflanzenverfügbar zu machen (KRATZ et al. 2018). Daher werden die Phosphorprodukte getestet. Dies ist auf zwei unterschiedliche Weisen möglich. Einerseits gibt es Gefäßversuche, bei denen die P-Produkte direkt an Pflanzen getestet werden, andererseits gibt es Extraktionsmethoden zur Bestimmung der P-Löslichkeit.

Die Düngewirkung wird immer anhand von einer Nullvariante, ohne P-Düngung, und einem etablierten Standarddünger, Tripelsuperphosphat, der eine vollständige Pflanzenverfügbarkeit des Produkts bedeutet, verglichen (PINNEKAMP et al. 2015). Zunächst werden die Gefäßversuche und anschließend die Extraktionsmethoden erläutert.

Gefäßversuche

Untersuchungen in biologischen Systemen beinhalten eine Vielzahl von Variationsmöglichkeiten. So können die Bodenart, die Nährstoffversorgung oder die Pflanzen Einfluss auf die Ergebnisse haben. Die Pflanzenuntersuchungen sollten deshalb vergleichbar und mit standardisierten Vorgaben erfolgen, jedoch mit unterschiedlichen Parametern. Beispielsweise können in mehreren Testläufen verschiedene Testpflanzen oder ein bestimmter Boden verwendet werden (SCHAAF 2018). Wichtig ist, dass zu Beginn eines Testlaufes jeder Pflanztopf mit den gleichen Komponenten gefüllt wird. Es sollte ein einheitliches Substrat und die gleichen Nährstoffe zugegeben werden. Der Phosphor jedoch wird durch unterschiedliche Recyclingprodukte oder im Vergleich zu Tripelsuperphosphat beigemischt und variiert (KNICKEL 2017).

Als Testpflanzen werden häufig Weidelgras, Sommergerste oder Mais verwendet. Pro Testsubstanz, in diesem Fall das jeweilige Phosphorprodukt, sollten mehrere Wiederholungen angesetzt werden, um statische Auswertungen zu ermöglichen und Streuungen besser beurteilen zu können. Auch durch gleichartige und vergleichbare Aufwuchsbedingungen werden Außeneinflüsse auf die Wachstumsergebnisse vermieden. Der unterschiedliche Wasserverbrauch wird mit Hilfe einer Waage geregelt und die Temperatur und Sonneneinstrahlung sollte bei allen Töpfen gleich sein, daher finden die Versuche meist in Gewächshäusern statt. Eventuelles nachdüngen mit Stickstoff und Phosphor muss bei allen Töpfen gleichermaßen erfolgen (SCHAAF 2018).

Wachstumsschnitte werden 3- bis 4-mal wiederholt und dabei die Phosphorkonzentration im Spross für jeden Schnitt ermittelt und festgehalten. Diese Bestimmung wird anhand der Molybdat-Vanadat-Methode von GERICKE und KURMIES (1952) durchgeführt. Hierbei wird das Pflanzenmaterial verascht und anschließend der Phosphor durch Zugabe unterschiedlicher Chemikalien herausgelöst.

Am Ende wird eine Färbereagenz zugefügt, welches mit der Phosphorsäure einen Farbkomplex bildet. Die Farbe wird photometrisch gemessen und mit einer Nullprobe verglichen und dadurch die Phosphorkonzentration ermittelt (KNICKEL 2017).

Der Nachteil von Gefäß-/ Pflanzversuchen ist der hohe Aufwand und die damit verbundenen Kosten (KRATZ et al. 2018). Abbildung 9 zeigt den Aufbau einer Versuchsreihe mit bepflanzten Gefäßen.



Abbildung 9 Gefäße bepflanzt mit Weidelgras

Quelle: Volker Kummer

Extraktionsmethoden

Die chemischen Extraktionsmethoden werden unter anderem von der staatlichen Düngemittelverkehrskontrolle genutzt, um rechtliche Vorgaben zu untersuchen. Sie sind in der deutschen wie auch in der europäischen DüMV normiert.

Wie zuvor erläutert ist nur ein geringer Anteil des Phosphors pflanzenverfügbar. Der nicht pflanzenverfügbare Teil muss zuerst durch einen anderen Stoff aufgeschlossen werden. In der Natur erfolgt dies durch Wasser und Säuren oder Basen im Boden.

Daher wird die Löslichkeit des Phosphors mit Hilfe von ausgewählten Methoden bestimmt. Die häufig angewendeten Extraktionsmethoden sind im 4. Kapitel des Methodenbuch II der VDLUFA (VDLUFA 1995) festgehalten (siehe Tabelle 10).

Um den Gesamtphosphor zu bestimmen wird das Rezyklat mit einer Mineralsäure versetzt. Der Wert des Gesamtphosphors stellt die Basis für die folgenden Analysen

dar. Die Löslichkeit der unterschiedlichen Phosphat-Formen wird durch Zitronensäure, Ameisensäure, Neutralammoniumcitrat, Wasser oder weitere Substanzen, wie in aufgeführt, getestet (WOLLMANN et al. 2018). Anschließend wird sie bezogen auf den Gesamtphosphor ausgewertet.

Tabelle 10 Aufschlussverfahren zur Bestimmung unterschiedlicher Phosphat-Löslichkeit in Recyclingdüngemitteln

P-Löslichkeit	Methode	VDLUFA Methodenbuch Band II.1
Obligatorisch:		
Ausschließlich mineralensäurelösliches Phosphat	Nassaufschluss mit Schwefelsäure	4.1.1.1
Wasserlösliches Phosphat	Extraktion mit Wasser	4.1.7
Wasser- und neutralammoniumcitratlösliches Phosphat ¹⁾	Extraktion mit Wasser und darauffolgend mit neutraler Ammoniumcitratlösung	4.1.4
Fakultativ:		
Zitronensäurelösliches Phosphat	Extraktion mit 2 % Zitronensäurelösung	4.1.3
Ameisensäurelösliches Phosphat ²⁾	Extraktion mit 2 % Ameisensäurelösung	4.1.2
Alkalisch-ammoniumcitratlösliches Phosphat (Petermann)	Extraktion mit alkalischer Ammoniumcitratlösung	4.1.5
Zitronensäure- und alkalisch-ammoniumcitratlösliches	Extraktion mit 2 % Zitronensäurelösung und darauffolgend mit alkalischer	4.1.6

1) nach Fresenius-Neubauer

2) Insbesondere sinnvoll bei einem Vergleich von Recyclingdüngemitteln mit Rohphosphaten.

Quelle: WOLLMANN et al. (2018)

Um qualitative Aussagen über die Pflanzenverfügbarkeit der P-Düngemittel zu machen, sollten zu jedem Rezyklat immer Extraktionsmethoden und Pflanzversuche durchgeführt werden, da die P-Löslichkeit allein keine Aussagekraft hat. Dazu sind Produkteigenschaften der eingesetzten P-Rezyklate zu variabel und es gibt zu wenig Studien, die die Extraktionsmethoden verifizieren (WOLLMANN et al. 2018). Außerdem hängen die Pflanzversuche von vielen Faktoren wie der Bodenart, dem Boden-pH-Wert, der Pflanzenart und dem Maßstab, also der Anzahl an Testreihen, ab. Das am besten zu vergleichende Merkmal, die Phosphataufnahme und nicht der Ertrag, sollte

beurteilt werden. Das bedeutet, dass der Phosphor im Spross in Bezug auf die gedüngte Menge Phosphor ermittelt werden sollte und nicht nur die Masse des Aufwuchses. Die Masse ist abhängig von anderen Parametern, wie der Temperatur, der Lichteinstrahlung und dem Wurzeltiefgang und ist daher weniger gut als Vergleichsparameter geeignet (STEINMETZ et al. 2014). Zudem deuten jünger Forschungsergebnisse darauf hin, dass die P-Aufnahme bei Pflanzversuchen und die Löslichkeit der Extraktionsmethoden oft nur eine mäßig bis schwach signifikante Korrelation aufweisen (KRATZ et al. 2018).

Bei Pflanzversuchen ist es schwierig vergleichbare Bedingungen zu schaffen. Der Boden ist hierbei der wichtigste Faktor, aber auch die größte Fehlerquelle. In einigen Versuchen wurden einheitliche Böden verwendet, in anderen wurden unterschiedliche Parameter im Boden untersucht (SCHAAF 2018; SCHLUMBERGER und MORF 2013; ZEGGEL et al. 2015).

Ein Parameter ist beispielsweise der pH-Wert des Bodens. Einige Rezyklate liefern auf sauren Böden gute Ergebnisse, andere nur auf basischen, wieder andere eher auf neutralen. Der Landesbetrieb Hessisches Landeslabor hat in seinen Untersuchungen zwei Böden verwendet. Einer der Böden war gut und einer war schlecht mit Phosphor versorgt. Dabei zeigten sich sehr unterschiedliche Ergebnisse. Einige Rezyklate lieferten auf dem nährstoffarmen Boden gute Ergebnisse, auf dem nährstoffreichen Boden dafür schlechtere Ergebnisse (SCHAAF 2018).

Im Grunde kann jedes Rezyklat, auf einem für das Produkt passend zugeschnittenen Substrat, eine gute Düngewirkung aufweisen. Da die Beschaffenheiten in der Landwirtschaft sehr unterschiedlich sein können, ist es ein Vorteil variable Produkte zur Verfügung zu haben und das für die eigenen Bedingungen passende Rezyklat auszuwählen. Vorher müssen die Eigenschaften der Rezyklate jedoch bestimmt und dementsprechend deklariert werden.

4.4.2 Verfahrensvergleich

Die Untersuchung der Pflanzenverfügbarkeit der Produkte durch Gefäßversuche und Löslichkeitsanalysen ist eine sehr komplexe Aufgabe. Die folgenden Abschnitte sollen deutlich machen, welche Schwierigkeiten mit dem Untersuchungsparameter „Pflanzenverfügbarkeit“ verbunden sind und wie die Ergebnisse in Tabelle 11 zu Stande kommen.

Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) oder auch Struvit genannt, ist ein häufig getestetes Rezyklat, da es das Endprodukt vieler verschiedener Verfahren ist. Die gesichteten Literaturquellen stimmen dahingehend überein, dass Struvit im Vergleich zu allen anderen getesteten Recyclingprodukten recht gut löslich ist und auch in Pflanzversuchen eine Düngewirkung ähnlich dem Tripelsuperphosphat aufweist (EGLE et al. 2014; KRATZ et al. 2018).

Schwankungen bei der Düngeneffizienz treten beispielsweise durch unterschiedliche Verfahren eines Verfahrenstyps, oder sogar bei unterschiedlichen Anlagen eines bestimmten Verfahrens auf, aber auch durch Variabilität des Abwassers oder der Ausgangsschlämme (KRATZ et al. 2018).

Ebenso kann die Auswahl der Testpflanze starke Schwankungen in den Testergebnissen hervorrufen. Die TU München untersuchte bei Pflanzversuchen Produkte des Mehrec-Verfahrens mit Raps (ZEGGEL et al. 2015). Die Ergebnisse zeigten wenig bis gar keine Düngewirkung des Produkts, wohingegen andere Literatur eine Düngeneffizienz von 90 % bei Versuchen mit Mais feststellte (CABEZA et al. (2011) zitiert nach ZEGGEL et al. (2015)).

In der vorliegenden Auswertung wurde die Düngewirkung bei den Pflanzversuchen (siehe Tabelle 11) mit der Differenzierung gut/mittel/gering bewertet. Wie oben dargestellt ist durch die gegebene Schwankungsbreite der Ergebnisse die Angabe eines repräsentativen Wertes schwierig (nach derzeitigem Sachstand nicht sachgerecht). „gut“ bedeutet in diesem Fall ein ideales Wachstum der Pflanzen auf sauren und alkalischen Böden, mit dem P-Rezyklat. Das „ideale“ Wachstum wird mit Tripelsuperphosphat, einem gängigen Phosphordünger, begründet. „mittel“ deutet auf ein

durchschnittliches Wachstum, meist nur auf sauren oder alkalischen Böden, mit ausreichender Düngewirkung hin und „gering“ wäre eine schwache Düngewirkung auf allen Bodenarten.

Die Struvit-Produkte wurden mit „gut“ beschriftet, da sie, wie oben beschrieben, der Düngewirkung von Tripelsuperphosphat ähneln. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen die Betreiber des Leachphos-Verfahrens mit dem Produkt Calciumphosphat, daher wurde auch hier die Düngewirkung mit „gut“ ausgewiesen (SCHLUMBERGER und MORF 2013). Das P-Karbonisat des Mephrec-Verfahrens bei Gefäßversuchen in Sachsen wurde als durchschnittlich düngewirksam beurteilt (GRUNERT 2017). Des weiteren haben EGLE et al. (2014) analysiert, dass Calciumphosphat schlechter als Struvit abschneidet, vor allem auf alkalischen Böden. Daher wurde eine mittlere Düngewirkung angenommen.

Die Werte der P-Löslichkeit in Tabelle 11 stammen hauptsächlich aus dem Bericht von Egle et al. (2014) und beziehen sich größtenteils auf die Löslichkeit durch Zitronensäure. Abbildung 10 fasst die Verfahren zusammen, die von Egle et al. untersucht wurden und auf dessen Grundlage die Verfahren in dieser Arbeit verglichen werden.

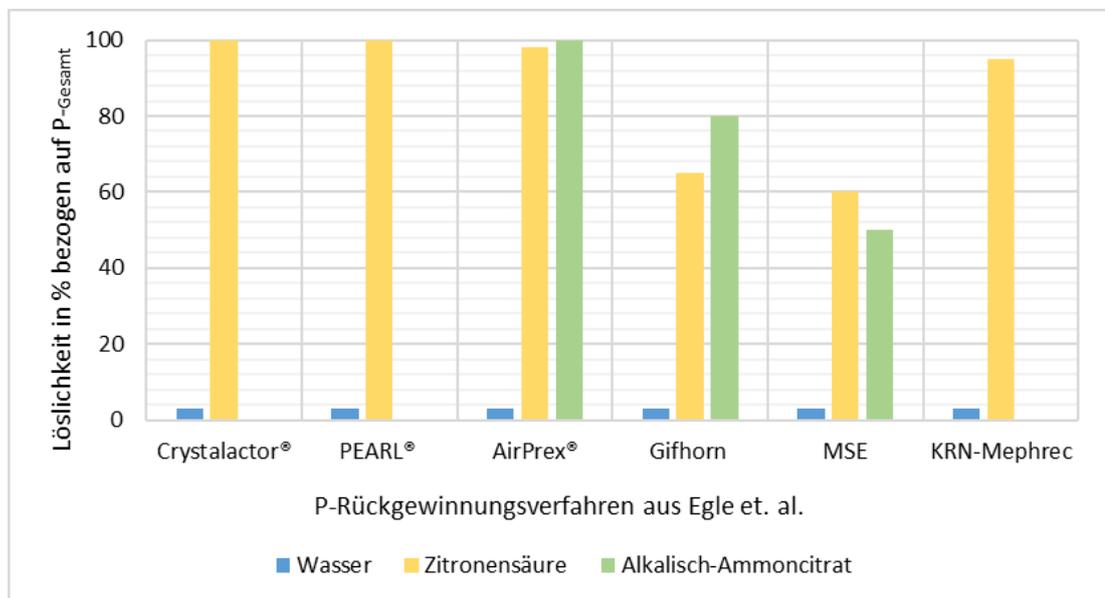


Abbildung 10 Ergebnisse von Löslichkeitsversuchen auf Basis verschiedener Extraktionsmittel
 Quelle: in Anlehnung an EGLE et al. (2014)

Von den anderen sechs Verfahren, die nicht in den Untersuchungen von EGLE et al. vertreten waren, aber in dieser Arbeit, konnten keine Löslichkeitswerte recherchiert

werden. Das TetraPhos -Verfahren ist gesondert zu bewerten, da es sich hier um andere Extraktionsmittel, wie Phosphorsäure und Salzsäure, handelt (RAK 2019).

In Wasser sind die Rezyklate meist schlecht löslich, wie Abbildung 10 und Abbildung 11 darstellen. Die Referenzen liegen fast alle unter 5 % Löslichkeit. Nur säurebehandelte KSA-Rezyklate weisen teilweise eine gute P-Löslichkeit durch Wasser auf, doch die Spanne der vier Referenzen reicht von 0,1-100 % (KRATZ et al. 2018). Daher ist die Aussagekraft dieser Untersuchung sehr eingeschränkt und sollte durch weitere Analysen mit unterschiedlichen Rahmenbedingungen gestärkt werden.

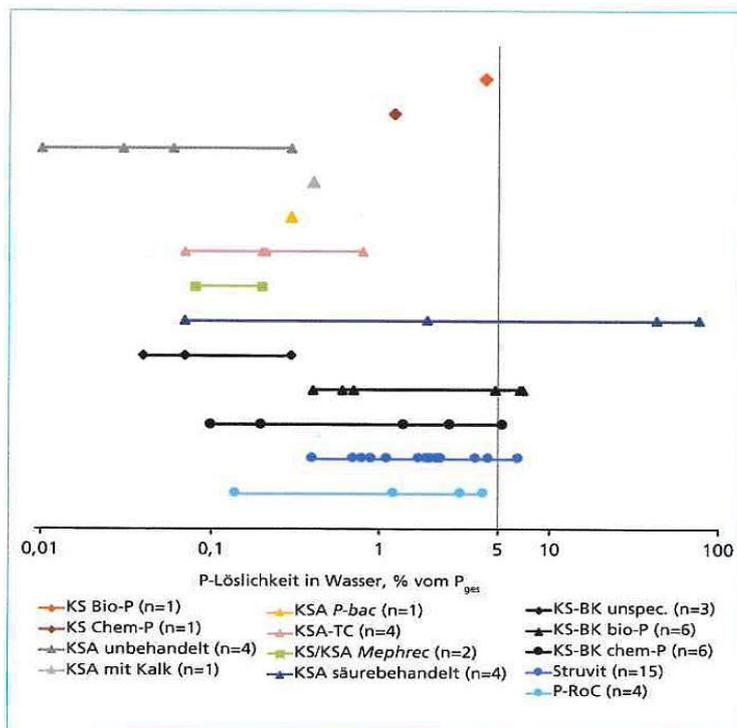
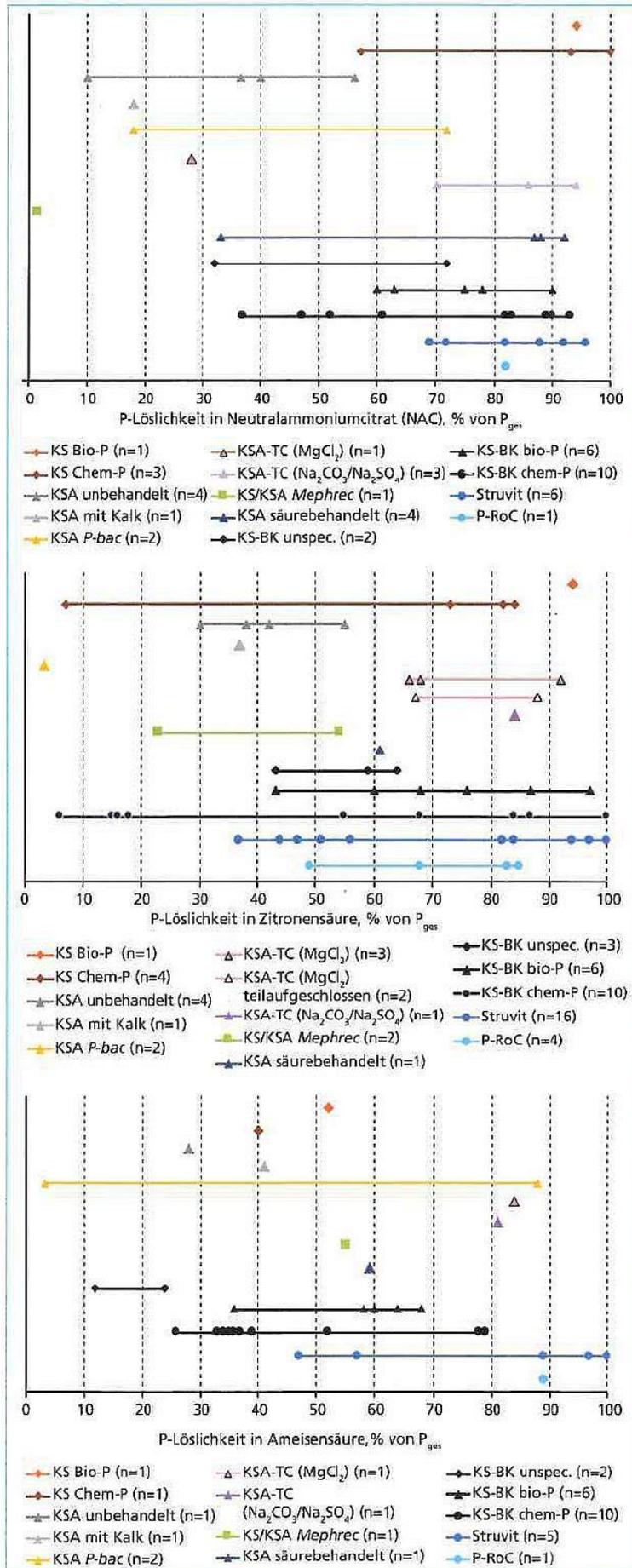


Abbildung 11 Extraktionsmethode mit Wasser

Quelle: KRATZ et al. (2018)

Viele Quellen deuten an, dass mit Eisen- oder Aluminiumsalzen gefälltes Phosphat sehr schlecht pflanzenverfügbar ist, da der Phosphor an den Metallsalzen zu fest gebunden ist. Das TetraPhos-Verfahren hingegen zeigt ein anderes Ergebnis. Die Firma Remondis untersuchte ihr Verfahren dahingehend, um herauszufinden, was der Grund für die bessere Löslichkeit ihres Produktes, trotz Eisenfällung, ist. Die bessere Löslichkeit hat demnach mit dem Sauerstoffüberschuss bei der Verbrennung zu tun, der die Eisenphosphate in Calciumphosphate umwandelt und diese dadurch pflanzenverfügbar werden (RAK 2019).



Erläuterungen:

- NAC** Neutralammoniumcitrat
- P_{ges}** Gesamtphosphor
- KS** Klärschlamm
- KSA** Klärschlammasche
- Bio.-/ Chem.P** biologische/ chemische P-Fällung
- TC** thermochemische Behandlung
- BK** Biokohlen
- n=** Anzahl an Referenzen

Abbildung 12 Extraktionsmethoden mit Ammoniumcitrat, Zitronensäure und Ameisensäure
Quelle: KRATZ et al. (2018)

In Abbildung 12 wird Struvit durch dunkelblaue Punkte dargestellt und weist häufig eine hohe Löslichkeit auf. Ein Bericht im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Umwelt von 2015 bestätigt, dass Phosphor-Produkte von Ascheverfahren einen vergleichbaren Mineralbestand aufweisen. Daher werden bei Löslichkeitsanalysen oft auch vergleichbare Ergebnisse erzielt, wobei diese unter der Löslichkeit von Struvit liegen (ZEGGEL et al. 2015).

Durch Abbildung 12 wird deutlich, wie unterschiedlich die Ergebnisse eines Produktes ausfallen können. Vor allem die Produkte mit nur zwei bis drei Referenzen umfassen meist eine große Spannweite der P-Löslichkeit, wie die Asche des P-bac-Verfahrens. Bei der Löslichkeit durch Neutralammoniumcitrat und Ameisensäure weisen die zwei Referenzen, durch gelbe Dreiecke dargestellt, 50-80 % Spannweite in den Ergebnissen auf. Durch die hohe Varianz der Ergebnisse hat die Löslichkeit von Produkten mit nur einer Referenzanalyse deshalb lediglich eine geringe Aussagekraft.

Die Literaturergebnisse zur Pflanzenverfügbarkeit der ausgewählten Verfahren sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Zum einen wurde die Löslichkeit des Phosphors untersucht und zum anderen das Wachstum bei Pflanzversuchen. Die Löslichkeit bezieht sich überwiegend auf Zitronensäure als Lösungsmittel, doch einige Rezyklate lassen sich gut mit Ammoniumcitrat lösen, wie das Produkt des AirPrex-Verfahrens (EGLE et al. 2014).

Durch Tabelle 11 wird deutlich, dass die ermittelte Düngewirkung aus Pflanzversuchen und die P-Löslichkeit zum Teil nicht übereinstimmen oder sogar gegensätzliche Ergebnisse darstellen. Die Produkte des Crystalactor- und KRN-Mephrec-Verfahren weisen zwar eine sehr gute Löslichkeit des Phosphors auf, die Düngewirkung ist auf Grundlage der vorliegenden Versuchsergebnisse allerdings nur mittelmäßig. Beim MSE-Verfahren ist eine gute Düngewirkung zu erwarten, aber bisher ist nur eine Löslichkeit von 50-60 % aufgezeigt worden. Damit wird deutlich wie schwierig eine eindeutige und vergleichbare Beurteilung der Pflanzenverfügbarkeit zu treffen ist.

Verfahren	Standort	seit	Produkt	Löslichkeit	Düngewirkung
Crystalactor®	Nanjing (CN)	2010	CaP	bis 100 % ¹⁾	mittel
PEARL®	Slough (UK)	2012	Struvit	bis 100 % ¹⁾	gut
	Amersfoort (NL)	2015			
	Madrid (ES)	2016			
PHOSPAQ™	Waterstromen (NL)	2006	Struvit	k.A.	gut
AirPrex®	MG-Neuwerk (DE)	2009	Struvit	bis 100 % ²⁾	gut
	Wassmannsdorf (DE)	2010			
	Echten (NL)	2013			
	Amsterdam-West (NL)	2014			
	Salzgitter Nord (DE)	2015			
	Uelzen (DE)	2017			
	Wolfsburg (DE)	2017			
Göppingen (DE)	2019				
EloPhos®	Lingen (DE), SE Lingen	2016	Struvit	k.A.	gut
Gifhorn	Gifhorn (DE)	2007	Struvit/CaP	65 ¹⁾ -80 ²⁾ %	gut
MSE	AZ Riß (DE)	2017	Struvit	50 ²⁾ -60 ¹⁾ %	gut
NutriTec®	Zutphen (NL)	2010	Struvit	k.A.	gut
	Tiel (NL)	k.A.			
ecophos®	Dunkerque (F)	2018	H ₃ PO ₄ / DCP	k.A.	k.A.
LEACHPHOS	KVA Bern (CH)	2014	CaP	k.A.	gut
TetraPhos®	Hamburg (DE)	2019	H ₃ PO ₄	50-90 % ³⁾	k.A.
	Wehrdohl-Elverlingsen	2018			
KRN-Mephrec	Klärwerk Nürnberg (DE)	2016	P-Karbonisat	ca. 90 % ¹⁾	mittel

■ = Abwasserverfahren, ■ = Schlammverfahren, ■ = Ascheverfahren

1) Zitronensäure 2) Alkalisch-Ammoncitrat 3) Salzsäure

Tabelle 11 Übersicht ausgewählter Verfahren und ihrer Pflanzenverfügbarkeit

4.5 Weitere Verfahrenskriterien

Bei der Auswahl eines Verfahrens sind weitere Kriterien von Bedeutung. Jede Kläranlage hat andere Beschaffenheiten und andere Möglichkeiten. Charakteristiken wie die chemische oder biologische Phosphatfällung schränken die Verfahrensauswahl weiter ein, daher ist es für Anlagenbetreiber sehr wichtig alle Aspekte und Voraussetzungen eines Verfahrens zu berücksichtigen.

4.5.1 Kosten

Die Kosten für das Implementieren eines Verfahrens bildet eine sehr wichtige Anforderung an die Verfahrensentwickler. Natürlich sollte das Verfahren so günstig wie möglich sein, aber dennoch alle anderen Vorgaben erfüllen. In dieser Arbeit wird keine genaue Kostenaufstellung durchgeführt, da zu den Kosten von den Betreibern nur bedingt Auskunft gegeben wird oder Berechnungen noch nicht abgeschlossen und damit keine Daten vorhanden sind. Außerdem hängen die Kosten von vielen Faktoren ab, die je nach Kläranlage unterschiedlich ausfallen.

Neben den Baukosten zur Errichtung der Anlage sind vor allem die jährlichen Fixkosten und die eventuell anfallenden variablen Kosten von Bedeutung. Die Fixkosten hängen vom Chemikalieneinsatz, dem Energieverbrauch, dem Personalbedarf und den Abfällen ab. Sie sind mengenabhängig und fallen regelmäßig an. Variable Kosten sind die Reparaturen und Ausfälle der Anlage. Der Personalbedarf ist eine weitere wichtige Konstante in dem Verfahren und auch hier gibt es Unterschiede. Je weniger Personal benötigt wird, desto kostengünstiger ist ein Verfahren.

Zudem spielen auch der Markt und die Preise für die Rezyklate eine große Rolle, da sich das Verfahren mit guten Verkaufspreisen besser selbst tragen kann, speziell nach der Amortisationszeit.

4.5.2 Markt für die Rezyklate

Der Markt für P-Rezyklate ist derzeit noch schwierig. Die DüMV regelt das Inverkehrbringen von neuen Düngern. Diese Hürde müssen die Rezyklate als erstes nehmen. Danach bleibt die Frage, ob das Produkt zu dem gewünschten Preis abgenommen wird. Einige Produkte, wie beispielsweise das CrystalGreen von Ostara aus dem PEARL-Prozess, werden direkt von der herstellenden Firma abgenommen. Ostara produziert selbst Düngemittel und nutzt dafür den mit ihrem Prozess hergestellten Recyclingphosphor (OSTARA NUTRIENT RECOVERY TECHNOLOGIES INC. 2019). Düngemittelhersteller, wie ICL (Israel Chemicals Ltd.), arbeiten auch daran Phosphor-Rezyklate in der Düngemittelproduktion einzubinden. Das deutsche Recht zieht eine zügige Lösung weit hinaus, da die Firmen erst neue Genehmigungen für die Produktion der

Rezyklate beantragen und erhalten müssen. Außerdem dürfen Rezyklate noch nicht als neue Rohstoffe angesehen werden, solange sie die Abfalleigenschaft nicht abgelegt haben (HEENE 2019).

Das Ende der Abfalleigenschaft ist in § 5 Abs. 1 des KrWG festgelegt. Nachdem ein Stoff ein Verwertungsverfahren durchlaufen hat muss er für einen üblichen Zweck verwendet werden und es muss einen Markt für den Stoff geben. Außerdem müssen die technischen Voraussetzungen erfüllt sein und er darf weder der Umwelt noch den Menschen schaden. Die Aufgabe des Bundes und der Länder ist es, Rahmenbedingungen für die Entwicklung des Recyclingmarktes zu schaffen, da die anderen drei Voraussetzungen, allein durch die Grenzwerte der DüMV, theoretisch erfüllt werden (THEILEN et al. 2019). Damit wäre die Abfalleigenschaft beendet und die Rezyklate könnten als Produkt auf den Markt.

Ein weiterer Ansatz den Markt für die Rezyklate zu erweitern betrifft den ökologischen Landbau. Im Ökolandbau wird bisher nur Rohphosphat oder Thomasphosphat verwendet. Thomasphosphat ist nicht in großen Mengen verfügbar, daher wird hauptsächlich Rohphosphat eingesetzt (THEILEN et al. 2019). Der ist allerdings häufig mit Schwermetallen, wie Cadmium und Uran, belastet und der Abbau erfolgt unter z.T. menschenunwürdigen Bedingungen. Deswegen stellt Recyclingphosphor hier eine deutlich nachhaltigere Alternative dar. Die Rezyklate kommen direkt aus Deutschland und weisen oftmals eine geringere Schadstoffbelastung, im Gegensatz zum Rohphosphat, auf. Die Ökoverbände Demeter, Bioland und Naturland nutzen noch keine Düngemittel aus Recyclingphosphor und sind der Sache gegenüber eher skeptisch eingestellt. Die Schadstofffreiheit ist neben der rechtlichen Zulassung der ausschlaggebende Punkt. Wenn dem Ökolandbau die Skepsis genommen werden kann und er Recyclingphosphor akzeptiert, könnten auch konventionelle Betriebe offener für die Produkte werden und eine weitläufigere Akzeptanz geschaffen werden (THEILEN et al. 2019). Das Image des Recyclingphosphors muss durch Aufklärung und Transparenz aufgebessert werden und die EU-Kommission muss die Rezyklate als Ökodünger zulassen.

4.5.3 Schadstoffe im Endprodukt

Schadstoffe im Klärschlamm sind die Ursache, dass dieser in Zukunft nicht mehr in der Landwirtschaft verwertet werden darf. Schadstoffe wie Schwermetalle, Arzneimittel und andere organische Verbindungen belasten die Böden, das Grundwasser und eventuell auch die Nutzpflanzen. Wenn das Rezyklat am Ende schadstoffarm ist, ist die Phosphorrückgewinnung vor diesem Hintergrund eine sinnvolle Lösung.

Die Phosphorrückgewinnung aus der Klärschlammasche hat den Vorteil, dass bei Temperaturen über 400°C alle organischen Schadstoffe wie Arzneimittelrückstände, Bakterien und auch Mikroplastik verbrennen. Dies wurde im Auftrag des Umweltbundesamtes 2019 untersucht und bestätigt (STENZEL et al. 2019). In der Asche sind danach Nährstoffe und eventuell Schwermetalle nachweisbar.

Die Entfrachtung der Metalle und Schwermetalle geschieht ganz unterschiedlich. Beim KRN-Mephrec-Verfahren werden sie über das Rauchgas entfernt (KRÄMER 2019), bei anderen wird der Phosphor kristallisiert und bindet sehr wenige Schadstoffe in die Kristalle mit ein. Für die Verfahren ist wichtig, dass sie mit ihrem Produkt die Grenzwerte der DÜMV einhalten und bestimmte hohe Konzentrationen kennzeichnen (PINNEKAMP et al. 2015).

Bei den Phosphorrückgewinnungsverfahren aus dem Abwasser oder dem Klärschlamm sind auch die organischen Schadstoffe zu entfernen. In der Regel sind nur noch geringe Konzentrationen von Arzneimitteln nachweisbar. Werden Werte an der Nachweisgrenze festgestellt, ist dieser Stoff möglicherweise gar nicht vorhanden oder nur in kleinsten Mengen. Der Bericht des Umweltbundesamtes hat verschiedene Rezyklate getestet und kam zu dem positiven Ergebnis, dass bei jedem Verfahren die Arzneimittel reduziert wurden und bei vielen kaum noch etwas nachgewiesen werden konnte (STENZEL et al. 2019).

Schlussendlich werden durch die Verfahren die Schadstoffe im Klärschlamm reduziert bzw. das Rezyklat weist deutlich weniger Schadstoffe auf als der Klärschlamm oder auch der Rohphosphat aus Minen. Dies ist in jedem Fall besser, als unbehandelten Schlamm in der Landwirtschaft auszubringen. Zudem werden die Schadstofffrachten vor Einführung eines neuen Düngemittels stark kontrolliert und sollten daher immer

die rechtlichen Vorgaben einhalten, wie auch Rohphosphat und andere Phosphordünger.

Grundsätzlich sollte das Ziel jedes Verfahrens sein, Schadstoffgehalte im Rezyklat weitestgehend zu reduzieren, um Einträge in die Umwelt / Biosphäre zu reduzieren.

4.5.4 Ökologische Aspekte

Energiebilanz

Die Energiebilanz spielt vor allem bei den Ascheverfahren oder bei thermisch behandeltem Schlamm eine Rolle. Wird eine hohe Temperatur benötigt, um den Klärschlamm zu verbrennen, ist das sehr kostenintensiv. Das KRN-Mephrec-Verfahren schmelzt Klärschlammbricketts bzw. Klärschlammmasche bei knapp 1600-2000°C. Das dabei entstehende heiße Rauchgas muss oberhalb des Ofens abgekühlt werden. Das aufgeheizte Kühlwasser wird in den Kreislauf der Kläranlage zurückgeführt, um die Energie weiter zu nutzen. Dadurch gelingt eine gute Energieeffizienz trotz hohen Verbrennungstemperaturen (KRÄMER 2019).

Auch bei der Trocknung des Klärschlammes kann Energie eingespart werden. Beispielsweise durch großflächige Lagerung, solare Trocknungsmodule (UMWELTBUNDESAMT 2014) oder der Verkohlung mittels Wärmetauscher, wie bei dem TerraNova® Ultra-Verfahren (TERRANOVA ENERGY GMBH o. J.).

Die Kläranlage in Lingen versucht mit den Prozessen Lyso Therm und EloPhos eine Plus-Energie-Kläranlage zu werden und bis 2022 zu 100 % ihren eigenen Energieverbrauch zu tragen (HÜER et al. 2018). Sie behandeln Klärschlamm und gewinnen die nötige Energie aus dem Gas im Faulbehälter. Es gibt also viele Möglichkeiten die Anlagen effizienter zu machen und Energie einzusparen bzw. zu produzieren. Dadurch können auch Kosten reduziert werden.

Chemikalieneinsatz

Die Fällung des Phosphors oder das Absenken und Anheben des pH-Wertes während des Prozesses geschieht durch Zugabe von Fällungsmitteln und anderen Chemikalien. Das Pearl-Verfahren nutzt Magnesiumchlorid und Natronlauge bei ihrem Kristallisationsprozess (KRÄMER 2019). Andere Stoffe sind beispielsweise Gießereikoks bei der Schmelz-Konversion des KRN-Mephrec-Verfahrens oder Schwefelsäure, Zitronensäure, Magnesiumoxid und Natronlauge beim MSE-Verfahren (KRÄMER 2019). Arbeiten Verfahren mit teuren oder schlecht verfügbaren Substanzen, könnte das die Wirtschaftlichkeit und die Standortwahl des Verfahrens stark beeinflussen.

Abfallproduktion und Nebenprodukte

Nicht zu vernachlässigen sind die produzierten Abfälle. Da durch Abfälle für das Verfahren Kosten entstehen, ist der Abfallanfall zu berücksichtigen. Positiv ist, wenn neben dem Hauptprodukt andere Nebenprodukte entstehen, die weiterverkauft werden können und somit kein oder wenig Abfall entsteht. Diesen Vorteil bietet beispielsweise das Ash2Phos-Verfahren von easymining aus Schweden. Neben dem Phosphorprodukt CleanMAP produzieren sie als Nebenprodukte Aluminiumsulfat und Eisenchlorid. Als Abfall bleiben Abwasser, Sand und Schwermetalle übrig (KABBE et al. 2018).

Einsparung von Emissionen

Das EloPhos-Verfahren hat sich, wie andere Verfahren auch, nur nebensächlich als P-Rückgewinnungsverfahren entwickelt und sollte eigentlich zusammen mit dem Lyso-Therm-Prozess die Kläranlage energetisch und stofflich effizienter machen. Hierbei ging es um wirtschaftliche und umweltfreundliche Aspekte. Die Anlage sollte durch die Erneuerungen besser und nachhaltiger betrieben werden. Durch die Kopplung der beiden Prozesse konnten Stromeinsparungen von über 200.000 € und Emissionseinsparungen von knapp 400 t/a verzeichnet werden (HÜER et al. 2018).

Diese Emissionseinsparungen sind das Ergebnis von Energieeinsparungen, also der Substitution fossiler Energieträger. Außerdem fällt der Transport weg, da alle Prozesse auf der Kläranlage selbst stattfinden, zusätzlich spart die Vakuumpumpe bei der Phosphatfällung weitere Emissionen ein (HÜER et al. 2018). Den größten Teil machen die substituierten fossilen Brennstoffe aus. Der Transport, im Fall der Kläranlage Lingen, ist eine zu vernachlässigende Zahl, allerdings können diese Transportkosten an anderen Orten einen signifikanten Unterschied machen, beispielsweise im ländlichen Raum, wenn weite Strecken zur weiteren Verwertung überbrückt werden müssen.

5 Ergebnisse

5.1 Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse

Die Tabelle 12 fasst alle Ergebnisse aus den Vergleichen der Hauptkriterien zusammen. Bis auf das AirPrex-Verfahren, EloPhos und das KRN-Mephrec-Verfahren erzielen alle Systeme die, in der AbfklärV vorgegebene, Rückgewinnungsquote von 50 % aus dem Klärschlamm und 80 % aus der Klärschlammasche (siehe Kapitel 2.2). Beim NutriTec-Verfahren kann, ohne Datengrundlage, diesbezüglich keine Aussage getroffen werden.

Tabelle 12 Ergebnisse des Vergleichs aller ausgewählten Verfahren

Verfahren	Produkt	Durchsatz	Quote	Löslichkeit	Düngewirkung
Crystalactor®	CaP	4.800 m³/d	70-90 %	bis 100 %	mittel
PEARL®	Struvit	48.000 m³/d k.A. k.A.	80-95 %	bis 100 %	gut
PHOSPAQ™	Struvit	32.000 m³/d	80-90 %	k.A.	gut
AirPrex®	Struvit	62,5 m³/h 83 m³/h 16,5 m³/h 104 m³/h 10 m³/h 5 m³/h 11,7 m³/h 8,75 m³/h	15-22 %	bis 100 %	gut
EloPhos®	Struvit	10 m³/h	35-40 %	k.A.	gut
Gifhorn	Struvit/CaP	5 m³/h	50-60 %	50-92 %	gut
MSE	Struvit	4 m³/h	80 %	50-60 %	gut
NutriTec®	Struvit	23 m³/h 10 m³/h	k.A.	k.A.	gut
ecophos®	H ₃ PO ₄ / DCP	6.600 kg/h	90 %	k.A.	k.A.
LEACHPHOS	CaP	300 kg/h	70 – 80 %	k.A.	gut
TetraPhos®	H ₃ PO ₄	2.600 kg/h 50 kg/h	86 %	50-90 %	k.A.
KRN-Mephrec	P-Karbonisat	600 kg/h	42,2 %	ca. 90 %	mittel

■ = Abwasserverfahren, ■ = Schlammverfahren, ■ = Ascheverfahren

Die Düngewirkung und die Löslichkeit können nur eingeschränkt beurteilt werden, weil zu viele Faktoren einen Einfluss auf das Ergebnis haben. Allerdings gab es keine

Literatur, die eine schlechte bzw. geringe Düngewirkung bei einem der in dieser Arbeit untersuchten Verfahren nachgewiesen hat.

5.2 Diskussion der Ergebnisse

Von den Phosphorrückgewinnungsverfahren aus dem Abwasser ist das PEARL-Verfahren in diesem Untersuchungsrahmen der Prozess mit dem höchsten Realisierungsgrad in Bezug auf den Durchsatz. Es erzielt eine P-Rückgewinnung von bis zu 95 % und ist gut pflanzenverfügbar, da Struvit als Endprodukt gewonnen wird.

Das Phospaq-Verfahren ist ebenfalls weit entwickelt und erreicht ähnliche Werte wie das PEARL-Verfahren. Das Crystalactor-Verfahren hingegen produziert Calciumphosphat und die Anlage ist um das 10-fache kleiner als die der PEARL-Anlage. Daher ist dieses Verfahren noch entwicklungsfähig.

Bei den schlammbehandelnden Verfahren ist zwar der AirPrex-Prozess, der mit den meisten Anlagen und den größten Klärschlamm durchsätzen, jedoch ist es das einzige Verfahren, welches nach verfügbarer Datengrundlage nicht einmal die Hälfte der Rückgewinnungsquote von 50 % erreicht. Die Firma CNP-Cycles zeigt mit ihrer neuen Entwicklung, dem CalPrex-Verfahren, eine eindrucksvolle Verbesserung und könnte zukünftig doch noch die rechtlichen Vorgaben einhalten (ORTWEIN 2019). Auch eine anschließende Verbrennung wäre beim AirPrex-Verfahren ein weiterer Ansatz. Es sollten weitere Tests und Planungen abgewartet werden, um zu sehen, wie sich dieses Verfahren weiterentwickelt und ob eine Lösung für die Rückgewinnungsrate gefunden werden kann.

Das EloPhos-Verfahren ist das einzige weitere Verfahren, das mit 35-40 % P-Rückgewinnung noch nicht die vorgegebene Rate erreicht.

Die Anlage in Gifhorn und die mobilen Anlagen von MSE haben jeweils ihre Vor- und Nachteile. Sie sind vom Durchsatz sehr ähnlich und arbeiten mit ähnlichen Prozessen. Das Gifhorner-Verfahren erzielt eine bessere Löslichkeit, dafür erlangt das MSE-Verfahren eine höhere Rückgewinnungsquote. Beide Verfahren produzieren Struvit.

Zum NutriTec-Verfahren gibt es bisher wenige Informationen. Hier sollte sich die Firma Sustec B.V. offener zeigen und wichtige Informationen zum Verfahren zur Verfügung stellen. Die Anlagen haben schon eine mittlere Größe, weshalb das Verfahren für bestimmte Anwendungsbereiche in einer dezentralen Realisierung interessant sein kann. Zumal das NutriTec-Verfahren vergleichbar dem AirPrex- und dem EloPhos-Prozess ist. Die Firma CNP Cycles könnte mit den Firmen Sustec B.V. und Eliquo Stulz GmbH zusammen nach Optimierungsmöglichkeiten ihres Verfahrens forschen. Zu dritt ist ein Erfolg eher möglich und die Entwicklung deutlich effizienter.

Die Firma ecophos ist ein konventioneller Düngemittelhersteller, der sich erst seit kurzer Zeit auf dem Recyclingmarkt engagiert. Sie behandeln in ihren Anlagen derzeit neben Klärschlammasche hauptsächlich Rohphosphate. Dennoch sollte man deren Entwicklung weiterverfolgen, da sie schon bestehende Anlagen auf P-Rezyklate umstellen und bereits heute mehr Klärschlammasche in ihre Produktion mit einbinden könnten. Zudem könnte die Firma auf dem Phosphormarkt für Rezyklate ein interessanter Kunde sein, der diese abnimmt und in die eigene Produktion einarbeitet.

Das Leachphos-Verfahren produziert Calciumphosphat und erreicht 70-80 % P-Rückgewinnung. Mit 300 kg/h ist es in diesem Vergleich das kleinste Verfahren, aber die Ergebnisse zur Pflanzenverfügbarkeit sind gut und denen von Tripelsuperphosphat sehr ähnlich. Zusätzlich wäre eine Analyse zur Löslichkeit des Produktes wünschenswert, da Pflanzversuche allein nicht besonders aussagekräftig sind.

Die neue große Anlage von Remondis in Hamburg setzt das TetraPhos-Verfahren technisch optimal um. Sie läuft mit 2.600 kg_{Asche}/h und produziert dabei Phosphorsäure. Reine Phosphorsäure kann, anders als Struvit oder Calciumphosphat, auch in der Industrie eingesetzt werden und muss nicht zwangsläufig zu Dünger weiterverarbeitet werden. Die Rückgewinnungsquote wird mit 86 % eingehalten und bei Extraktionsmethoden konnte eine Löslichkeit bis zu 90 % nachgewiesen werden. Auch hier empfiehlt es sich einen zusätzlichen Pflanzversuch durchzuführen, um weitere Aussagen über die Pflanzenverfügbarkeit treffen zu können.

Das KRN-Mephrec-Verfahren produziert aus Klärschlammbricketts und Asche Phosphor-Karbonisate. Es ist sehr vielseitig einsetzbar. Die Rückgewinnungsrate liegt derzeit bei ca. 42 %, allerdings befindet sich das Verfahren bereits in der Test-Phase und der Weiterentwicklung. Eine optimale Löslichkeit ist bisher nur durch Zitronensäure gegeben. Dies trifft jedoch nur bei bestimmten Pflanzen und Bodeneigenschaften zu. Die Löslichkeit ist bei anderen Untersuchungen deutlich schlechter ausgefallen und ist daher von Pflanzversuchen gestützt worden. Die Pflanzversuche durch GRUNERT (2017) weisen eine mittlere Düngewirkung des Mephrec-Karbonisates auf.

Abschließend ist darauf hinzuweisen, dass die Verfahren innerhalb einer Kategorie, also eines Verfahrens-Typs, sich sehr ähnlich sind und nur wenig unterschiedliche Ergebnisse aufweisen.

6. Fazit

Der Grund für die Entwicklung von P-Rückgewinnungs-Verfahren ist, wie in der Einleitung beschrieben, die Ressourcenschonung und die Kreislaufführung von Phosphor. Mit Hilfe dieser Verfahren gelingt es uns die Gewässer in Deutschland zu schützen, die Phosphorimporte zu reduzieren, Deutschland unabhängiger von instabilen Ländern zu machen und gleichzeitig einen sauberen Nährstoff zurückzugewinnen, der sonst deponiert wird. So entsteht aus Abfall wieder ein neues Produkt, das eine Voraussetzung für eine funktionierende Landwirtschaft darstellt.

Bei der Recherche für die Arbeit fiel auf, dass manche Verfahren in den letzten Jahren stärker untersucht wurden als andere. Hier sind beispielsweise das AirPrex-Verfahren, das AshDec-Verfahren, das P-Roc-Verfahren oder auch das PASCH-Verfahren zu nennen. Die Verfahren sind nicht die größten, aber sie sind sehr bekannt und haben schon gute Ergebnisse erzielt. Trotzdem wurden in der Arbeit auch einige andere Verfahren verglichen, die bisher noch nicht so viel Aufmerksamkeit erhalten haben. Die Ergebnisse zeigen, dass auch die unbekannteren Verfahren sehr interessant sein können und bereits im größeren Maßstab gut funktionieren.

Wichtig für Anlagenbetreiber ist es, die Voraussetzungen der Verfahren zu kennen. Einige setzen die biologische P-Eliminierung voraus, andere, wie die Asche-Verfahren, sollten mit Kläranlagen ohne Eisen-/Aluminiumfällung zusammenarbeiten. Für kleine Kläranlagen könnten die Container des MSE-Verfahrens von Interesse sein, bei großen Anlagen mit Monoverbrennungsanlage in der Nähe sind Asche-Verfahren sinnvoller.

Je nach Standort der Kläranlage sollten sich die Betreiber informieren, wo sie die Chemikalien, wie Fällungsmittel, herbekommen und ob sich der Transport lohnt.

Die Tatsache, dass einige Angaben und Werte im Vergleich fehlen, ist sehr bedauerlich, allerdings war dies im Rahmen der Arbeit nicht anders umsetzbar. Die Betreiber wurden frühzeitig kontaktiert und die Webseiten mehrfach auf Informationen hin überprüft. Wären zuvor nur die Verfahren ausgewählt worden, zu denen alle Daten vorhanden sind, wäre das Ergebnis vermutlich das gleiche, wie bei den anderen Studien auch, zu ein und demselben Verfahren. Daher ist es positiv, dass trotz fehlender

Daten andere Verfahren mit in den Vergleich einbezogen wurden und zumindest die vorhandenen Informationen verglichen werden konnten. Hoffentlich motiviert diese Arbeit weitere Verfahrensentwickler zu einer breiteren Öffentlichkeitsarbeit und mehr Nachforschung zu Informationslücken.

In Kapitel 4.4 „Pflanzenverfügbarkeit der Rezyklate“ wird deutlich, dass vor allem zum Thema Löslichkeit und Düngewirkung der P-Rezyklate keine eindeutigen Rahmenbedingungen vorliegen. Es müssen rechtliche Vorgaben zur Pflanzenverfügbarkeit ermittelt und festgelegt werden. Alternativ müssten die Produkte gekennzeichnet werden, unter welchen Bedingungen sie getestet wurden. Ein geregelter Rahmen mit standardisierten Methoden wäre vermutlich die bessere und einfachere Lösung, da Landwirte schnell den Überblick verlieren können, bei zu vielen verschiedenen Recyclingprodukten.

Schlussendlich muss ein nachhaltiges Verfahren möglichst wenige Zuschlagstoffe benötigen und dadurch möglichst wenig Abfälle produzieren. Zudem sollte es sehr energieeffizient und emissionsarm verfahren. Ein schadstoffarmes und pflanzenverfügbares Produkt herzustellen sollte aber die höchste Priorität eines Rückgewinnungsverfahrens bleiben.

7. Ausblick

Viele Verfahren sind bereits im Pilot- oder sogar schon im großtechnischen Maßstab umgesetzt und getestet. Besondere Aufmerksamkeit sollte auf neu geplante und neu gebaute Anlagen gelegt werden. Diese haben verglichen mit älteren Anlagen meist einen fortgeschrittenen Technologiestand und die bessere Technik, allerdings gibt es mehr Erfahrungswerte bei bestehenden Anlagen.

Die Firma Seraplant baut derzeit eine Anlage in Haldensleben, die jährlich rund 60.000 Tonnen Phosphatdünger aus Klärschlammasche produzieren soll. Eine Ausgabe der Zeitschrift EUWID von 2019 berichtet von den Plänen und einem Produktionsbeginn im Herbst 2020 (EUWID 2019). Diese Anlage könnte für die Zukunft des Phosphorrecyclings sehr interessant werden. Die Produkte sollten, nach bestehendem Standard, pflanzenverfügbar sein und die Ergebnisse der Löslichkeitsanalysen, falls bereits durchgeführt, in naher Zukunft veröffentlicht werden.

Beim Thema Pflanzenverfügbarkeit besteht jedoch noch viel Forschungsbedarf. Die Pflanzversuche und die Löslichkeitsuntersuchungen sind für sich genommen nicht ausreichend verifiziert und bisher nur in geringem Maße aussagekräftig. Hier sollte gesetzlich ein begründeter Standard festgelegt werden, der für alle Produkte anzuwenden ist, wie es mit den Extraktionsmethoden schon teilweise gehandhabt wird.

Die Rückgewinnungsquote ist in der AbfKlärV festgelegt und muss lediglich bei wenigen Verfahren von den Entwicklern verbessert werden. Es könnte hilfreich sein, wenn Firmen, die ähnliche Prozesse anwenden und vergleichbare Probleme haben, gemeinsam nach Lösungsmöglichkeiten forschen und ihre Verfahren anpassen.

Die gesetzlichen Vorgaben sind in der AbfKlärV und der DüMV verankert und die Rezyklate werden Schritt für Schritt als Düngemittel zugelassen. Weitere Bestrebungen der Politik den Markt für Recyclingprodukte attraktiver zu gestalten sollten baldmöglichst erfolgen. Hier besteht vor allem Anlass zur Öffentlichkeitsarbeit und Aufklärung über das Thema „Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm“ insbesondere in Bezug auf die Schadstoffentfrachtung.

Es gibt bereits viele Konzepte und Strategien zu dezentralen Monoverbrennungsanlagen oder dezentraler Vortrocknung in ländlichen Gebieten. In Mecklenburg-Vorpommern, Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen gibt es große Projekte, woran viele Abwasserverbände beteiligt sind, um sinnvolle und nachhaltige Lösungen für die Verwertung ihres Klärschlammes zu finden (EGLE et al. 2014). Diese schnelle Entwicklung ist sehr positiv im Hinblick auf die kurze Übergangsfrist von zwölf Jahren für die Errichtung von Anlagen.

Für die Zukunft der Phosphorrückgewinnung ist es wichtig, dass die Verfahrensentwickler noch aktiver werden und ihre Verfahren und Produkte besser bewerben. Die Verfahren sind bisher noch sehr unübersichtlich was die Auswahl für Kläranlagenbetreiber deutlich erschwert.

Die Deutsche Phosphor Plattform nimmt dabei eine Netzwerkkrolle und Informationsplattform ein. Eine Ausweitung dieses Angebotes würde für die Entscheidungsträger bessere Hilfestellungen geben. In einer Gesamtbetrachtung ist die Entwicklung bisher sehr positiv und deutet die Möglichkeit der Einhaltung der Fristen zur P-Rückgewinnung aus Klärschlämmen bzw. Aschen an.

Literaturverzeichnis

- ABFKLÄRV (2017c): Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost., vom 27. September 2017, Internet: BGBl. I S. 3465 (01.11.2019).
- ADAM, C. (2018): Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm. In: HOLM, O., E. THOMÉ-KOZMIENSKY, P. QUICKER und S. KOPP-ASSENMACHER (Hrsg.) (2018): Verwertung von Klärschlamm. Neuruppin: 165–184.
- AVV (2017a): Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis., vom 17. Juli 2017, Internet: BGBl. I S. 2644 (18.11.2019).
- BARON, H.-O. (2019): Gifhorner Verfahren Präsentation. Stellvertretender Betriebsleiter bei Abwasser- und Straßenreinigungsbetrieb Stadt Gifhorn (ASG)
- BÖHLER, M. und H. SIEGRIST (2008): Möglichkeiten zur Optimierung der chemischen Phosphorfällung an hessischen Kläranlagen. Düsseldorf. Internet: http://flussgebiete.hessen.de/fileadmin/dokumente/2_umsetzung/hintergrundinformationen/m_glichkeiten_zur_optimierung_der_chemischen_phosphor_fllung_an_hessischen_kl_ranlagen.pdf (14.01.2020).
- BUNDESAMT FÜR UMWELT (BAFU) (Hrsg.) (2019): Phosphorreiche Abfälle - Vollzugshilfemodul für die Rückgewinnung von Phosphor aus phosphorreichen Abfällen; Bern. Umwelt-Vollzug. Internet: <https://www.bafu.admin.ch/dam/bafu/de/dokumente/abfall/vollzugshilfen/vvea-phosphorreiche-abfaelle.pdf.download.pdf/Vollzugshilfemodul%20f%C3%BCr%20die%20R%C3%BCckgewinnung%20von%20Phosphor%20aus%20phosphorreichen%20Abf%C3%A4llen.pdf> (27.09.2019).
- CABEZA, R., B. STEINGROBE, W. RÖMER und N. CLAASSEN (2011): Effectiveness of recycled P products as P fertilizers, as evaluated in pot experiments. Nutr. Cycl. Agroecosyst. 91.; S. 173-184.
- CORNEL, P. (2002): Prinzipielle Möglichkeiten zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammasche. Verein zur Förderung des Instituts WAR. ISBN: 3-932518-43-8
- CORNEL, P. und S. PETZET (2010): Phosphorrückgewinnung aus Abwasser, Klärschlamm und Klärschlammaschen, Teilprojekt B Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und Klärschlammaschen. Technische Universität Darmstadt. Internet: <http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fb11/659542404.pdf> (13.01.2020).
- DE REUS, PAUL (2019): PHOSPAQ Verfahren Präsentationen. Sales Manager at Paques Europe B.V.
- DHV (BEIJING) ENVIRONMENTAL ENGINEERING CO., LTD (o. J.): Crystalactor®. DHV a company. Internet: <http://en.dhv-beec.com/Crystalactor.shtml> (15.01.2020).

- DÜMV (2019): Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln., vom 2. Oktober 2019, Internet: BGBl. I S. 1414 (18.11.2019).
- DÜNNEBEIL, A. (o. J.): Schlammdichte - PONDUS Verfahrenstechnik GmbH. Internet: <http://www.pondus-verfahren.de/tabellen1-schlammdichte-tr-gv.pdf> (05.02.2020).
- DÜV (2017b): Verordnung über die Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis beim Düngen., vom 1. Juni 2017, Internet: BGBl. S. 1305 (18.11.2019).
- EGLE, L., H. RECHBERGER und M. ZESSNER (2014): Endbericht Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasser. Wien. Internet: http://iwr.tuwien.ac.at/fileadmin/media-pool-wasserguete/Projekte/Phosphor/Phosphorr%C3%BCckgewinnung_aus_dem_Abwasser_Endbericht_6.3.14.pdf (13.12.2019).
- ELIQUO STULZ GMBH (2019): ELOPHOS - In Ihrem Schlamm steckt viel drin. Firmenwebseite. Eliquo Stulz. Internet: <https://www.eliquostulz.com/de/elophos.html> (20.12.2019).
- ELIQUO STULZ GMBH (2016): DAS PEARL® - VERFAHREN. Symposium. Wiesbaden. Internet: https://umwelt.hessen.de/sites/default/files/media/hmuelv/6_impuls-vortrag_pearl.pdf (15.01.2020).
- EUWID (2019): Seraplant will 60.000 Tonnen Phosphatdünger erzeugen. Recycling und Entsorgung (RE47/2019): 12.
- FRÖHLICH, P. und R. LOHMEIER (2019): PARFORCE-Verfahren - PARFORCE Engineering & Consulting GmbH an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg.
- GERICKE, S. und B. KURMIES (1952): Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure mit Vanadat-Molybdat. In: Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie 137: 15–22.
- GRUNERT, M. (2017): Phosphorwirkung von Produkten der Klärschlammverarbeitung in Gefäßversuchen - Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie. Forum „Phosphorrückgewinnung aus Abfällen, insbesondere kommunalen Klärschlämmen“. Leipzig. Internet: <https://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/download/06.pdf> (05.12.2019).
- HEENE, M. (2019): Israel Chemicals Ltd. (ICL) - Düngemittelhersteller. Geschäftsführer seit 2011 bei ICL Fertilizers Deutschland GmbH (25.10.2019).
- HÖHNE, A. (2014): Ressourcenschutz in der hessischen Abfallwirtschaft - Am Beispiel von Phosphor. Masterarbeit. Internet: https://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/abfall/bioabfall/Masterarbeit_Ressourcenschutz_Phosphor.pdf.

- HÜER, L., S. SIEMEN, J. KOPP, M. BUCHMÜLLER und U. KNÖRLE (2018): Plus-Energie-Kläranlage mit Phosphorrückgewinnung - Gefördert aus Mitteln des BMUB-Umweltinnovationsprogramms. Abschlussbericht. Lingen. Internet: https://www.umweltinnovationsprogramm.de/sites/default/files/2019-09/kla_lingen_abschlussbericht_mit_anhang_181004.pdf.
- KABBE, C. (2015): Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency. P-Rex Projekt. Abschlussbericht. Internet: <https://cordis.europa.eu/docs/results/308/308645/final1-p-rex-final-report-final.pdf> (15.01.2020).
- KABBE, C., P. ENFÄLT und Y. COHEN (2018): Ash2®Phos - Saubere Kommerzielle Phosphatprodukte aus Klärschlammasche. In: HOLM, O., E. THOMÉ-KOZMIENSKY, P. QUICKER und S. KOPP-ASSENMACHER (Hrsg.) (2018): Verwertung von Klärschlamm. Neuruppin: 513–518.
- KILLICHES, F. (2013): Phosphat -Mineralischer Rohstoff und unverzichtbarer Nährstoff für die Ernährungssicherheit weltweit. Hannover. Internet: https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Zusammenarbeit/TechnZusammenarbeit/Politikberatung_SV_MER/Downloads/phosphat.pdf?__blob=publicationFile&v=4 (27.11.2019).
- KNICKEL, T. (2017): Vergleich von Methoden zur Bewertung der Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor in Recyclingprodukten unter Berücksichtigung ihrer Korngröße. Unveröffentlichte Bachelorarbeit. Justus-Liebig-Universität in Gießen.
- KRÄMER, J. (2019): Phosphor-Rückgewinnung - Stand der Technik. Deutsche Phosphor Plattform e.V. Internet: <https://www.deutsche-phosphor-plattform.de/information/dokumente/> (17.10.2019).
- KRATZ, S., C. ADAM und C. VOGEL (2018): Pflanzenverfügbarkeit und anorganische Effizienz von klärschlambasierten Phosphor (P)-Recyclingdüngern. In: HOLM, O., E. THOMÉ-KOZMIENSKY, P. QUICKER und S. KOPP-ASSENMACHER (Hrsg.) (2018): Verwertung von Klärschlamm. Neuruppin: 391–407.
- KRWG (2012): Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen., vom 1. Juni 2012, Internet: BGBl. I S. 212 (01.01.2018).
- KUPFER, T. (2019): Entsorgung - Biologische Abwasserreinigung. Vorlesung. Bingen am Rhein.
- LAGA (2019): Vollzugshinweise zur Umsetzung der Klärschlammverordnung - Bundesländer-Arbeitsgemeinschaft Abfall. Internet: https://www.pro-envi.de/recht/LAGA/Entwurf_Vollzugshilfe_Klaerschlammverordnung_20190130.pdf (31.10.2019).

- MANN, M. (o. J.): Kubota Oberflächenschmelzsystem Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm. Internet: https://prueck-bw.de/cms/content/media/1.3.3.0_10.3Dr.Matthias_Mann-KSMF-Phosphor-Rueckgewinnung_im_Kubota-Prozess.pdf (20.12.2019).
- MONTAG, D. (2008): Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung - Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunale Kläranlagen. Dissertation. Aachen. Internet: <https://d-nb.info/98906901x/34> (09.12.2019).
- MONTAG, D., D. BASTIAN, U. GERTH, J. FIRK und S. MALMS (2016): Gutachten zur Umsetzung einer Phosphorrückgewinnung in Hessen aus dem Abwasser, dem Klärschlamm bzw. der Klärschlammasche. Abschlussbericht. Internet: https://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/abfall/ressourcenschutz/phosphor/Gutachten_der_RWTH_Aachen.pdf.
- ORTWEIN, B. (2019): AirPrex Verfahren Präsentation. Mitarbeiter im Vertrieb bei CNP-Technology Water and Biosolids GmbH
- OSTARA NUTRIENT RECOVERY TECHNOLOGIES INC. (2019): PEARL®. Ostar. Internet: <https://ostara.com/nutrient-management-solutions/> (19.12.2019).
- PINNEKAMP, J., K. GETHKE und D. MONTAG (2005): Stand der Forschung zur Phosphorrückgewinnung. In: (2005): Gewässerschutz, Wasser, Abwasser (GWA) Band 198 zur 38. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft vom 9.3.-11.3.2005 in Aachen. Internet: ISBN: 3932590910 (09.12.2019).
- PINNEKAMP, J., D. MONTAG, W. EVERDING, S. MALMS, Dipl.-Geoök. J. REINHARDT, U. ARNOLD, H. GOLDBACH, T. LAMMERS, H. FEHRENBACH und M. TRIMBORN (2015): Bewertung konkreter Maßnahmen einer weitergehenden Phosphorrückgewinnung aus relevanten Stoffströmen sowie zum effizienten Phosphoreinsatz. Texte | 98/2015. Forschungsbericht. Internet: <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/bewertung-konkreter-massnahmen-einer-weitergehenden>.
- RAK, A. (2019): TetraPhos REMONDIS Aqua GmbH & Co. KG. Prokurist und Verfahrensentwickler.
- ROLAND, S. und F.-W. WELLMER (2012): Approaching a dynamic view on the availability of mineral resources: What we may learn from the case of phosphorus? Global Environmental Change (12.2012): 11–27.
- ROYAL HASKONING DHV (2019): Crystalactor®. Crystalactor a product of Royal HaskoningDHV. Internet: <https://www.royalhaskoningdhv.com/en/crystalactor/about-crystalactor/how-does-it-work> (19.12.2019).
- SCHAAF, H. (2018): Bestimmung der Pflanzenverfügbarkeit von ausgewählten Recycling-Phosphaten aus Klärschlämmen und Klärschlammaschen - Forschungsprojekt des Landesbetriebs Hessisches Landeslabor (LHL). Abschlussbericht.

- Wiesbaden. Internet: https://umwelt.hessen.de/sites/default/files/media/hmuelv/abschlussbericht_01062018.pdf (29.11.2019).
- SCHLUMBERGER, S. und L. MORF (2013): Phosphormining im Kanton Zürich - Technische Machbarkeit gesichert. Optimierungen gestartet. Internet: https://justizvollzug.zh.ch/internet/audirektion/awel/de/betriebe_anlagen_baustellen/abfallanlagen/klaerschlammbehandlung/_jcr_content/contentPar/downloadlist_2/downloaditems/projektblatt_nr_3_te.spooler.download.1380696918158.pdf/projektblatt_phosphor_klaerschlammasche_nr_3.pdf (28.11.2019).
- STATISTISCHES BUNDESAMT (2019): Wasser-wirtschaft: Klärschlamm-entsorgung aus der öffentlichen Abwasser-behandlung 2017. Datenbank. DE STATIS. Internet: <https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Umwelt/Wasserwirtschaft/Tabellen/ks-012-klaerschlam- verwert-art-2017.html> (09.12.2019).
- STEINMETZ, H., C. MEYER und T. REINHARDT (2014): Interkommunales Pilotprojekt zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen in Baden-Württemberg., Unter Leitung des Instituts für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart. Phase 1. Internet: https://um.baden-wuerttemberg.de/fileadmin/redaktion/m-um/intern/Dateien/Dokumente/3_Umwelt/Abfall-_und_Kreislaufwirtschaft/Interkommunales_Pilotprojekt_zur_Phosphorrueckgewinnung.pdf (27.11.2019).
- STENZEL, F., S. WIESGICKL, M. EIBING, R. JUNG, K. DEXHEIMER und M. MUNDT (2019): Arzneimittelrückstände in Rezyklaten der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen. Texte | 31/2019. Forschungsbericht. Internet: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/arsneimittelrueckstaende-in-rezyklaten-der>.
- SUSTEC B.V. (2014): Sustec - Sustainable technologies for a circular economy. Sustec B.V. Internet: <https://sustec.nl/> (20.01.2020).
- TAKHIM, M., M. SONVEAUX und R. DE RUITER (2019): The Ecophos Process: Highest Quality Market Products Out of Low-Grade Phosphate Rock and Sewage Sludge Ash. In: OHTAKE, H. und S. TSUNEDA (Hrsg.) (2019): Phosphorus Recovery and Recycling. Singapore: 209–219. Internet: https://doi.org/10.1007/978-981-10-8031-9_14.
- TERRANOVA ENERGY GMBH (o. J.): TerraNova® Ultra Verfahren. TerraNova energy. Internet: <https://terranova-energy.com/> (30.01.2020).
- THEILEN, U., N. HASPORT und H. SCHWENK (2019): Absatz- und Vermarktungsmöglichkeiten von Phosphorzyklen aus der Klärschlammaufbereitung. Technische Hochschule Mittelhessen Kompetenzzentrum für Energie und Umweltsystemtechnik. Fachgutachten. Gießen. Internet: https://umwelt.hessen.de/sites/default/files/media/hmuelv/thm_fachgutachten-absatz-_und_vermarktungsmoeglichkeiten_von_p-rezyklaten.pdf (04.02.2020).

- TUREK, R. (2019): MSE Mobile Schlammentwässerungs GmbH, Handlungsbevollmächtigter Technik.
- ULBRICH, J. (2019): AshDec-Verfahren - Outotec GmbH & Co. KG.
- UMWELTBUNDESAMT (2014): Datenblatt - Solare Trocknung von feuchten Abfällen, insbesondere Klärschlamm.
- VDLUFA (1995): Methodenbuch Band II.1. Die Untersuchung von Düngemitteln. Darmstadt. Internet: https://www.vdlufa.de/Methodenbuch/index.php?option=com_content&view=article&id=6&Itemid=109&lang=de (23.01.2020).
- WILSCHUT, M. (2020): NutriTec - GMB uidagning verbindt. Internet: <https://www.gmb.eu/> (02.01.2020).
- WOLLMANN, I., T. MÜLLER, J. BREUER und K. MÖLLER (2018): Standardisiertes Verfahren zur Bewertung des Phosphordüngewerts von Recyclingdüngemitteln., Im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft. Internet: https://www.deutsche-phosphor-plattform.de/wp-content/uploads/2018/11/180201_Standardisiertes_Verfahren_zur_Bewertung_des_Phosphordüngewerts_von_Recyclingdüngemitteln.pdf (23.01.2020).
- ZEGGEL, L., H. RIEDEL und C. MARB (2015): Rückholbarkeit von Phosphor aus kommunalen Klärschlämmen. Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.). Abschlussbericht. Augsburg. Internet: [https://www.bestellen.bayern.de/application/e-shop_app000007?SID=1514566421&ACTIONxSESSxSHOWPIC\(BILDxKEY:'ifu_abfall_00221',BILDxCLASS:'Artikel',BILDxTYPE:'PDF'\)](https://www.bestellen.bayern.de/application/e-shop_app000007?SID=1514566421&ACTIONxSESSxSHOWPIC(BILDxKEY:'ifu_abfall_00221',BILDxCLASS:'Artikel',BILDxTYPE:'PDF')) (04.02.2020).

Anhang

Anhang I. Beschreibung der Verfahren Seite 62

- I. AirPrex
- II. ecophos: Aliphos®
- III. EloPhos
- IV. KRN-Mephrec
- V. Phosphormining im Kanton Zürich (Leachphos)
- VI. MSE-Phosphor-Rückgewinnungsanlage
- VII. Pearl-Verfahren
- VIII. PHOSPAQ™
- IX. Phosphorrecycling aus Klärschlammasche in Hamburg

Anhang II. Berechnung der Durchsätze Seite 88

Anhang I. Beschreibung der Verfahren

Die Verfahren, die zum Vergleich herangezogen wurden, werden auf den folgenden Kenndatenblättern beschrieben. Diese Datenblätter waren mitunter wichtige Literaturquellen.

Vier der Datenblätter sind aus der Sammlung „Phosphor-Rückgewinnung – Stand der Technik“ von der Deutschen Phosphor Plattform. Diese enthält zahlreiche Datenkennblätter zu unterschiedlichen Verfahren, so auch zum AirPrex-, MSE-, KRN-Mephrec- und Pearl-Verfahren. Die anderen fünf Verfahrensbeschreibungen sind entweder direkt auf den Webseiten der Betreiber zu finden, oder wurden von ihnen zugesendet. Sie umfassen meist mehr als nur zwei Seiten.

AirPrex

Beim AirPrex-Verfahren wird der ausgefaulte Schlamm nach dem Faulturm in ein Reaktorsystem geführt und einer Luftstrippung unterzogen. Durch das Ausgasen von CO_2 steigt der pH-Wert deutlich an. Gleichzeitig führt die Zugabe von Magnesium-Fällsalzen unter diesen Bedingungen zur Bildung und Ausfällung von Struvit (Magnesiumammoniumphosphat).

Die Fixierung des Phosphats im Struvit verhindert die sonst üblichen Störungen bei der weiteren Schlammbehandlung (Ablagerung, Wasserbindung, Polymerverbrauch, Rückbelastung). Je nach Schlammcharakteristik und Entsorgungsstrategie ergeben sich zwei Möglichkeiten. Die eine Variante des Verfahrens sieht vor, die Struvit-Mikrokristalle im Schlamm zu belassen, um sie nach einer Monoverbrennung aus der Asche einfacher zu recyceln. Bei der zweiten Variante werden gezielt Struvit-Makrokristalle gebildet, die über eine spezielle Vorrichtung ausgeschleust und gewaschen werden um so den P-Gehalt im Schlamm zu reduzieren. Das

so gewonnene Struvit-Granulat kann als hochwertiger Dünger verwendet werden.

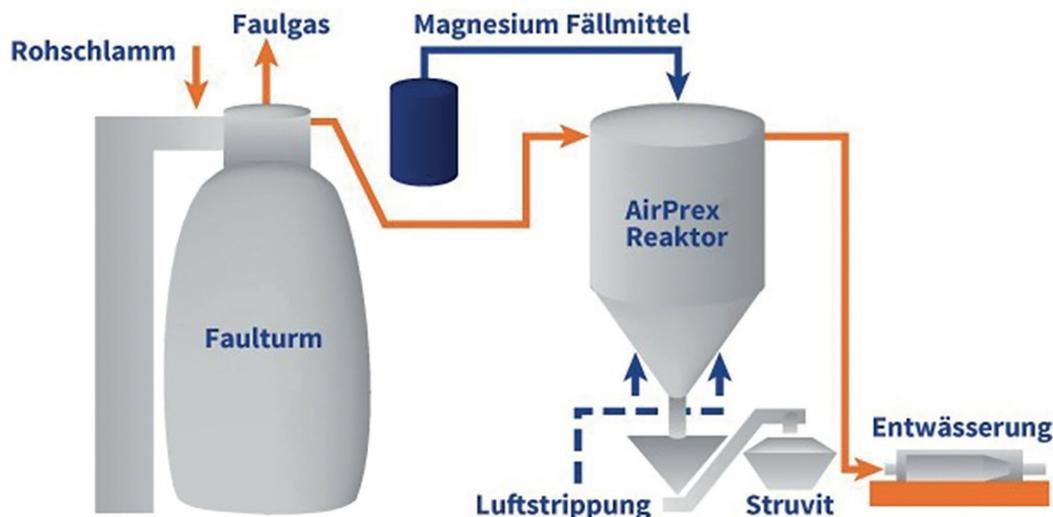
Vorteile des Verfahrens

Das AirPrex-Verfahren kann leicht in ein bestehendes System integriert werden. Mit dem Einsatz des AirPrex-Verfahrens können aufgrund der besseren Entwässerbarkeit die Kosten für die Klärschlammbehandlung erheblich reduziert werden. Zudem werden weniger polymere Flockungsmittel benötigt und die Zugabe von Chemikalien zur Reduktion der Rückbelastung enorm reduziert oder vermieden. Auch der Wartungsaufwand und die Reparaturkosten der Anlage nimmt erheblich ab.

Bemerkungen und Verfahrensbeschränkungen

Eine biologische Phosphor-Elimination ist erforderlich. Die Installation von AirPrex rechnet sich bereits durch die mit dem Verfahren verbundenen Kosteneinsparungen.

Funktion und technische Komponenten des AirPrex Verfahrens





Prozessdaten:

Ausgangsmaterial:	Schlamm
Eingesetzte Chemikalien:	MgCl ₂
Art des Verfahrens:	Kristallisation
Reaktor-Typ:	belüfteter Schlaufenreaktor
Produkt:	Struvit
P ₂ O ₅ -Gehalt in der Produkt-Trockenmasse:	bis 30 % (OS)
P-Umsatz im Reaktor:	> 90-95 %

Kontaktdaten:

Unternehmen:	CNP-Technology Water and Biosolids GmbH
Anschrift:	Kinzigheimer Weg 104, 63450 Hanau
Ansprechpartner:	Bernhard Ortwein
Telefon:	+49 1512 5115612
E-Mail:	Bernhard.Ortwein@cnp-cycles.de
Webseite:	www.cnp-cycles.de

Referenzanlagen

Anzahl	9
Standort größte Anlage	Amsterdam
Äquivalent behandelte Abwassermenge	1.000.000 EW
Produzierte Produktmenge	3-5 t/d Struvit
Anlagenabmessungen	L/B/H 30 m x 9 m x 18 m
Analysedaten Produkt	vorhanden
Return on Invest	7,5 Jahre
Personalbedarf	1 h/d
Standort kleinste Anlage	Uelzen
Äquivalent behandelte Abwassermenge	83.000 EW
Produzierte Produktmenge	keine Abtrennung, Mikrokristalle verbleiben im Schlamm
Anlagenabmessungen	Fläche: 20,9 m x 5,6 m, Gebäude: H = 4,3 m; Reaktor: H = 9,2 m
Analysedaten Produkt	nicht vorhanden
Return on Invest	keine Angaben
Personalbedarf	1 h/d

Pilotanlage

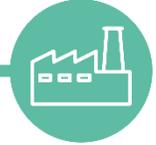
Standort	USA
Behandelte Abwassermenge	4 m ³ /h Schlamm

Diese Information ist Bestandteil des Projekts der Deutschen Phosphor-Plattform DPP e.V.
„Phosphorrückgewinnung: wer, wie was? – Umsetzung einer zielgruppenorientierten Kommunikationsstrategie“





THE ECOPHOS PROCESS FOR PRODUCING DIHYDRATE DICALCIUM PHOSPHATE: WHAT MAKES THE DIFFERENCE?



At our new Dunkirk plant, we will use innovative Ecophos technology for the production of our Aliphos[®] Dical+ dihydrate dicalcium phosphate.

This technology consists in producing highly digestible dihydrate dicalcium phosphate from a variety of raw material sources. The factory has been specifically designed to offer full flexibility in terms of raw material usage allowing Aliphos to take advantage of the best market conditions. The technology developed by Ecophos allows the plant to use alternative sources of phosphate rock which cannot be used in classical phosphate production processes. Moreover, this unique Ecophos technology is more sustainable than the traditional processes as rock grade currently considered as not-usable can be used. At the same time the process creates less waste. Flexibility in the choice of raw materials and sustainability will be the keys to Aliphos success in becoming the most global feed phosphate player in the world!



Applying this technology, the P2O5 in rock phosphate is gently dissolved in dilute acid to obtain a dilute solution of phosphoric acid and monocalcium phosphate (MCP). The liquid solution is further purified to reduce the level of heavy metals to far below EU requirements. Calcium carbonate (CaCO₃) is then added to precipitate out a very pure dihydrate dicalcium phosphate. In the final stage, this precipitate is granulated and dried.

SIGNIFICANT BENEFITS

This Ecophos process has several advantages over classic technology: The classic process uses sulphuric acid to dissolve rock phosphate; but, in addition to the P2O₅, most of the other chemical elements present in the rock are also dissolved and transferred to the resulting phosphoric acid. With the Ecophos process, these other impurities primarily remain in the rock residue. Although suitable for fertilizer grade phosphates, classically produced phosphoric acid must still be further purified to reduce levels of fluorine and heavy metals to meet EU standards;

other dissolved impurities, such as iron (Fe₂O₃) and aluminum (Al₂O₃), however remain. During DCP production these are transformed into non-soluble and non-digestible iron and aluminum phosphates. With the

Ecophos process, the level of impurities in the liquid phase is very low, because the metals primarily remain undissolved in the solid rock residue.

	Aliphos® Dical+	Standard DCP
Metal	Content; mg/kg	Content; mg/kg
Lead; Pb	<0.5	2
Cadmium; Cd	0.3	5
Arsenic; As	3	4
Mercury; Hg	<0.1	>0.1
Aluminum; Al	200	1164
Iron; Fe	570	1262
Magnesium; Mg	60	4986

Level of impurities in Aliphos Dical+ in comparison with DCP produced via the classical wet phosphoric acid process (see tab.).

WHY ALIPHOS® DICAL+

Aliphos® Dical was the name of the crystalline dihydrate dicalcium phosphate previously produced at our factory at Ham in Belgium. The product was seen as the benchmark in feed phosphates in view of its chemical purity and nutritional value. At our new Dunkirk plant, we will once again produce a crystalline dihydrate dicalcium phosphate with the equivalent chemical quality and nutritional value. We have, however, added an additional feature. Aliphos® Dical+ will be micro-granulated, improving physical properties such as product flow, dust creation, etc. In short, Aliphos® Dical+ not only sets the new benchmark in chemical and nutritional properties

but also adds excellent physical properties. Which explains the “+” added to the original Aliphos® Dical name r factory at Ham in Belgium. The product was seen as the benchmark in feed phosphates in view of its chemical purity and nutritional value. At our new Dunkirk plant, we will once again produce a crystalline dihydrate dicalcium phosphate with the equivalent chemical quality and nutritional value. We have, however, added an additional feature. Aliphos® Dical+ will be micro-granulated, improving physical properties such as product flow, dust creation, etc. In short, Aliphos® Dical+ not only sets the new benchmark in chemical and nutritional properties but also adds excellent physical properties. Which explains the “+” added to the original Aliphos® Dical name



Microscopic picture of Aliphos® Dical+, showing the crystallinity of the product

New and innovative production process

Thanks to the technology developed by Ecophos, the mother company of Aliphos, the new factory will apply a unique new technology.

MORE INFORMATION ON ALIPHOS AND ECOPHOS CAN BE FOUND ON WWW.ALIPHOS.COM AND WWW.ECOPHOS.COM

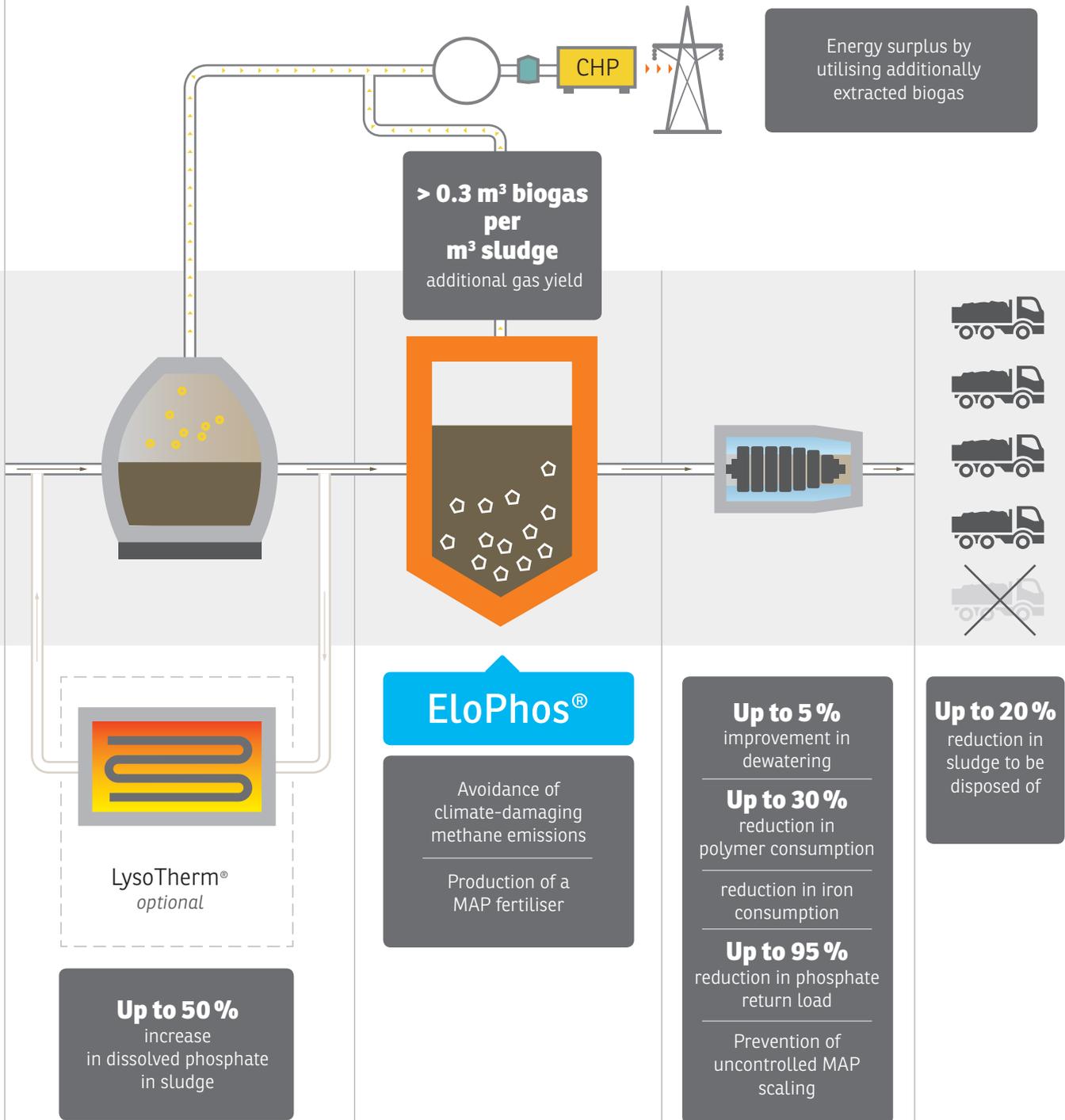


T. +31 10 445 2777 • Fax +31 10 445 2738
animalnutrition@aliphos.com • www.aliphos.com

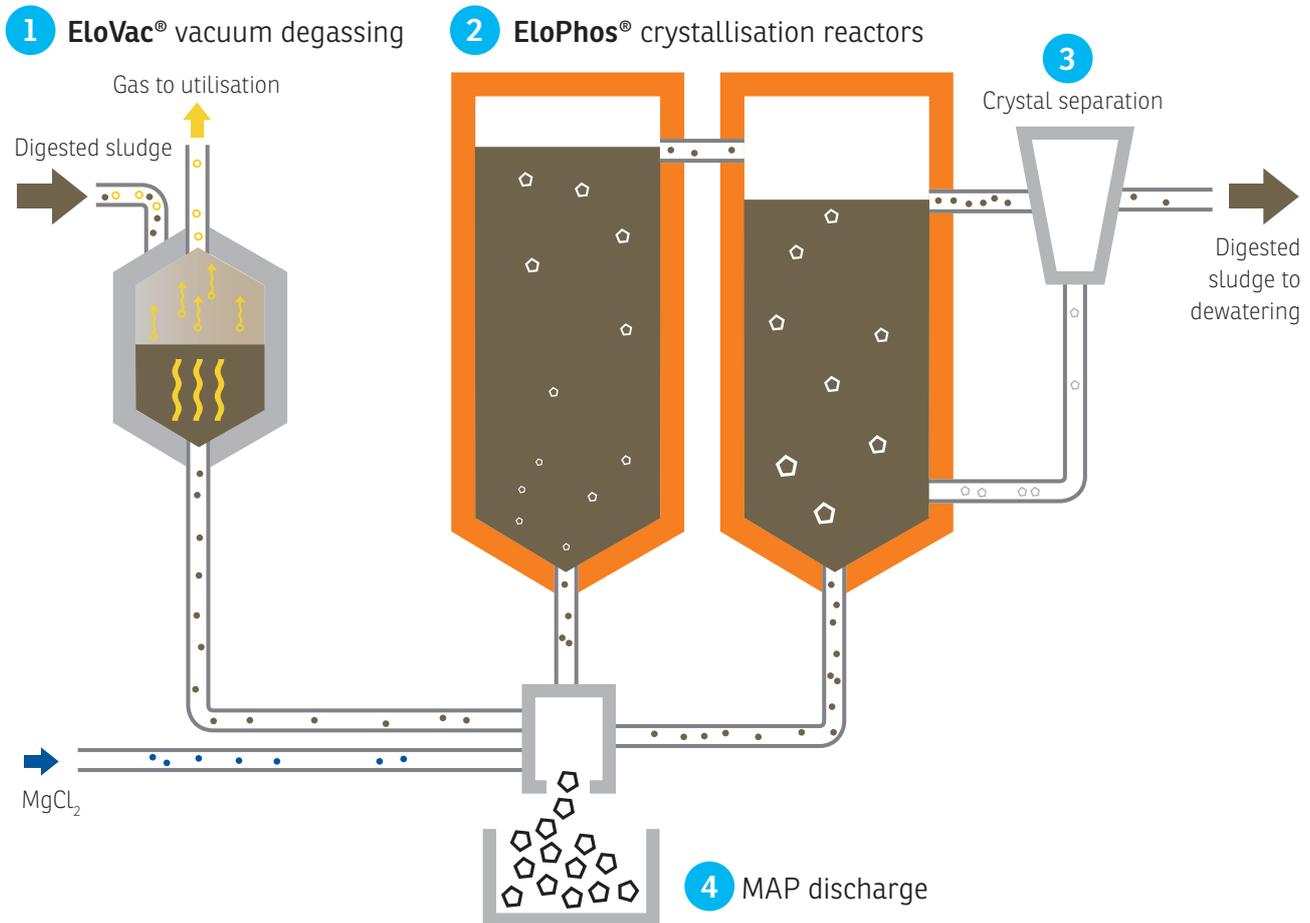
MEMBER OF
 ECOPHOS GROUP

Objective

EloPhos® significantly enhances sludge dewatering by precipitating phosphate in the form of magnesium ammonium phosphate ("MAP" or "struvite") from the digested sludge. EloPhos® withdraws methane from the digested sludge and thus, reduces climate-damaging emissions.



Operating principle



1 Initially, the digested sludge is continuously fed to the EloVac® degassing unit. In EloVac®, a vacuum is generated by a vacuum pump. Gas in the digested sludge – present in dissolved form and as bubbles – is withdrawn. The result: The pH rises. The degassed digested sludge is transferred to the first EloPhos® crystallisation reactor. The extracted gas is fed into the gas system, where it can be utilised for heat and power generation.

2 Magnesium salts are added to the EloPhos® reactors, so that dissolved phosphates are precipitated in the form of magnesium ammonium phosphate (MAP). The high level of turbulence in the lower section of the first reactor ensures rapid and efficient precipitation in the presence of only slight overdosage of the precipitant. The lower level of turbulence in the second reactor provides for optimal crystallisation of the precipitated MAP.

3 If the separation and recovery of MAP is not required, it can simply be disposed of with the sludge. Otherwise, the fine crystals are transferred back via the crystal separation system to the second EloPhos® reactor.

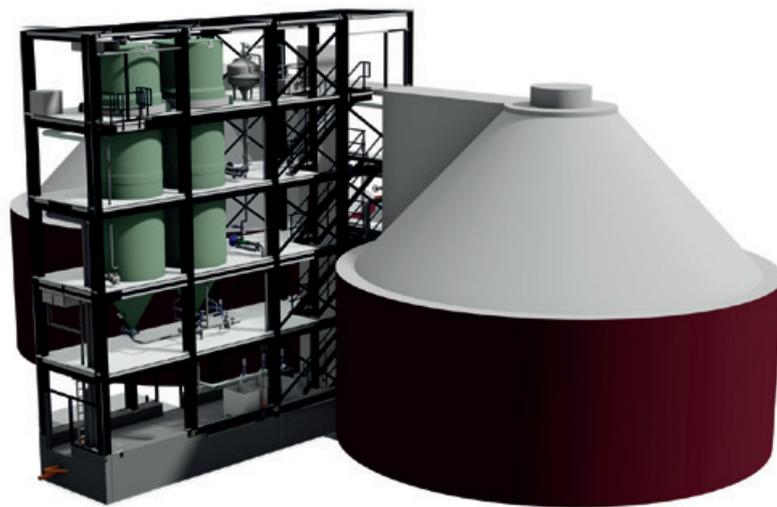
4 If the purpose is to produce a phosphate fertiliser, the MAP crystals can be withdrawn by the MAP discharge system of the first EloPhos® reactor.

Only dissolved phosphates can be precipitated and recovered. For this reason, EloPhos® is ideal for use in treatment plants with biological P removal. LysoTherm®, the proprietary thermal hydrolysis process of ELIQUO STULZ, enables a higher degree of phosphate dissolution. LysoTherm® is thus the perfect supplement to the EloPhos® system.

Profitability and climate protection

The implementation of EloPhos® results in considerable savings in sludge treatment and a valuable phosphate fertiliser can be obtained. Emissions of greenhouse gases are reduced and the ecological footprint of the whole treatment plant is enhanced.

EloPhos®
Lingen (Ems)



SEWAGE TREATMENT PLANT 200,000 PE



− 87,000 €
polymer
consumption



− 180,000 €
sludge disposal



− 740 kg CO₂ per day
≈ 5,700 car km per day
Avoided CO₂ equivalent
emissions



− 25 %
Reduction of the CO₂
footprint of the whole
treatment plant

Annual savings are calculated on the basis of the following assumptions: Sludge disposal costs: € 85/t dewatered sludge, specific polymer costs: € 4.84/kg active substance, specific CO₂ equivalents emissions: 13.8 g CO₂/PE (source: LANUV NRW), CO₂ car emissions: 130 g CO₂/km (source: Regulation (EC) No. 443/2009)

TECHNICAL DATA

Influent DM content	< 6%
Influent viscosity	< 100 mPas
Hydraulic retention time	approx. 6 - 18 hours
Precipitant	magnesium chloride (MgCl ₂), magnesium hydroxide (Mg(OH) ₂)
Precipitant dosing factor	approx. 1.0 - 1.6

We are happy to provide further information and to calculate your savings when EloPhos® is applied in your specific case.

KRN-Mephrec

Das Metallurgische Phosphor Recycling (Mephrec) ist ein Verfahren zur simultanen Rückgewinnung von Phosphor und Metallen sowie der Erzeugung eines Brenngases aus Klärschlamm. Entwässertes Klärschlamm wird auf 90 % TS getrocknet, zu Briquets gepresst und in einem Schachtofen unter Beimischung von Gießereikoks und weiteren Zuschlagstoffen (Kies, Kalkstein, Diabas) in Brenngas konvertiert. Der mineralische Anteil wird bei über 1400 – 1600 °C geschmolzen. Die Schmelze wird durch schlagartige Abkühlung granuliert und soll als P-Dünger verwendet werden. Das ebenfalls geschmolzene Eisen wird temporär abgestochen und in die Stahlindustrie abgegeben.

In der Pilotanlage KRN-Mephrec in Nürnberg wird das Klärschlamm-Schmelzkonversionsverfahren getestet. Dort werden das Brenngas in einer Nachbrennkammer nachverbrannt und die phosphorhaltigen Stäube abgetrennt. Die Stäube können entweder zur Anreicherung in die Schlacke zurückgeführt und zu Düngemittel verarbeitet werden (Mahlen, bedarfsweise Aufschluss mit Säuren und Granulierung). Alternativ können die Stäube separat aufbereitet und z.B. zu Phosphorsäure weiterverarbeitet werden. Zusätzlich kann das in den Stäuben enthaltene Zink zurück gewonnen werden. Das Schlacke-Granulat ist sehr stark schadstoffentfrachtet und kann auch als Bau(zuschlag)stoff verwendet werden.

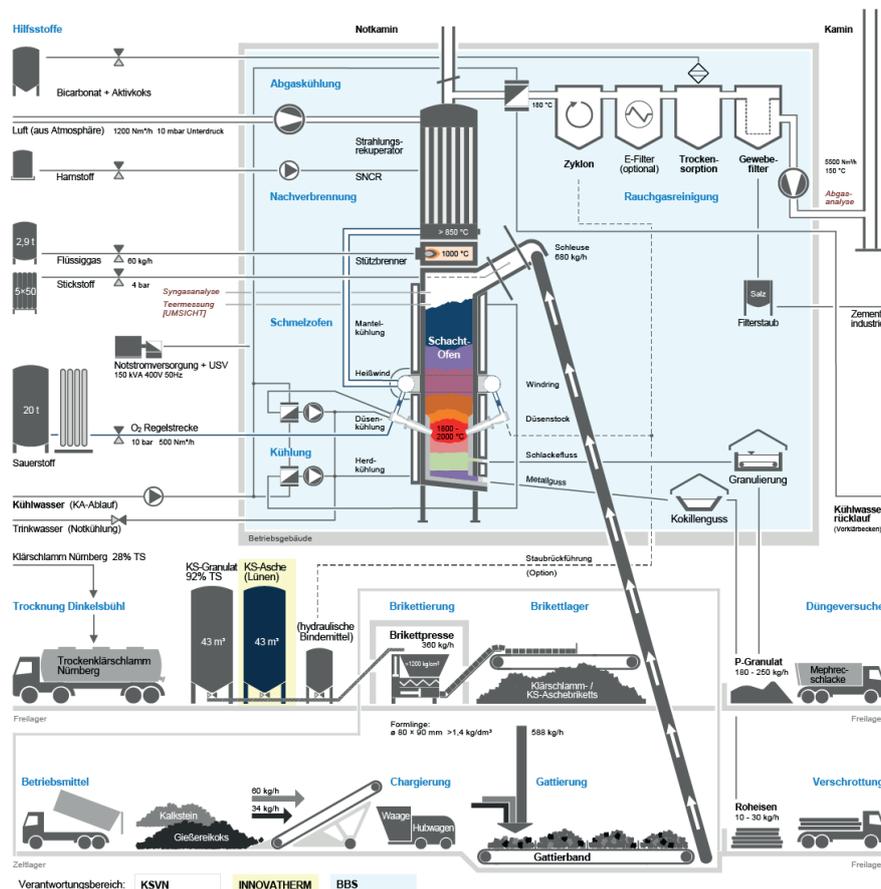
Vorteile des Verfahrens

Klärschlamm kann durch Trocknung und Brikettierung über mehrere Monate zwischengelagert werden. Die Rückgewinnung von Phosphor und Metallen bei gleichzeitiger Gewinnung von Brenngas erlaubt eine gute Integration des Verfahrens an unterschiedlichen Standorten (Kläranlage, MVA), auch wenn gesondertes Personal benötigt wird.

Das Verfahren ist dem Grundsatz nach jahrzehntelang bewährt. Es kann ein hoher Anteil an Wertstoffen (P, ME) zurück gewonnen werden. Über einen Dampfprozess ist eine hohe Energieeffizienz zu erreichen. Es wird angenommen, dass die Klärschlammbehandlungskosten unter den Kosten einer Monoverbrennung mit nachgeschalteter P-Rückgewinnung liegen.

Bemerkungen und Verfahrensbeschränkungen

Das Verfahren ist bisher nur im Pilotmaßstab (600 kg/h) erprobt. Klärschlamm sollte in der Kläranlage mit Fe₂O₃ gefällt werden, da Eisen im Schachtofen zurückgewonnen werden kann. Das Verfahren ist vergleichbar anderen Monoverbrennungsanlagen i.d.R. erst ab Größen von über 15.000 t/a Klärschlamm (TS) wirtschaftlich durchführbar (hohe Investitionskosten, Personalbereitstellung für Schichtbetrieb). Der Platzbedarf ist aufgrund der erforderlichen Klärschlamm-trocknung und Vorbereitung der Einsatzstoffe etwas höher als bei einer Monoverbrennung.





Prozessdaten:

Ausgangsmaterial:	Klärschlamm entwässert
Eingesetzte Chemikalien:	Gießereikoks
Art des Verfahrens:	Schmelz-Konversion
Reaktor-Typ:	Schachtofen
Produkt:	Schlackegranulat, P-haltige Stäube
P ₂ O ₅ -Gehalt in der Produkt-Trockenmasse:	ca. 6 % im Schlackegranulat, ca. 40 % im Staub
P-Umsatz im Reaktor:	> 75 % (noch nicht optimiert)

Kontaktdaten:

Unternehmen:	Klärschlammverwertung Region Nürnberg GmbH
Anschrift:	Adolf-Braun-Straße 33, 90429 Nürnberg
Ansprechpartner:	Burkard Hagspiel, Otto Schwarzmann, Michaela Schmidt
Telefon:	0911-231- 4520, - 3616, -10778
E-Mail:	burkard.hagspiel@stadt.nuernberg.de otto.schwarzmann@stadt.nuernberg.de michaela.schmidt2@stadt.nuernberg.de
Webseite:	www.klärschlammverwertung.nuernberg.de

Pilotanlage

Standort	Klärwerk 1, Stadt Nürnberg
Behandelte Abwassermenge	70 Mio. m ³ /a



Diese Information ist Bestandteil des Projekts der Deutschen Phosphor-Plattform DPP e.V.
„Phosphorrückgewinnung: wer, wie was? – Umsetzung einer zielgruppenorientierten Kommunikationsstrategie“



Deutsche Phosphor-Plattform DPP e.V. Bornheimer Landwehr 46HH, 60385 Frankfurt am Main
Telefon +49 171 2269953, info@deutsche-phosphor-plattform.de, www.deutsche-phosphor-plattform.de

LEACHPHOS

im Kanton Zürich

Technische Machbarkeit gesichert. Optimierungen gestartet.

Abschluss der Abklärungen im laufenden Projekt

Die technische Machbarkeit des LEACHPHOS-Prozesses zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche wurde im Labor und im Grossmassstab in Bern untersucht. Zudem fanden Düngversuche im Gewächshaus statt. Resultate liegen vor. Versuche im Feld laufen. Ein ökologischer/ökonomischer Vergleich mit zwei alternativen Verfahren ist erfolgt.

Ergebnisse

- Die Nutzung des Phosphors ist technisch möglich.
- Keines der drei untersuchten Verfahren (LEACHPHOS, ASH-DEC, Recophos) eignet sich im Kanton Zürich für eine sofortige Anwendung.
- Das nasschemische Extraktionsverfahren LEACHPHOS bietet aber interessantes Optimierungspotenzial und wird aktiv weiterentwickelt.
- Bis zur Marktreife eines Verfahrens soll die Klärschlammasche in einer Monodeponie gelagert werden.

LEACHPHOS: Erkenntnisse aus den Entwicklungsarbeiten

In der zweijährigen Entwicklungsphase wurde untersucht, ob sich ein nasschemischer Prozess zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm- asche eignet. Verschiedene Behandlungsarten der Klärschlamm- asche mit unterschiedlichen Phosphorprodukten wurden untersucht und potenzielle Absatzmärkte evaluiert:

- Produkt für die Düngemittel- industrie: Extraktion der Klärschlamm- asche mit verdünnter Salz- oder Schwefel- säure
- Ausgangsprodukt für die thermische Herstellung von weissem Phosphor (therm- Phos-Prozess): Extraktion der Klärschlamm- asche mit verdünnter Schwefel- säure und Fällung eines Aluminium- phosphats.

Die Ergebnisse der Entwicklungsphase:

- Erfolgreiche Phosphorab- trennung aus Klärschlamm- asche und nachfolgende Anreicherung
- Erforderliche Phosphor- produktqualität für beide Absatzwege erreichbar
- Phosphorrückgewinnungs- raten von 70–90% aus der Klärschlamm- asche mit vertretbarem Säureeinsatz erreichbar (Wahl des Extraktionsmittels und der Fällmittelmischung aus Kalkmilch und Natronlauge erlaubt, Produktgehalte bzw. Rückstand zu beein- flussen)
- Favorit: Schwefelsäure- variante, da geringe Schwermetallfracht und höhere Verfügbarkeit. Nur jene wurde im Grossversuch weiterverfolgt.

Alternative: Einsatz von Aluminium zur Phosphatfällung in ARA

Der thermPhos-Prozess ist geeignet, um aus eisenarmer Klärschlamm- asche Phosphor direkt zurückzugewinnen. Die Eawag Dübendorf untersuchte im Auftrag des AWEL, wie die Phosphorrückgewinnung vereinfacht werden könnte. Die zentrale Frage lautete: Kann die Phosphorfällung in den ARA nicht auf Basis von nur Aluminium- salzen erfolgen? Diese Alternative wurde als **nicht umsetzbar** befunden und wird nicht weiterverfolgt.

Hauptgründe:

- schlechteres Schlammabsetzverhalten,
- unerwünschte Schwefelsulfidbildung,
- schlechtere Entwässerung des Schlamms,
- höhere Fällmittel- und hohe Umstellkosten,
- Rohabwasser enthält bereits viel Eisen.



Filtration des Phosphorprodukts

Resultate ökologischer/ökonomischer Vergleich

Das LEACHPHOS-Verfahren wurde mit dem thermochemischen ASH-DEC- sowie dem Recophos-Verfahren (direkte Umwandlung der Klärschlamm- asche in ein Düngerprodukt dank Extraktion mit Phosphor- säure) in ökologischer und ökonomischer Hinsicht im Detail verglichen.

Die Resultate:

Für das Phosphorrecycling aus reiner Klärschlamm- asche ist für den Kanton Zürich derzeit noch keines der drei Verfahren eine optimale Lösung. Das nass- sowie das pyrochemische Verfahren liefern kein marktgängiges Endprodukt, sondern «nur» einen alterna-

tiven Rohstoff, der Rohphosphat substituieren kann. Das pyrochemische Produkt hat zudem einen tiefen Phosphat- gehalt. Beim nasschemischen Verfahren muss unter anderem die Verwertung/ Entsorgung der abgereicher- ten Klärschlamm- asche noch optimiert werden. Das direkte Umwandlungsverfahren Recophos führt zu einem marktfähigen Düngerprodukt. Da keine Schwermetallab- trennung erfolgt, setzt dieses aber eine phosphorreiche und schwermetallarme Klärschlamm- asche voraus. Aus der Sicht des Kantons Zürich verfügt das nass- chemische Verfahren noch über ein grosses Entwick- lungspotenzial. In optimierter Form zeichnet sich damit eine interessante Lösung ab.



Sommerweizen (1 kg Boden pro Topf)



Arbeit im Gewächshaus der ETH Zürich



Italienisches Raigras und Raps (1 kg Boden pro Topf)

Tabelle rechts: Exemplarisch für alle gewählten Kulturen sind die Resultate für italienisches Raigras, Sommerraps und Silomais dargestellt. Schwach saurer Boden (Boden A), schwach alkalischer Boden (Boden B) und alkalischer Boden (Boden C). Zahlen in Klammern entsprechen der Standardabweichung von vier Versuchsreplikaten.

Eignung als Düngemittel

An der ETH Zürich untersuchte die Gruppe für Pflanzenernährung unter der Leitung von Prof. Emmanuel Frossard, ob das LEACHPHOS-Produkt als Dünger geeignet ist und wie es sich im Vergleich mit konventionellem Dünger verhält. Ernte, Analytik und Auswertung der Versuche sind abgeschlossen: Die Resultate zeigen, dass das LEACHPHOS-Produkt ein hohes Potenzial zur Substitution von importierten chemisch-synthetischen

Phosphordüngern hat. Ob sich der LEACHPHOS-Dünger auch unter realen Anbaubedingungen für die Landwirtschaft eignet, untersucht die Forschungsgruppe von Dr. Walter Richner und René Flisch von der Forschungsanstalt Agroscope Reckenholz-Tänikon. Die Feldversuche werden an drei Standorten durchgeführt und verlaufen planmässig. Erste Resultate liegen voraussichtlich Ende 2013 vor.

Resultate aus Topfversuchen

Die Düngung mit dem LEACHPHOS-Produkt führte für die Mehrheit aller getesteten Boden-Pflanzen-Kombinationen zu einer gleich hohen Phosphordüngerenausnutzung (Indikator für die Phosphoraufnahme von Pflanzen) wie der Superphosphat-Vergleichsdünger (siehe Tabelle). Das bedeutet, dass das LEACHPHOS-Produkt im selben Mass von Pflanzen aufgenommen wird wie ein Superphosphat.

Diese Erkenntnis gilt für eine Auswahl relevanter Schweizer Böden und Pflanzen, speziell für alkalische Böden, die eine Herausforderung für die Phosphordüngung darstellen. Die Charakterisierung des LEACHPHOS-Produkts hat ausserdem

ergeben, dass die gesetzlich vorgeschriebenen Schwermetallgrenzwerte für Mineraldünger eingehalten werden könnten. Eine umfassende Veröffentlichung der Resultate in einer wissenschaftlichen Zeitschrift ist vorgesehen. Vor einem Markteintritt des LEACHPHOS-Produkts müssen jedoch weitere Aspekte untersucht werden. Dazu gehören die detaillierte Beschreibung der Phosphorformen im LEACHPHOS-Produkt mittels Strukturanalyse, die Übertragbarkeit der gewonnenen Resultate in die Praxis (Feldversuche) und die Konstanz der Düngerqualität bei einem grosstechnischen Betrieb einer LEACHPHOS-Anlage.

Vergleich Phosphor-Düngerenausnutzung

	Boden A	Boden B	Boden C
Düngerenausnutzung italienisches Raigras (% des applizierten Phosphors)			
Vergleichsdünger	35 (3)	16 (1)	14 (2)
LEACHPHOS-Produkt	32 (4)	14 (2)	13 (3)
Düngerenausnutzung Sommerraps (% des applizierten Phosphors)			
Vergleichsdünger	13 (3)	13 (2)	17 (3)
LEACHPHOS-Produkt	10 (3)	15 (2)	19 (4)
Düngerenausnutzung Silomais (% des applizierten Phosphors)			
Vergleichsdünger	23 (6)	20 (5)	12 (3)
LEACHPHOS-Produkt	19 (5)	24 (9)	20 (9)

Finanzielle Betrachtungen

Die Untersuchungen zeigen, dass mehr Zeit nötig ist, um die Phosphorrückgewinnung wirtschaftlich so zu optimieren, dass eine Phosphornutzung im Vergleich zur Ablagerung der Klärschlammasche keine relevanten Mehrkosten verursacht.

Primäre Erfolgsfaktoren einer Kostenreduktion sind:

- Reduktion der Entsorgungskosten der abgereicherten Klärschlammasche (Inertstoff oder kostenneutrale Verwertung statt Reststoff)
- Höhere Wertschöpfung auf der Phosphorproduktseite
- Anlagestandort und Grösse (Scale-up-Faktor, Logistikwege usw.); evtl. Kombi-anlage aus mehreren Prozessen (Schwermetalle und Phosphor) mit Synergiepotenzial
- Verwendung von gebrauchten Säuren (Reduktion der Betriebsmittelkosten)

Weiteres Vorgehen im Kanton Zürich

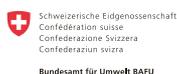
Der Lenkungsausschuss «Klärschlammverwertung Kanton Zürich» wurde am 8. Juli 2013 über die Resultate der bisherigen Abklärungen informiert und hat die nachstehenden Beschlüsse gefasst:

- Die Möglichkeit zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche wird als machbar eingestuft und aktiv weiterverfolgt.
- Das AWEL sorgt zusammen mit dem ERZ, der Stiftung ZAR und der ZAV-Recycling AG dafür, dass die Produkt- und Verfahrensentwicklung für die nasschemische Phosphorrückgewinnung (LEACHPHOS) in Sinne des Massnahmenplans Abfall- und Ressourcenwirtschaft des Kantons Zürich weiterverfolgt wird.
- Das ERZ sorgt dafür, dass die Klärschlammasche nach Inbetriebnahme der neuen Klärschlammverwertungsanlage bis zur Verwertung auf einer Monodeponie abgelagert werden kann.
- Das AWEL nimmt gemeinsam mit dem ERZ, der ZAV-Recycling AG und der Stiftung ZAR regelmässige Standortbestimmungen vor und orientiert den Lenkungsausschuss. Sobald die Produkte- und Verfahrensentwicklung praxisreif sind, lässt das AWEL einen Schlussbericht erstellen.

Projektpartner



Energie aus Abfall



Ziele für die Weiterentwicklung von LEACHPHOS

Durch Umfeldbeobachtung und Gespräche mit Fachleuten und Partnern wurden die wichtigsten Optimierungspotenziale identifiziert:

- Steigerung der Qualität der abgereicherten Klärschlammasche.
Ziel: Verwertung bzw. Ablagerung mit Inertstoffqualität
- Steigerung der Wertschöpfung des Phosphorprodukts.
Ziel: DSP, TSP oder Phosphorsäure

Bis Ende 2014 sollen Resultate aus der Optimierung vorliegen.

Auskunft und Information

Gesamtprojekt:

Dr. Leo Morf, AWEL, Tel. 044 259 39 70, www.klaerschlamm.zh.ch

LEACHPHOS-Verfahren:

Dr. Stefan Schlumberger, BSH Umweltservice AG, Tel. 041 925 70 25, www.bsh.ch

MSE-Phosphor-Rückgewinnungsanlage

Die MSE-Phosphor-Rückgewinnungsanlage ist eine mobile Versuchsanlage (verbaut in zwei Hochsee-Containern), welche direkt auf einer Kläranlage eingesetzt werden kann. Unter Verwendung des „Stuttgarter Verfahren“ wird Phosphor aus Faulschlamm nasschemisch zurückgewonnen. Durch Zugabe einer Mineralsäure wird der pH-Wert des Faulschlammes abgesenkt, wodurch Phosphor-Verbindungen in die wässrige Phase übergehen. Nach anschließender Fest-Flüssig-Trennung (Entwässerung) kann der Phosphor-abgereicherte Filterkuchen konventionell in der Mitverbrennung thermisch verwertet werden. Hinsichtlich einer höheren Produktqualität wird das Filtrat mit einer Ultrafiltration nochmals aufgereinigt. Zur Vermeidung unerwünschter Nebenprodukte und Komplexierung von Schwermetallen wird das Permeat mit Zitronensäure versetzt. Nach Zugabe von MgO wird der pH-Wert in einen leicht alkalischen Bereich angehoben, wobei Phosphor in Form von Struvit ausfällt. Dieses Produkt wird

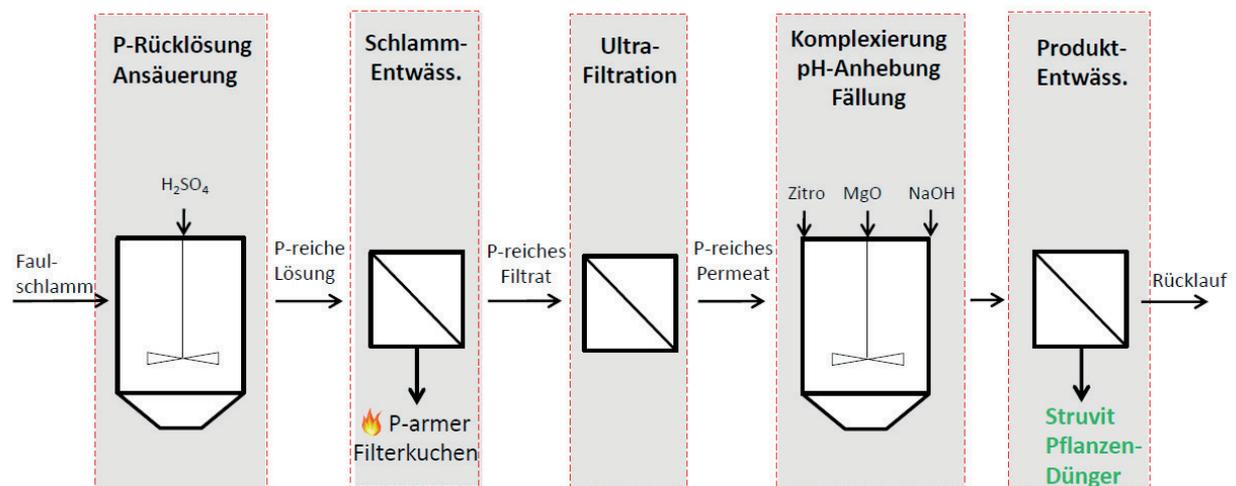
getrocknet, zu Kügelchen granuliert und kann anschließend in der Landwirtschaft als Düngemittel eingesetzt werden. Analysen des Produktes weisen einen hohen P_2O_5 -Gehalt aus und sehr geringe Schadstoffkonzentrationen bei gleichzeitig sehr hoher Pflanzenverfügbarkeit.

Vorteile des Verfahrens

Die Rücklöserate von Phosphor ist durch Einsatz von Mineralsäure individuell einstellbar. Es sind hohe Phosphor-Rückgewinnungsraten von über 50 % möglich. Das Verfahren ist auch auf Kläranlagen mit chemischer P-Elimination (Fe, Al) einsetzbar. Am Ende des Prozesses entsteht direkt ein hoch pflanzenverfügbare, schadstoffarmer Dünger (Struvit).

Bemerkungen und Verfahrensbeschränkungen

Die Einhaltung der Klärschlammverordnung ist durch Großversuche bewiesen.





Prozessdaten:

Ausgangsmaterial:	Faulschlamm
Eingesetzte Chemikalien:	H ₂ SO ₄ , Zitronensäure, MgO, NaOH
Art des Verfahrens:	Saures Leaching
Reaktor-Typ:	Batch-Reaktor mit Rührwerk
Produkt:	Struvit
P ₂ O ₅ -Gehalt in der Produkt-Trockenmasse:	30,5 % (Granulat)
P-Umsatz im Reaktor:	Kristallisationswirkungsgrad von 90 – 95 %

Kontaktdaten:

Unternehmen:	MSE-Mobile Schlammwässerungs GmbH
Anschrift:	Auf der Hub 35-39, 76307 Karlsbad-Ittersbach
Ansprechpartner:	Dr. Rudolf Turek, Martin Bouché
Telefon:	07248-927015, 0151 - 10902694
E-Mail:	r.turek@mse-mobile.de, m.bouche@mse-mobile.de
Webseite:	www.mse-mobile.de

Referenzanlagen

Anzahl	1
Standort größte Anlage	mobile Versuchsanlage, bereits auf 5 Kläranlagen getestet (Teilstrom)
Produzierte Produktmenge	3 - 4 t Struvit
Anlagenabmessungen	2 Container je 12 m x 2,4 m x 2,8 m
Analysedaten Produkt	vorhanden
Return on Invest	keine Angabe
Personalbedarf	1 Person

Pilotanlage

Standort	mobile Versuchsanlage
Behandelte Abwassermenge	hydraulischer Durchsatz von max. 100 m ³ /h



Diese Information ist Bestandteil des Projekts der Deutschen Phosphor-Plattform DPP e.V.
„Phosphorrückgewinnung: wer, wie was? – Umsetzung einer zielgruppenorientierten Kommunikationsstrategie“

Pearl-Verfahren

Das von Ostara entwickelte Pearl-Verfahren dient dazu, eine unbeabsichtigte Ablagerung von Struvit nach der Schlamm-entwässerung in Kläranlagen mit biologischer P-Eliminierung und anaerober Faulung zu verhindern. Der Kristallisationsreaktor wird direkt nach der Schlamm-entwässerung installiert und behandelt das Schlammfiltrat. Struvit wird ausgefällt, indem man $MgCl_2$ dosiert und den pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge (NaOH) erhöht.

Die interne Rezirkulation im Reaktor sorgt für die Durchmischung und das Kristallwachstum. Die spezielle Konstruktion des Reaktors ermöglicht eine gleichmäßige Kristall- und Granulatgröße. Sobald das Granulat auf die gewünschte Größe angewachsen ist, sinken die Körner auf den Boden und können entnommen werden. Sie werden anschließend in einem Wirbelschichttrockner getrocknet. Das Struvit wird als Dünger unter dem Handelsnamen Crystal Green vermarktet.

Vorteile des Verfahrens

Das Pearl-Verfahren lässt sich auf der Kläranlage einfach in den Filtratstrom nach der Schlamm-entwässerung einbinden. Es verhindert die unbeabsichtigte Struvitbildung in den Schlammeleitungen. Produkt des Verfahrens ist hochwertiges Struvit mit definierter Korngröße. Die Rückbelastung von gelöstem Phosphor und Stickstoff wird reduziert.

Bemerkungen und Verfahrensbeschränkungen

Die Rückgewinnungsrate und die Produktausbeute können durch thermische oder chemische Hydrolyse erhöht werden. Die Konzentration des gelösten Phosphors (Orthophosphat) ist begrenzt; sie sollte über 100 mg/l liegen. Der Prozess benötigt ausreichend Ammonium, das bei der anaeroben Vergärung entsteht. In Kombination mit dem WASSTRIP-Prozess wird die P-Freisetzung vor der Faulung gefördert, was zu einer signifikanten Erhöhung der P-Rückgewinnungsrate führt und die Schlamm-entwässerbarkeit und Faulraumkapazität verbessert. Ostara bietet unter der Marke CrystalGreen ein Komplettpaket von der Gewinnung bis zur Vermarktung des Struvits an.



Prozessdaten:

Ausgangsmaterial:	Schlammfiltrat nach der Entwässerung
Eingesetzte Chemikalien:	Magnesiumchlorid, Natronlauge
Art des Verfahrens:	Kristallisation
Reaktor-Typ:	Wirbelschicht-Reaktor
Produkt:	Struvit
P ₂ O ₅ -Gehalt in der Produkt-Trockenmasse:	28 %
P-Umsatz im Reaktor:	12 – 22 % Gesamt-P des Klärschlamm; 85 % im Reaktor

Kontaktdaten:

Unternehmen:	Ostara Nutrient Recovery Technology Inc.
Anschrift:	10 John Street, WC1N 2EB London, GB
Ansprechpartner:	Andrea Gysin
Telefon:	+44 20 8068 6043
E-Mail:	agysin@ostara.com
Webseite:	www.ostara.com

Referenzanlagen

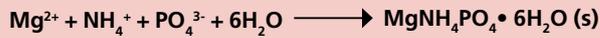
Anzahl	14
Standort größte Anlage	Stickney WRP, Chicago, USA
Äquivalent behandelte Abwassermenge	4.500.000 p.e.
Produzierte Produktmenge	6800 t/a Struvit
Anlagenabmessungen	keine Angabe
Analysedaten Produkt	vorhanden
Return on Invest	keine Angabe
Personalbedarf	keine Angabe
Standort kleinste Anlage	Slough STW, GB
Äquivalent behandelte Abwassermenge	240.000 p.e.
Produzierte Produktmenge	115 t/a Struvit
Anlagenabmessungen	keine Angabe
Analysedaten Produkt	vorhanden
Return on Invest	keine Angabe
Personalbedarf	keine Angabe

Diese Information ist Bestandteil des Projekts der Deutschen Phosphor-Plattform DPP e.V.
„Phosphorrückgewinnung: wer, wie was? – Umsetzung einer zielgruppenorientierten Kommunikationsstrategie“

PHOSPAQ™

Operation principle

The PHOSPAQ™ process is a continuously aerated reactor in which phosphorus (PO₄-P) is recovered by controlled precipitation of magnesium-ammonium-phosphate crystals (struvite). Magnesium is dosed as MgO, which reacts with the phosphate and ammonium in the water:



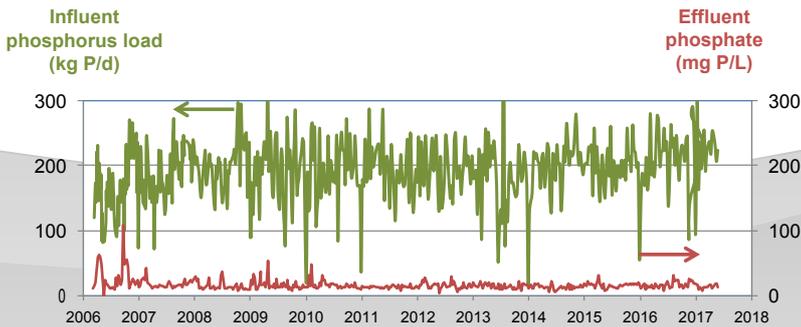
Applications

The PHOSPAQ™ process is the preferred technology in combination with ANAMMOX® for ammonia removal, as it:

- adds alkalinity (MgO)
- removes BOD and inhibiting compounds
- prevents uncontrolled struvite scaling

The combination PHOSPAQ™ – ANAMMOX® offers a compact and cost-effective solution to nutrient-rich effluents. The PHOSPAQ™ process has proven its robust performance since its commercial introduction in 2006.

- incoming phosphate > 50 mg P/L
- references for 60 – 1100 kg P/d
- removal efficiencies > 80-90%



Struvite dewatering



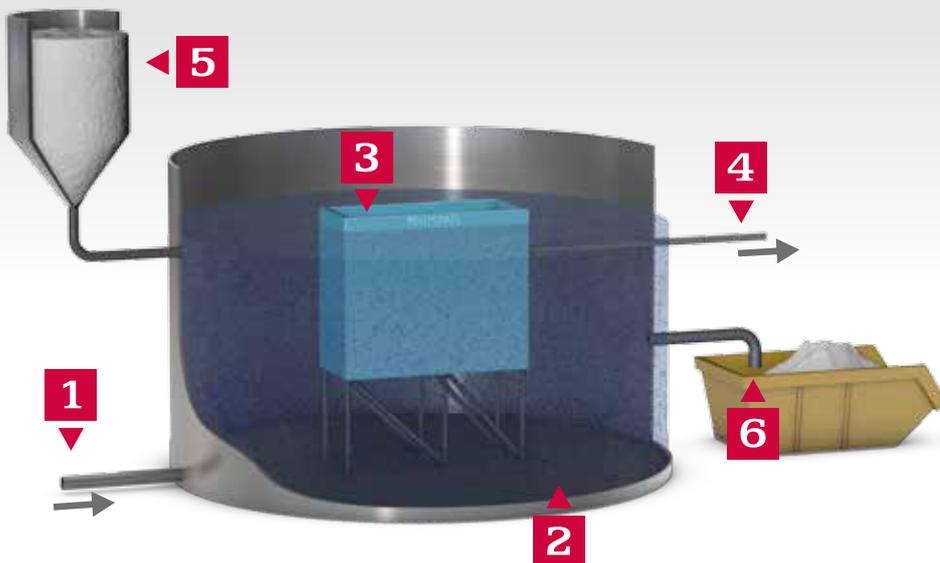
Struvite crystals from PHOSPAQ™



Pelletized struvite product



Recovered phosphate used as fertilizer



PHOSPAQ™ process

- 1 Phosphate rich Influent
- 2 Aerators grid for mixing
- 3 PHOSPAQ™ separator for struvite retention
- 4 Effluent from reactor
- 5 MgO dosing
- 6 Struvite harvesting

Phosphorrecycling aus Klärschlammmasche in Hamburg

Rohstoffgewinnung von Hamburg Wasser nach dem TetraPhos®-Verfahren

Harald Hanßen (Hamburg), Martin Lebek, Andreas Rak (Lünen) und Hendrik Schurig (Hamburg)

Zusammenfassung

Mit dem Remondis TetraPhos®-Verfahren ist es erstmalig möglich, den in Klärschlammaschen enthaltenen Wertstoff Phosphor wirtschaftlich zurückzugewinnen. Dies gelingt, weil das Endprodukt – die Phosphorsäure – ein hochwertiges und vielseitig einsetzbares Produkt ist, das den Anforderungen der Industrie an einen Sekundärrohstoff entspricht. Zudem fallen bei dem Prozess keine zusätzlichen Abfallstoffe an, sondern es entstehen mit dem Rohstoff Gips und einer Metallsalz-Lösung zusätzlich werthaltige und in der Industrie sowie Kläranlage nutzbare Stoffe. Die Phosphorrecycling-Pilotanlage in Hamburg erreicht auch bei unterschiedlicher Auslegung von Bilanzgrenzen die Recyclingquoten der im Entwurf vorliegenden Novellierung der Klärschlammverordnung und zeigt sich somit als zukunftssicher. Das Verfahren ist gut geeignet, die Prozesskette „Abwasserreinigung mit P-Elimination, energetische und thermische Verwertung der Klärschlämme“ um das Phosphorrecycling zu ergänzen, und integriert sich dabei gut in die vorhandene Infrastruktur der Stadt Hamburg oder vergleichbarer Standorte. Die Abwasserreinigung ist in diesem Zusammenhang nicht mehr nur noch Schadstoffsенke und neuerdings Energielieferant, sondern Quelle wichtiger endlicher Grundstoffe.

Schlagwörter: Klärschlamm, Verwertung, stofflich, Phosphor, Rückgewinnung, Klärschlammmasche, Phosphorsäure, Sekundärrohstoff, TetraPhos®-Verfahren, Hamburg, Pilotanlage

DOI: 10.3242/kae2016.10.003

Abstract

Phosphorus Recycling from Sewage Sludge Ash in Hamburg Raw Material Extraction from Hamburg Water According to the TetraPhos® Method

Using the Remondis TetraPhos® method for the first time it is possible to recover economically the valuable substance phosphorus contained in sewage sludge ashes. This succeeds, because the end product – the phosphoric acid – is a valuable and versatile deployable product, which meets the requirements of industry on a secondary raw material. In addition, using the method, no additional wastes are yielded with the process, rather with the raw material gypsum and a metal salt solution additional recoverable and, in industry and wastewater treatment plants, useful materials result. The phosphorus recycling pilot plant in Hamburg, with various arrangements of balance limits, achieves the recycling quotas of the draft of the current revision of the German Sewage Sludge Ordinance and thus shows itself to be future-proof. The method is well-suited to supplement the process chain “Wastewater treatment with P-removal, energetic and thermal utilisation of sewage sludge” by phosphorus recycling, and with this integrates itself well in the existing infrastructure of the City of Hamburg or comparable locations. The wastewater treatment, in this context, is no longer only just pollutant sink and recently energy supplier but also source of important finite primary products.

Key words: sewage sludge, utilisation, material, phosphorus recovery, sewage sludge ash, phosphoric acid, secondary raw material, TetraPhos® method, Hamburg, pilot plant

Einleitung

Hamburg Wasser und Remondis Aqua betreiben auf der Hamburger Kläranlage seit fast 20 Jahren die Verwertungsanlage für Rückstände aus der Abwasserbehandlung (VERA). Diese Mono-Wirbelschichtfeuerungsanlage behandelt sämtliche Hamburger Schlämme nach Teiltrocknung sowie weitere externe regionale und überregionale Schlämme. Bei einem Input von rund 65 000 Mg Trockensubstanz pro Jahr verbleiben als Verbrennungsrest ca. 20 000 Mg trockene Asche.

Seit der Betriebsaufnahme der VERA 1997 wird die Asche stofflich verwertet. Aufgrund des hohen Siliciumgehalts von knapp 30 % eignete sich das Trockengut hervorragend, um in der

Hamburger Kupferhütte als Schlackenbildner eingesetzt zu werden. Das Schmelzprodukt wurde 15 Jahre lang vollständig im Wasserstraßenbau eingesetzt. Das Gesamtkonzept VERA und Ascheverwertung war auch Vorzeigemodell bei der Expo 2000.

In der Zwischenzeit hat sich die Beurteilung des Nutzens der Inhaltsstoffe deutlich verändert. Klärschlammmasche enthält wertvolle Mineralien und Nährstoffe wie Calcium, Magnesium, Phosphor, aber auch Eisen und Aluminium. In der Summe sind rund mehr als 70 Gewichtsprozent der Asche diesen Wertstoffen zuzuordnen.

Wegen der absehbaren Endlichkeit des für die Natur unentbehrlichen Phosphats hat dieser Stoff eine besondere Bedeutung und die Rückgewinnung aus Klärschlamm oder

Klärschlammasche, wird zunehmend gefordert. Phosphate liegen in den Aschen nach der thermischen Verwertung in Monofeuerungsanlagen gegenüber zum Beispiel getrocknetem Klärschlamm in vergleichsweise hoher Konzentration von 20 bis 40 % P_2O_5 (bzw. 8 bis 15 % P) als Salze vor. Die Hamburger Asche ist ebenfalls reich an Phosphor – ein Recycling aus diesem Stoffstrom ist deshalb effizienter als die Rückgewinnung aus dem Klärschlamm.

P-Recycling: heute und in der nahen Zukunft

Damit die Phosphate nicht verloren gehen, sind in der Vergangenheit bereits eine Vielzahl von Recyclingverfahren entwickelt worden, die darauf beruhen, Phosphate wie Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) oder Calciumphosphat aus Abwässern oder Klärschlämmen direkt in Kläranlagen zu gewinnen und als Düngemittel der Landwirtschaft anzubieten. Ähnlich wie beim Klärschlammdünger ist jedoch erkennbar, dass in der Landwirtschaft solche Produkte nicht angemessen honoriert werden, sodass ein zukünftiges Phosphorrecycling ein zusätzlicher Kostenfaktor sein wird und nur über höhere Abwassergebühren zu finanzieren ist. Besser ist es, wenn die „Ressourcenquelle Kläranlage“ ihre Abfälle so aufbereitet, dass Produkte entstehen, die in der Industrie als Rohstoffe mit adäquater Wertigkeit akzeptiert und dort in verkaufsfähige Produkte weiterverarbeitet werden können. Bei diesem Grundsatz besteht prinzipiell kein Unterschied zu anderen Bereichen der Kreislaufwirtschaft, beispielsweise zu der Metallindustrie, wo aus „Schrott“ wertvolle Metalle wie Eisen, Aluminium, Zink, Kupfer oder Silber bis hin zu den besonders kostbaren Metallen der Seltenen Erden zurückgewonnen werden. Für das Phosphorrecycling würde sich auf diesem Weg erstmalig ein Stoffkreislauf für Phosphor insgesamt und nachhaltig schließen. Düngemittelhersteller bieten heute dem Landwirt direkt oder über Großhandelsbetriebe Düngemittel sozusagen „frei Feld“ an.

Je nach Jahreszeit, Bodenbeschaffenheit und Bepflanzung werden mineralische Nährstoffkomponenten mit definierter Zusammensetzung geliefert, in der Regel als NPK-Dünger (Stickstoff-Phosphor-Kali), damit der Landwirt in „einer Tour“ sein Feld bedarfsgerecht düngen kann. Hersteller und Lieferanten von Düngemitteln sind heute internationale Konzerne, die nur noch wenige Produktionsstätten für Düngemittel in Europa betreiben, vor allem in der Nähe von See- oder Binnenhäfen von Spanien bis Norwegen. In Deutschland wurden laut Statistischem Bundesamt im Wirtschaftsjahr 2014/2015 insgesamt 301 184 Mg P_2O_5 für die deutsche Landwirtschaft geliefert [1].

Bei der Frage nach der richtigen Zielsetzung für die Rückgewinnung von Phosphaten und deren Nutzung, zum Beispiel als Düngemittel, ist der Bedarf der Abnehmer bezüglich Menge, Produktform und Produkteigenschaften zwingend in Betracht zu ziehen, wenn die zu entwickelnden Verfahren wirtschaftlich sein sollen. Unter diesem Aspekt sind auf Kläranlagen erzeugte Phosphate noch keine vermarktungsfähigen Düngemittel, denn von den in der Landwirtschaft eingesetzten phosphathaltigen Düngemitteln werden lediglich 5–8 % als Einnährstoffdünger (Calciumphosphate) verwendet. Der weitaus größte Anteil der Düngemittel sind „Mehrnährstoffdünger“ (NPK- oder NP-Dünger) [1, 2].

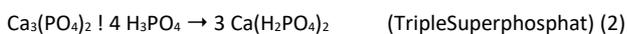
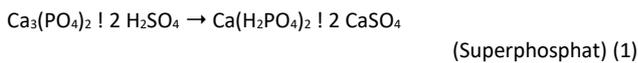
Wegen der günstigen Kombination von N (Stickstoff) und P (Phosphat) werden in der Landwirtschaft überwiegend Ammoniumphosphate, zum Beispiel Diammoniumphosphat, $(NH_4)_2HPO_4$, eingesetzt, die aus Ammoniak und Phosphorsäure hergestellt werden. Insofern ist festzuhalten, dass es für reine Phosphatdünger (Calciumphosphate) nur einen sehr kleinen Markt gibt. Diesen von Kläranlagen mit dort erzeugten Phosphaten aus Rückgewinnungsanlagen zu beliefern, ist kein marktwirtschaftlich tragbares Konzept. Aus diesem Grund hat Remondis Aqua bei der Entwicklung neuer Verfahren das verfahrenstechnische Konzept mit dem Ziel verändert, vermarktungsfähige Rohstoffe zu gewinnen, um dadurch die Wirtschaftlichkeit nachhaltig zu verbessern.

Analyse der Trockensubstanz	Rock	MBM Ash	Klärschlammasche	
			Asche 1	Hamburg
% P_2O_5	31,2	41,0	23,0	24,0
% CaO	52,9	45,1	14,5	17,2
% SiO_2	2,0	2,9	27,2	27,9
% Al_2O_3	0,2	0,2	21,5	7,1
% Fe_2O_3	0,2	0,3	3,1	22,9
% ZnO	" 0,1	" 0,1	0,5	0,3
% MgO	0,4	1,6	2,9	2,4
% Na_2O	0,4	3,8	0,8	0,8
% K_2O	"0,1	1,8	1,9	1,3
mg/kg Pb	16	28	93	100
mg/kg Cd	26	1	3	2
mg/kg Cu	23	64	1200	1800
mg/kg Ni	59	4	42	41
mg/kg Cr_{ges}	" 0,1	11	48	110
mg/kg U	102	" 0,1	5	4
U-238 Bq/g	1,38	" 0,1	" 0,1	" 0,1

Tabelle 1: Alternative Phosphat-Rohstoffe zur Düngemittelherstellung (Stichproben der Produkte aus dem Jahr 2012)

Rohphosphate für die Industrie

Der Rohstoff für die Düngemittelherstellung in Europa ist Rohphosphat, das als „Rock“ vor allem in Marokko, den Ländern am Toten Meer und in Russland (Kola-Halbinsel) abgebaut wird. Um aus dem Rohphosphat pflanzenverfügbaren Phosphatdünger herzustellen, muss das Mineral zuvor mit Säure aufgeschlossen werden, entweder mit Schwefelsäure (Superphosphat) (Gleichung 1), mit Phosphorsäure (TripleSuperphosphat) (Gleichung 2) oder Salpetersäure (Nitrophoska). Erst durch den Säureaufschluss entsteht wasserlösliches, pflanzenverfügbares Calciumdihydrogenphosphat.



Der Herstellungsprozess für Phosphatdünger ist gut verständlich: Rock wird im Originalzustand mit Säure vermischt und granuliert. Weil dieser Prozess exotherm verläuft, sind keine

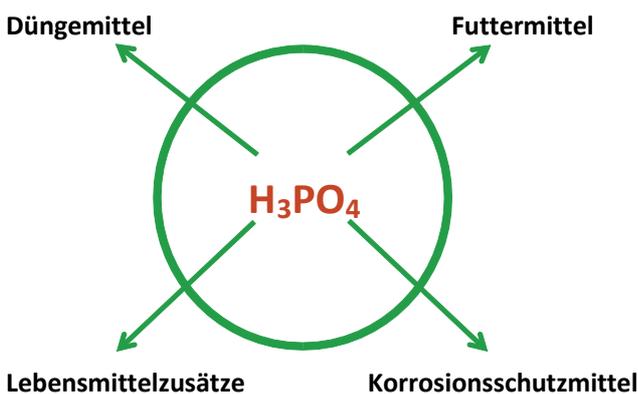


Abb. 1: Drehscheibe Phosphorsäure

aufwendigen Trocknungsanlagen erforderlich, es entsteht sofort ein verkaufsfähiges Granulat. Infolge des Säureaufschlusses werden auch Schwermetalle (zum Beispiel Uran) aus ihren inerten Verbindungen mobilisiert, das heißt in eine wasserlösliche Form überführt, mit Auswirkungen auf das Grundwasser. Ersetzt man zur Düngemittelproduktion den Rock durch Klärschlammasche ohne weitere Verfahrensschritte zur Asche-Reinigung, so erzielt man in Bezug auf die Mobilisierung der Schwermetalle den gleichen Effekt und trägt diese Schadstoffe in die Dünger und damit die landwirtschaftlichen Flächen ein. Grundsätzlich ist die Klärschlammasche aber als mindestens zum „Rock“ gleichwertiger Sekundärrohstoff zu bewerten, bei dem gewählten Recyclingverfahren ist jedoch oben genannter Aspekt zwingend zu beachten.

Ein weiteres geeignetes Rohphosphat ist die Asche von tierischen Nebenprodukten bzw. Tiermehlen (MBM Ash). Aufgrund der derzeit fast ausschließlich durchgeführten Co-Verbrennung von Tiermehlen sind diese aber aktuell (noch) nicht verfügbar. Tabelle 1 zeigt Analysen von Stichproben verschiedener Rohstoffe für die Düngemittelherstellung.

Der wichtigste Rohstoff für die Phosphatindustrie ist die Phosphorsäure, mit der nicht nur Düngemittel wie TripleSuperphosphat oder Ammoniumphosphat hergestellt werden, sondern auch Calcium- und Natriumphosphate für Futtermittel und Lebensmittel, sowie Industriephosphate, zum Beispiel Beiz- und Korrosionsschutzmittel für die Oberflächenbehandlung von Metallen (Abbildung 1).

Die Herstellung von Phosphorsäure erfolgt seit über 100 Jahren nach dem gleichen Prinzip: Rock (Apatit) wird mit Schwefelsäure aufgeschlossen (Gleichung 3).



In einem aufwendigen Verfahren werden dabei MGA-Säure (Merchant Grade Acid), auch „grüne Säure“ genannt, und Gips gewonnen. Die MGA-Säure wird auf ca. 75 % H_3PO_4 eingedampft und als Rohsäure für die Düngemittelherstellung und mithilfe von Extraktionsverfahren zur Herstellung von Food

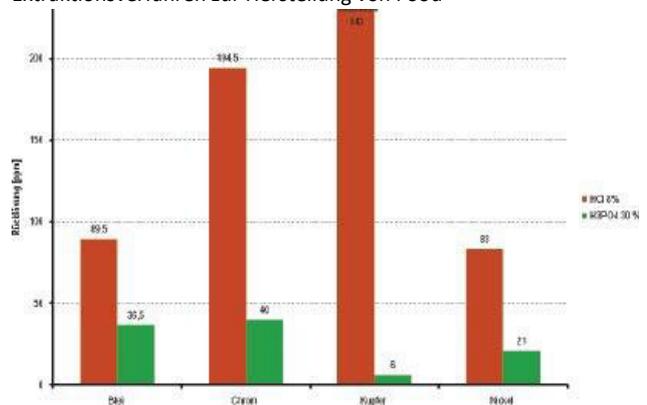


Abb. 2: Schwermetallrücklösung im Vergleich mit Salzsäure und Phosphorsäure [4]

Grade Acid, auch „weiße Säure“ genannt, verwendet. Alleine in Marokko werden in riesigen Fabriken täglich etwa 25 000 Tonnen Phosphorsäure produziert, zu Düngemittel verarbeitet oder direkt exportiert.

Wegen der aufwendigen Herstellung ist die Phosphorsäure eine vergleichsweise teure Mineralsäure. Während Salz- und Schwefelsäure zu unter 100 Euro pro Tonne gehandelt werden, kostet MGA-Phosphorsäure 400 bis 500 Euro pro Tonne, je nach Weltmarktpreis-Index für P_2O_5 (Januar 2016: 820 \$/t P_2O_5). Weil der Phosphatgehalt der Hamburger Klärschlammasche bei rund 11 % P liegt, ist es wirtschaftlich überaus reizvoll, hieraus Phosphorsäure zu gewinnen, denn umgerechnet entsprechen 1000 kg Asche mit 11 % P theoretisch etwa 460 kg H_3PO_4 (75%ig). Aber auch Aschen mit einem geringeren P-Gehalt sind für ein Stoffrecycling interessant.

Asche und Säurelöslichkeiten

In Klärschlammaschen liegen die Phosphate als Ca-, Al- oder Fe-Phosphat vor und lassen sich grundsätzlich in Mineralsäure lösen. Ausführliche Untersuchungen sind zum Beispiel im Zusammenhang mit der PhoBe-Studie erfolgt [3]. Hier wird unter anderem das Löseverhalten von Asche in Säuren beschrieben.

In den grundsätzlichen Untersuchungen wurden verschiedene Aschen mit unterschiedlichen Mineralsäuren gemischt (eluiert), die unlösliche Fraktion wird filtriert, mit Wasser gewaschen und der

Feststoff analysiert. Somit kann die Phosphatrücklösung berechnet werden:

mit 8%iger HCl	94 % P-Rücklösung
mit 8%iger H ₂ SO ₄	92 % P-Rücklösung
mit 8%iger H ₃ PO ₄	57 % P-Rücklösung

Grundsätzlich ist die Phosphatrücklösung von Aschen aus der Mono-Klärschlammverbrennung erstaunlich hoch. Aus rein chemischer Sicht stellt sich die Frage, warum insbesondere die Phosphate, die in der Kläranlage in Form von Eisenphosphaten ausgefällt werden, in der Asche säurelöslich sind. FePO₄ weist diese Eigenschaft eigentlich nicht, oder nur in sehr geringem Anteil, auf. Aus eigenen Untersuchungen geht aber hervor, dass im Laufe des Verbrennungsprozesses, der bei heutigen Mono-Klärschlammverbrennungsanlagen in Wirbelschichtöfen mit einem deutlichen Sauerstoffüberschuss gefahren wird, eine Umkristallisation der Eisen- in Calciumphosphate erfolgt. Erst dieser Prozess macht eine Säureelution der Phosphate aus Aschen in ausreichender Menge möglich. Fraglich ist demnach, ob bei Verbrennungsverfahren mit Luftunterschuss oder # \$ 1 dieser Umkristallisationseffekt ebenso stattfindet. Bei Vergasungs- oder Pyrolyseverfahren wird der Phosphor am Eisen gebunden bleiben, und die Pflanzenverfügbarkeit bzw. Elutionsfähigkeit der Rückstände ist schlechter.

Gemeinsam mit den Phosphaten werden bei der Elution auch Calcium (% 90 %), Magnesium, Eisen, Aluminium und insbesondere Schwermetalle rückgelöst. Um die in der Säure gelösten Phosphate nun in den Wertstoffkreislauf zurückführen zu können, sind sehr aufwendige Reinigungsschritte erforderlich,

die bisher die Wirtschaftlichkeit der Verfahren maßgeblich verschlechtert haben. Eine weitere Herausforderung ist der hohe Säureverbrauch. Für 20 000 Mg Hamburger Klärschlammmasche bedeutet dies einen Säureverbrauch von geschätzt 8000 Mg HCl (100%ig) \$ ca. 24 000 Mg HCl (33%ig). Entsprechend hoch wäre die Rückbelastung mit Chlorid, das letztendlich über den Kläranlagenablauf in die Elbe gelangen würde. Eine ähnliche Problematik stellt sich beim Einsatz von Schwefelsäure dar, hier wären dann die Einträge von Sulfat in das Gewässer umweltrelevant.

Weil die Phosphorsäure in den oben genannten Untersuchungen mit einer P-Rücklösung von nur 57 % eine deutlich geringere Wirksamkeit zeigt und die Säure auch viel teurer ist, wurde diese Alternative bisher nicht weiter beleuchtet. Das TetraPhos[®]-Verfahren, das derzeit in einer Pilotanlage in Hamburg seine Funktionstauglichkeit unter Beweis stellt, beruht nun aber genau auf der Nutzung der (teuren) Phosphorsäure als das in vielerlei Hinsicht optimale Elutionsmittel. Die Effektivität einer Säure resultiert aus ihrer Acidität bzw. der Säurestärke, ausgedrückt durch den pKs-Wert, der für Salzsäure – 6, für Schwefelsäure – 3 und für die schwächere Phosphorsäure ! 2,13 beträgt. Dieser „Nachteil“ kann allerdings dadurch kompensiert werden, dass die Phosphorsäurekonzentration erhöht wird, zum Beispiel von 8 % auf 20–40 %. Mit einer derartigen H₃PO₄-Konzentration wird eine ähnlich hohe P-Rücklöserate wie mit 8%iger Salzsäure erreicht. Weil durch weitere neu entwickelte Schritte im beschriebenen Verfahren, wie zum Beispiel Schwermetallfixierung, nur relativ wenige Schwermetalle rückgelöst werden, eignet sich die Rohphosphorsäure nach

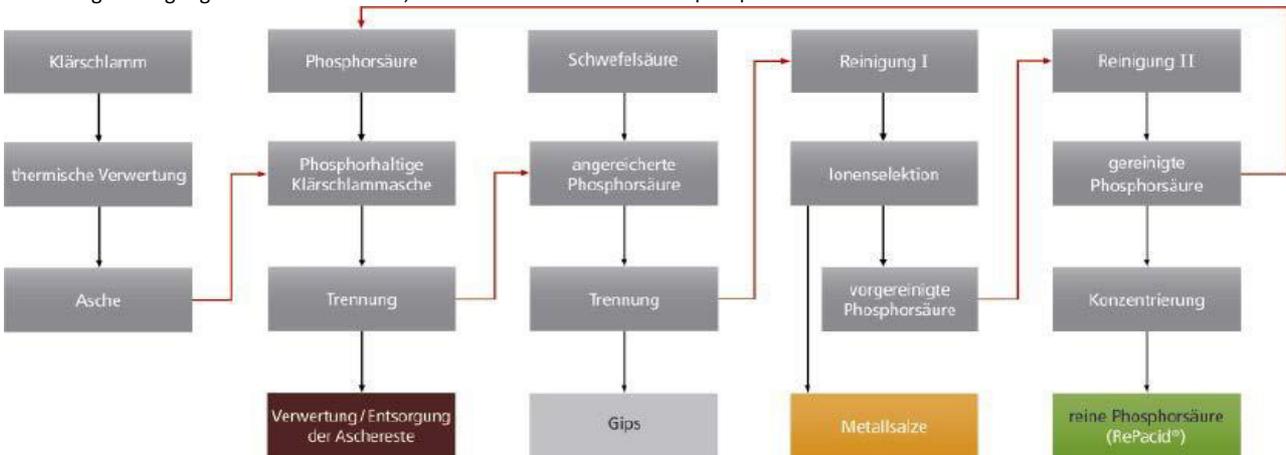


Abb. 3: Das Remondis TetraPhos[®]-Verfahren

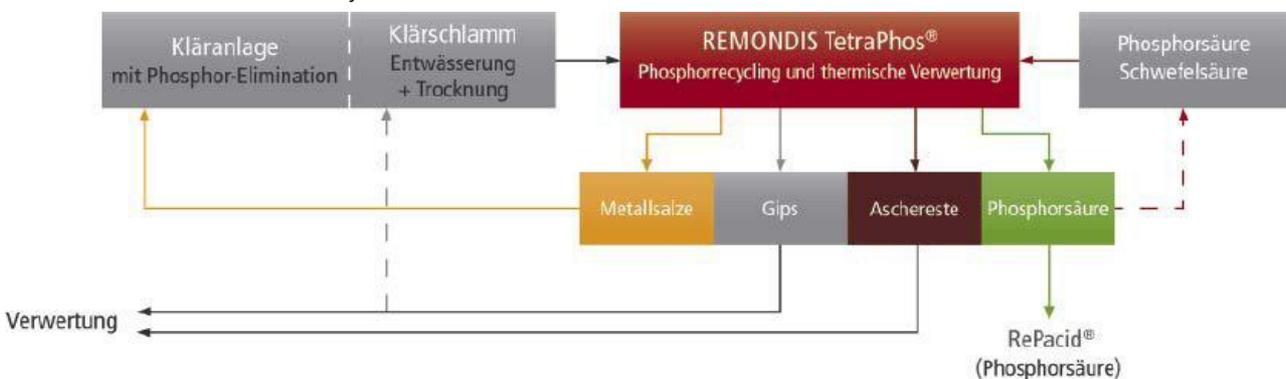


Abb. 4: Integration des Phosphatrecyclings in die kommunale Abwasserreinigung der Stadt Hamburg

dem Ascheaufschluss bereits sehr gut zur Herstellung von Düngemitteln.

Aus Labortestreihen mit Hamburger Klärschlammasche ist zu erkennen, dass bei der Elution mit 30%iger Phosphorsäure deutlich weniger Schwermetalle aus der Asche gelöst werden als beispielsweise bei Elution mit nur 8%iger Salzsäure (Abbildung 2).

Insbesondere die Rücklösung von Kupfer ist durch Phosphorsäure in Kombination mit einer Schwermetallfixierung um den Faktor 140 geringer. Chrom, Nickel und Blei werden um die Faktoren 4,8, 3,9 bzw. 2,4 mit Salzsäure vermehrt rückgelöst.

Tabelle 2: Qualität von Phosphorsäuren aus Asche der Klärschlammverbrennungsanlage VERA in Hamburg im Vergleich zu MGA

Allerdings wäre eine einfache Elution der Aschen mit Phosphorsäure ebenfalls sehr teuer, denn für 20 000 Mg/a Hamburger Asche wären über 30 000 Mg H_3PO_4 (75 %) erforderlich.

Das Remondis TetraPhos®-Verfahren

Das Prinzip des neuen Verfahrens ist, Klärschlammasche in verdünnter Phosphorsäure zu eluieren und die gewonnene Rohsäure mit einfachen Mitteln so zu reinigen, dass die Reinsäure einerseits als Aufschluss-Säure „im Kreis“ gefahren, andererseits als hochwertige Phosphorsäure vermarktet werden kann (Abbildung 3).

Phase 1:

Klärschlamm wird nach der Faulung der weiteren energetischen Nutzung in der VERA zugeführt. In der Monoverbrennungsanlage mit den Wirbelschichtkesseln findet beim vorherrschenden deutlichen Sauerstoffüberschuss die entscheidende Umkristallisation der Metallphosphate in Calciumphosphat statt.

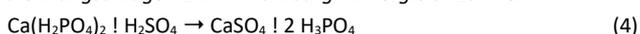
Phase 2:

Klärschlammasche wird in einem Reaktor mit verdünnter Phosphorsäure gemischt. Dabei lösen sich die Phosphate bereits innerhalb kurzer Zeit fast vollständig auf. Nach der Elution wird der unlösliche Anteil der Asche (etwa 50 %) abfiltriert. Das Filtrat ist die Roh-Phosphorsäure. Die gewaschenen Aschereste weisen eine TS von % 50 % auf, sind stichfest und werden deponiert, die Hamburger

Aschereste genügen dabei, wie auch die unbehandelte Asche zuvor, den Anforderungen der Deponieklasse 2.

Phase 3:

Das aus der Asche gelöste Calcium (10–20g Ca/l Säure) wird durch stöchiometrische Zugabe von Schwefelsäure aus der Roh-Phosphorsäure präzipitiert. Es kristallisiert Calciumsulfat, das als Gips aus der Phosphorsäure abfiltriert wird. Zusätzlich wird mit den H^+ -Ionen der Schwefelsäure durch Protolyse Phosphorsäure gebildet (Gleichung 4):



Insofern sind die H^+ -Ionen der Schwefelsäure die eigentliche „Wirksubstanz“, mit der aus dem Phosphat (PO_4^{3-}) der Asche Phosphorsäure (H_3PO_4) entsteht. Der gewaschene Gips wird ähnlich wie REA-Gips aus der Rauchgasentschwefelungsanlage der VERA als Sekundär-Rohstoff verwertet.

Phase 4:

Mithilfe von speziellen, sehr selektiven Ionenaustauscherharzen werden die restlichen Metalle wie Magnesium, Aluminium und Eisen entfernt. Durch Regeneration der Ionenaustauscherharze mit Säure (HCl, HNO_3 oder H_2SO_4) entsteht eine Metallsalzlösung, die wieder zur Phosphatfällung in der Hamburger Kläranlage eingesetzt wird. Hierdurch können in Hamburg in einer Größenordnung von 30 bis 40 Prozent der bisher eingesetzten Fällsalze eingespart werden. Insofern wird durch das mehrstufige, neue Verfahren nicht nur Phosphat als Phosphorsäure zurückgewonnen, sondern auch Calcium als Gips und Aluminium plus Eisen als Metallsalz-Lösung (Abbildung 4).

Phase 5:

In der letzten Phase wird die metallarme Rohphosphorsäure auf RePacid®-Qualität gereinigt und durch Vakuumverdampfung auf zum Beispiel 75 % konzentriert. Die erzeugte Phosphorsäure ist

Substanz		Einheit	MGA	Rohsäure	gereinigte Säure
Inhaltsstoffe					
Phosphorsäure	H_3PO_4	%	75	75	75
Schwefelsäure	H_2SO_4	%	1,9–5,5	0,5–1	0,5–1
Aluminium	Al	%	0,2–0,4	1–2	0,05–0,15
Eisen	Fe	%	0,1–0,3	0,5–1	0,2–0,6
Calcium	Ca	%	0,01–0,1	0,5–1,5	" 0,05
Magnesium	Mg	%	0,2–0,25	0,4–0,5	" 0,05
Schwermetalle					
Arsen	As	ppm	" 1	1–2	" 1
Cadmium	Cd	ppm	9	" 1	" 1
Chrom	Cr	ppm	95	1–10	1–5
Kupfer	Cu	ppm	26	1–10	" 3,5
Nickel	Ni	ppm	22	10–15	" 3
Blei	Pb	ppm	" 3	" 3	" 3
Zink	Zn	ppm	290	300–500	" 3
Mangan	Mn	ppm	30	300–500	" 3
Uran	U	ppm	192	" 10	" 10

erheblich reiner als die MGA-Säure, die traditionell bisher zur Herstellung von schwermetallhaltigen Düngemitteln verwendet wird. Ferner bietet das Verfahren die Möglichkeit, verschiedene Reinheitsgrade für die jeweiligen Anwendungszwecke darzustellen. Tabelle 2 zeigt Analysen der Phosphorsäuren für den Düngemittelseinsatz (Rohsäure nach Phase 2 und gereinigte Säure) im Vergleich zur aus Rock gewonnenen MGA-Säure.

Praxisumsetzung im Pilotmaßstab

Das Verfahren wird seit Juni 2015 in einer Pilotanlage im Hamburger Klärwerk Köhlbrandhöft in Zusammenarbeit mit Hamburg Wasser betrieben. Eingesetzt wird ausschließlich die Klärschlammasche der VERA-Monoverbrennungsanlage. Das Klärwerk, die Monoverbrennung und die Phosphor-Recyclinganlage befinden sich auf einem gemeinsamen Gelände, und so können alle Aspekte des neuen Verfahrens geprüft werden. Die Pilotanlage besteht im Wesentlichen aus:

- Elutionsstufe
- Kristallisationsstufe
- Entwässerung (Bandfilter) für Aschen und Gips
- Ionentauscher und Nanofiltration zur Säurereinigung ● Verdampferanlage

Die Anlage (Abbildung 5) wurde innerhalb weniger Wochen vom Planum über Einhausung und Medienversorgung bis zu den Verfahrensstufen errichtet. Ziel der Untersuchungen im Pilotbetrieb ist es, das entwickelte Verfahren im technischen Maßstab zu verifizieren und weiterzuentwickeln.



Abb. 5: Remondis TetraPhos®-Pilotanlage bei Hamburg Wasser

Phosphor und Schwermetalle

Die erste Versuchsphase prüfte und bestätigte die entwickelte Verfahrenstechnik unter qualitativen Gesichtspunkten für die erzeugten Sekundärrohstoffe und die Recyclingquote. So konnte nachgewiesen werden, dass gut 86 % des Phosphors aus der Klärschlammasche abgereichert und in das weitere Verfahren überführt werden. Nach der Elution der Aschen wird somit bereits künftigen Verordnungen gemäß Entwurf entsprochen, und das Verfahren beweist sich als zukunftssicher. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ergibt sich maßgeblich aus der Erzeugung einer marktfähigen Phosphorsäure in Qualität und Quantität. Absolut zur Eingabe über die Asche werden 80 % des Phosphors in Form der reinen Phosphorsäure gewonnen. Die verbleibenden eluierten 6 %

P werden zu gleichen Teilen nach chemischen Gesetzmäßigkeiten im Gips eingebaut und über den Ablauf von Waschwässern erneut in den Recyclingkreislauf kurzgeschlossen. Abbildung 6 zeigt die geschlossene Phosphorbilanz der Pilotanlage bei der Hamburg Wasser.

Die hohe Reinheit der erzeugten Phosphorsäure lässt darauf schließen, dass es einen oder mehrere Stoffströme gibt, die einen Output für die Schwermetalle darstellen müssen. Der Einsatz von Phosphorsäure als Aufschlussmittel sorgt nun aber, wie oben beschrieben, bereits in der Elution für eine reduzierte Lösung der Schwermetalle um Faktoren von 2,4 bis 4,8, sogar 140 bei Kupfer im Vergleich zur Salzsäure. In Kombination mit der Schwermetallfixierung in Phase 2 verbleiben die Schwermetalle weitestgehend in der ungelösten Asche und können als Aschereste auf herkömmlichem Wege auf einer Deponie entsorgt werden. Abbildung 7 zeigt darüber hinaus, wie im weiteren Verfahren die Schwermetallfracht in der Säurereinigung über die wesentlichen Output-Ströme abgeschieden und ausgeschleust wird. Der Gips wird hier nicht weiter betrachtet, da hier keinerlei Schwermetalle gebunden werden. Die logarithmische Skalierung macht deutlich, dass der Austrag von Schadstoffen (Schwermetallen) größtenteils im Promillebereich über die produzierte Phosphorsäure stattfindet, der weitaus größte Teil verbleibt in der Asche.

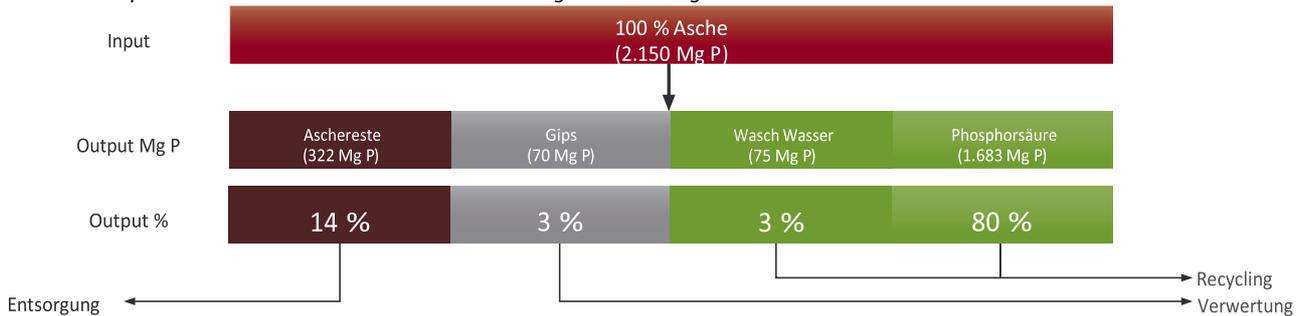
Upscaling zur Großtechnik

Die erworbenen Kenntnisse wurden umgehend in die Entwicklung gegeben und für die fortlaufende weitere Testphase umgesetzt. Im Fokus auf der Pilotanlage steht jetzt die Optimierung der Produktqualitäten, und ebenso wird der Einsatz der Medien wie Strom, Wasser und Dampf sowie der Hilfsstoffe minimiert. Parallel hat die technische Ausarbeitung der Großtechnik begonnen. Die Großanlage wird auf die Behandlung aller anfallenden Aschen von 20 000 Mg/a ausgelegt und alle beschriebenen Verfahrensstufen beinhalten.

Als Standort ist eine Fläche unmittelbar neben den vorhandenen Aschesilos vorgesehen, die für die P-Recyclinganlage weiterhin nutzbar bleiben. Bei der verfahrenstechnischen Konzeptionierung wird besonders auf die vorteilhafte Nutzung der Abwärme aus dem Verbrennungsprozess geachtet. Bisher über Luftkondensatoren über Dach abgegebene niederkalorische Abwärme aus dem Dampfturbinenprozess kann für die Vakuumverdampfung der Phosphorsäure auf 75 % sinnvoll eingesetzt werden. Ebenso kann die Bedienmannschaft der Verbrennungsanlage, die ohnehin die technischen Anforderungen von chemischen Waschprozessen aus der Rauchgasreinigung kennt, die Überwachung und Bedienung der Phosphor-Recyclinganlage übernehmen.

Es ist vorgesehen, nach Abschluss der Pilotversuche und Projektierung der Großanlage gegen Ende des Jahres 2016 die Gremienbeschlüsse der beteiligten Gesellschaften einzuholen, um dann eine gemeinsame Gesellschaft für den Bau und Betrieb der Recyclinganlage zu gründen. Dies vorausgesetzt, ist geplant, im Jahr 2017 die erforderlichen Genehmigungen einzuholen, um dann im Folgejahr die Anlage zu errichten.

Abb. 6: Phosphorbilanz der Remondis TetraPhos®-Pilotanlage bei Hamburg Wasser



Wirtschaftlichkeit

Durch den Verkauf der erzeugten Phosphorsäure und die Einsparungen aus dem Minderbezug von Fällsalzen für die P-Fällung auf der Kläranlage ergeben sich jährliche Erlöse, die nach derzeitigem Kenntnisstand höher sind, als die notwendigen Kosten für den Bau und Betrieb der Phosphor-Recyclinganlage.

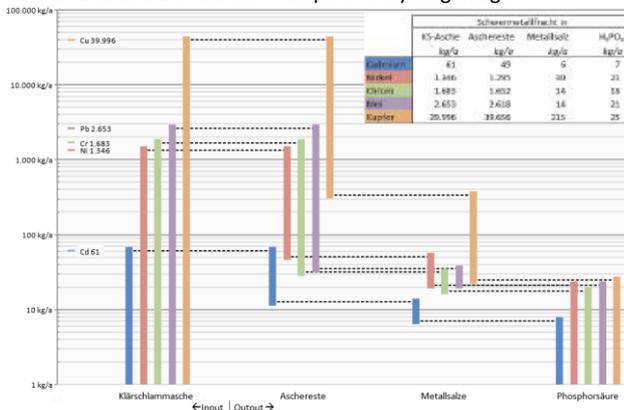


Abb. 7: Bilanz der jährlichen Schwermetallfracht

Berücksichtigt wird bei dieser Kalkulation, dass der Behandlungsprozess die Deponieklasse der Aschereste nicht negativ verändert und folglich der Ascheentsorgungspreis gleichbleibend ist. Die Abgabe des erzeugten Gipses in Höhe von rund 15 000 Mg pro Jahr ist derart eingeplant, dass der Gips ohne zusätzliche Kosten in die Verwertung abgegeben werden kann. Perspektivisch ist es bei signifikantem Rückgang des Anfalls von REA-Gips durch die sinkenden Kapazitäten der Kohleverstromung im Verlauf der Energiewende nicht unwahrscheinlich, dass Recycling-Gipse an Wert gewinnen [5].

Unter diesen Randbedingungen ist das Phosphorrecycling schon heute ein wirtschaftliches Verfahren, das zur Gebührenstabilität beiträgt und Hamburg Wasser und Remondis Aqua unabhängig von gesetzlichen Vorgaben dazu bewegt, die erste großtechnische P-Recyclinganlage weltweit zu errichten.

Es muss allerdings an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass naturgemäß bei dem derzeitigen Entwicklungsstand des Projekts noch monetäre Risiken zum Beispiel in der Genehmigungs- und Bauphase existieren, die heute noch nicht bezifferbar sind. Um diese Risiken zu mindern, ist beabsichtigt, die Errichtung der Anlage mit Bundes- und Landesmitteln fördern zu lassen.

Literatur

- [1] Statistische Bundesamt: *Produzierendes Gewerbe, Düngemittelversorgung, Wirtschaftsjahr 2014/2015*, Fachserie 4, Reihe 8.2, Wiesbaden, 2015
- [2] Gethke-Albinus, K.: *Verfahren zur Gewinnung von Sekundärphosphaten aus flüssigen Stoffströmen und deren Einfluss auf die deutsche Phosphorbilanz*, Dissertation, RWTH Aachen, 2012
- [3] Pinnekamp, J., Everding, W., Montag, D., Weinfurter, K., Sartorius, C., von Horn, J.; Tettenborn, F., Gäth, S., Waida, C., Fehrenbach, H., Reinhardt, J.: *Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzeptes für Deutschland*, Abschlussbericht zu einem Verbundvorhaben des BMBF, 2011 [4] Lebek, M., Lehmkühl, J. Lohmar, S., Rak, A. Hanßen, H., Schurig, H.: *P-Recycling aus Klärschlammaschen in Hamburg nach dem Remondis TetraPhos®-Verfahren, Tagungsband der DWA-Klärschlammstage*, Potsdam, 15.–17. Juni 2015
- [5] Demmich, J., Ortleb, H.: *Ressourceneffizienz mit Gipsrecycling*, Vortrag anlässlich des „Gipsrecyclingtag“, Bundesverband der Gipsindustrie, Berlin, 7. Oktober 2014

Autoren

Dipl.-Ing. Harald Hanßen, Dipl.-Ing. Hendrik Schurig
Hamburg Wasser
Köhlbranddeich 1, 20457 Hamburg E-Mail:

Harald.Hansen@hamburgwasser.de

Dr.-Ing. Martin Lebek, Andreas Rak M.Sc. Remondis
Aqua GmbH & Co. KG
Brunnenstraße 138, 44536 Lünen

E-Mail: martin.lebek@remondis.de

A

Anhang II. Berechnung der Durchsätze

Die Durchsätze waren oft nicht in der gewünschten Einheit zu finden oder wurden anders mitgeteilt. Um die Verfahren besser miteinander zu vergleichen und eine logische Auswahl der Verfahren zu treffen, wurden die Einheiten passend umgerechnet.

Die Standardumrechnung von Tonnen in Kilogramm ist geläufig und daher nicht schwer nachzuvollziehen. Von Jahr auf Stunden oder Tag hingegen ist vermutlich nicht direkt erkennbar. Einige Anlagenbetreiber haben Betriebsstunden von 7500-8000 Stunden pro Jahr mitgeteilt. Einheitlich wurden alle Berechnungen mit 7500 Jahresstunden berechnet, außer die 8000 Stunden wurden explizit angegeben. Pro Tag wurden 24 Stunden Betriebszeit angenommen, da die meisten Anlagen rund um die Uhr laufen.

Wenn Einwohnerwerte angegeben waren, beispielsweise 50.000 EW, wurden diese mit dem Wert aus Tabelle 2 umgerechnet. Unter 1. Kläranlagenablauf ist unter Massenfluss 200 L/(EW*d) angegeben. Das bedeutet, dass 200 Liter pro Einwohner und Tag in die Kläranlage fließen.

$$50.000 \text{ EW} * 200 \frac{l}{(\text{EW} * d)} = 10.000.000 \frac{l}{d}$$

Die Umrechnung von Liter in Kubikmeter ist wieder eine Standardrechnung. Damit wären wir bei 10.000 m³/d.

Tabelle 2 Beschreibung zu den Optionen der Rückgewinnung

	Stoffstrom	Massenfluss	P-Konzentration	P-Vorkommen
1	Kläranlagenablauf	200 L/(EW*d)	< 5 mg/L	gelöst
2	Schlammwasser	1-10 L/(EW*d)	10-300 mg/L	gelöst
3	Klärschlamm Faulbehälter (3,6 % TS)	1,6 kg/(EW*d)	1,4 g/kg FS	gelöst/biologisch und chemisch gebunden
4	Nicht eingedickter Klärschlamm (3,6 % TS)	1,6 kg/(EW*d)	1,4 g/kg FS	gelöst/biologisch und chemisch gebunden
5	Eingedickter Klärschlamm (10 % TS)	0,6 kg/(EW*d)	4 g/kg FS	biologisch und chemisch gebunden
6	Entwässerter Klärschlamm (30 % TS)	0,2 kg/(EW*d)	12 g/kg FS	biologisch und chemisch gebunden
7	Klärschlammmasche	0,03 kg/(EW*d)	60-100 g/kg TS	chemisch gebunden

Quelle: EGLE et al. (2014)

Es fehlt noch die Umrechnung von Tonnen bzw. Kilogramm in Kubikmeter. Diese Umrechnung wird mit der Dichte eines Stoffes berechnet. Hier ist die Schwierigkeit, dass nicht jeder Schlamm die gleiche Dichte besitzt, also unterschiedlich viel Wasser enthält. Die meisten Betreiber geben jedoch den Schlamm mit rund 25 % Trockensubstanz an. Anhand dieser Grundlage wurde mit Hilfe der Abbildung 13 die Dichte bei ca. 25 % TS bei einem mittleren Glühverlust abgelesen. Dieser entspricht etwa 1150 kg/m^3 . Da die meisten Schlämme zwischen 20 und 30 % TS aufweisen, sollte die Annahme der Dichte von 1150 kg/m^3 angemessen sein.

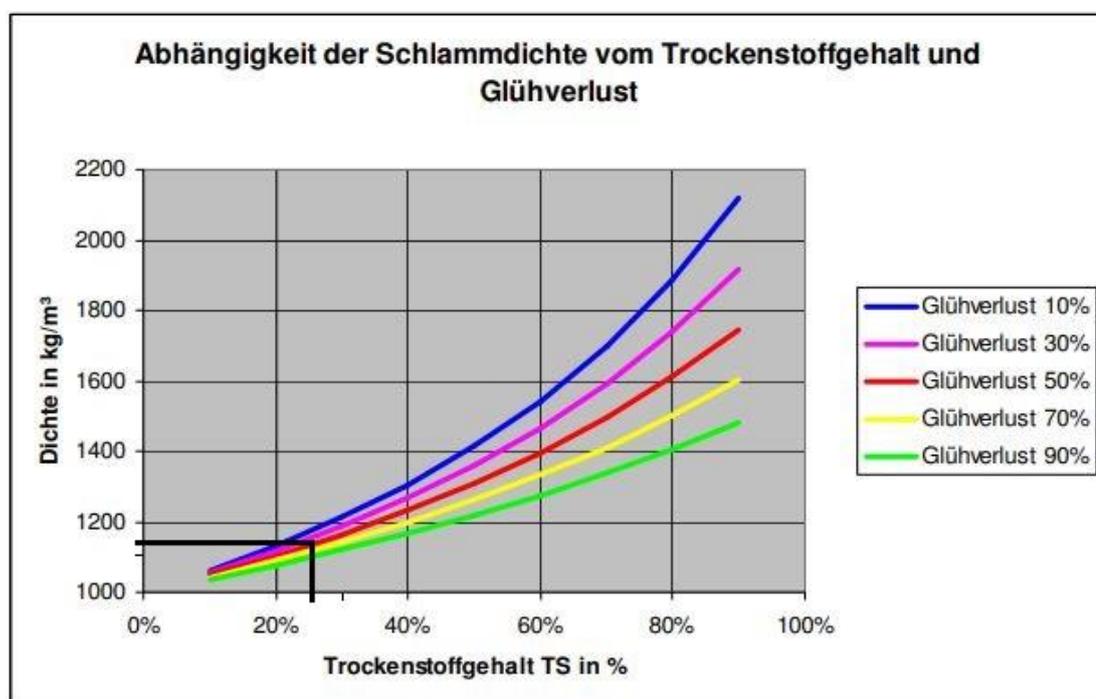


Abbildung 13 Dichte von Klärschlamm

Quelle: in Anlehnung an DÜNNEBEIL (o. J.)

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Abschlussarbeit

**Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm -
Stand der Technik von Rückgewinnungsverfahren im Hinblick auf den Verfahrens-
stand, die Rückgewinnungsquote und die Pflanzenverfügbarkeit der Endprodukte**

selbstständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe dabei nur die in der Arbeit angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfung vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

.....

(Ort, Abgabedatum)

.....

(Unterschrift)

Erklärung zu Eigentumsübertragung und Verwertungsrechte

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass die Technische Hochschule Bingen sowie das Hessische Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie die vorliegende Abschlussarbeit den Studierenden und interessierten Dritten zur Einsichtnahme zur Verfügung stellt und unter Nennung meines Namens (Urheber) veröffentlichen darf.

.....

(Ort, Abgabedatum)

.....

(Unterschrift)