

Market Potential and Logistics in Regard to P-Recycling

Fabian Kraus and Lea Conzelmann

The sewage sludge ordinance forces wastewater treatment plants to ensure the recovery of phosphate from the produced sewage sludge. In most cases, this obligation is transferred to the company in charge of the sludge disposal. For the recovery process, technology-specific but not product-specific specifications are made. The present article gives an overview of the products of different processes and their possible marketing in two routes: direct marketing and integration into the fertilizer industry. Possibilities, limits, requirements and potential product revenues for selected products are discussed against the background of current world market prices. Finally, the chemical expenditure of certain processes and logistical considerations are addressed. The considerations suggest that wet chemical ash processes should best be integrated in chemical parks.

Marktpotential und Logistik beim P-Recycling

Fabian Kraus und Lea Conzelmann

1.	Exkurs: Phosphate in der Düngemittelindustrie.....	440
2.	Phosphorrückgewinnungsverfahren und ihre Produkte.....	441
3.	Verwertungsrouten	442
3.1.	Direktvermarktung als Recyclingdünger	443
3.2.	Direkte Einspeisung in die konventionelle Düngemittelindustrie	443
3.3.	Marktpotentiale einzelner Recyclingphosphate.....	444
4.	Standort einer Rückgewinnungsanlage und Logistik.....	446
5.	Schlussfolgerungen	449
6.	Quellen	449

Die Klärschlammverordnung von 2017 [1] verpflichtet die Abwasserwirtschaft zur Phosphatrückgewinnung. Je nach Ansatzpunkt sind damit zu erzielende Rückgewinnungsraten und – unter Berücksichtigung von angeschlossenen Einwohnerwerten und den Ablaufzielen der Abwasserverordnung für Phosphat – daraus resultierende größenabhängige Produktionsmengen an Phosphat je Abwasserverband vorgeschrieben. Momentan verfügbare Rückgewinnungsverfahren im Bereich Abwasser bzw. Klärschlamm erreichen hinsichtlich der Vorgaben der AbfKlärV nur unzureichende Rückgewinnungsraten bzw. Reduktionsraten und kommen daher für viele Betreiber nicht infrage. Vor dem Hintergrund diverser Projekte zur Errichtung von Monoverbrennungsanlagen zur Klärschlammentsorgung ist zudem absehbar, dass ein Großteil des Phosphats aus der dort anfallenden Asche zurückgewonnen werden muss. Dies ist mit einem erheblichen thermischen oder chemischen Aufwand verbunden, welcher bei einer Anlage auf der *grünen Wiese* durchschnittliche Kosten von etwa 200 Euro pro Tonne Asche (bei realistischer Anlagengröße ohne potentielle Produkterlöse) verursacht [3]. Auch wenn sich beispielsweise die Einkaufskosten für Chemikalien durch eine geeignete Standortwahl reduzieren lassen, bewegen sich die Kosten der P-Rückgewinnung pro Tonne Asche über den jetzigen Entsorgungspreisen für Asche.

Zur Aufstellung eines langfristig tragfähigen Geschäftsmodells für die P-Rückgewinnung sind daher eine Abschätzung zukünftiger Produkterlöse bzw. eines Mindestprodukterlöses sowie eine Strategie für Vermarktung der Produkte (wie z.B. Phosphorsäure, Phosphatsalzen oder asche-ähnliche Gemische aus Phosphaten und anderen Aschebestandteilen, welche aus Aschen zurückgewonnen werden) zwingend notwendig.

1. Exkurs: Phosphate in der Düngemittelindustrie

Phosphatgestein (eine Mischung aus i.d.R. Fluorapatit, Quarz und teilweise Eisen- und Aluminiumoxiden) wird über trockene und nasse mechanische Verfahren zu handelsüblichem Rohphosphat aufbereitet [3]. Dieses wird direkt oder teilaufgeschlossen im ökologischen Landbau eingesetzt. Hinsichtlich der Weiterverarbeitung sind prinzipiell drei Routen zu unterscheiden: die Superphosphatroute, die Mixed-Acid-Route und die Nitro-Phosphat-Route (Bild 1).

- Bei der **Superphosphatroute** wird Rohphosphat mit Schwefelsäure zum Single-superphosphat, oder mit Phosphorsäure zum Triplesuperphosphat aufgeschlossen. Diese Superphosphate werden direkt landwirtschaftlich verwertet oder werden mit Stickstoff- und / oder Kalisalzen zu NP-, NPK- oder PK-Düngern weiterverarbeitet (Mischen verschiedener Salze ohne weitergehende chemische Reaktionen). In all diesen Produkten liegt das Phosphat als Calciumdihydrogenphosphat-Monohydrat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) vor.
- Die Phosphorsäure, hergestellt aus Rohphosphat und Schwefelsäure, bildet den Ausgangsstoff für die **Mixed-Acid-Route**. Diese wird mit Ammoniak zu Mono- oder Diammoniumphosphat neutralisiert. Beide Stoffe werden direkt landwirtschaftlich verwertet oder werden mit Stickstoff- und / oder Kalisalzen zu NP- oder NPK-Düngern weiterverarbeitet (Mischen verschiedener Salze ohne weitergehende chemische Reaktionen). Eher unüblich ist die direkte Neutralisation von Phosphorsäure und Salpetersäure mit Ammoniak ggf. unter Zumischung von Kalisalzen (oder auch Ammoniumnitrat) in einem Reaktor. In all diesen Produkten liegt das Phosphat als Mono- oder Diammoniumphosphat, d.h. als Ammoniumdihydrogenphosphat ($\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) oder als Diammoniumhydrogenphosphat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) vor.
- Letzteres gilt auch für die **Nitro-Phosphat-Route**, wobei allerdings nicht Phosphorsäure verwendet wird, sondern die sogenannte Nitro-Phosphor-Säure (eine Mischung aus Salpeter- und Phosphorsäure), welche aus dem Aufschluss von Rohphosphat mit Salpetersäure entsteht. Die Nitro-Phosphor-Säure wird ebenfalls durch Neutralisation mit Ammoniak ggf. unter Zumischung von Kalisalzen zu verschiedenen NP- oder NPK oder NPK-Düngern weiterverarbeitet (Neutralisationsreaktion). Bemerkenswert an dieser Route ist, dass die Produktion von

Phosphorgips vermieden wird und stattdessen Calciumnitrat als Nebenprodukt (massenmäßig sogar als Hauptprodukt) anfällt. Dieses kann direkt als Dünger verwendet oder zu Kalkammonsalpeter weiterverarbeitet werden.

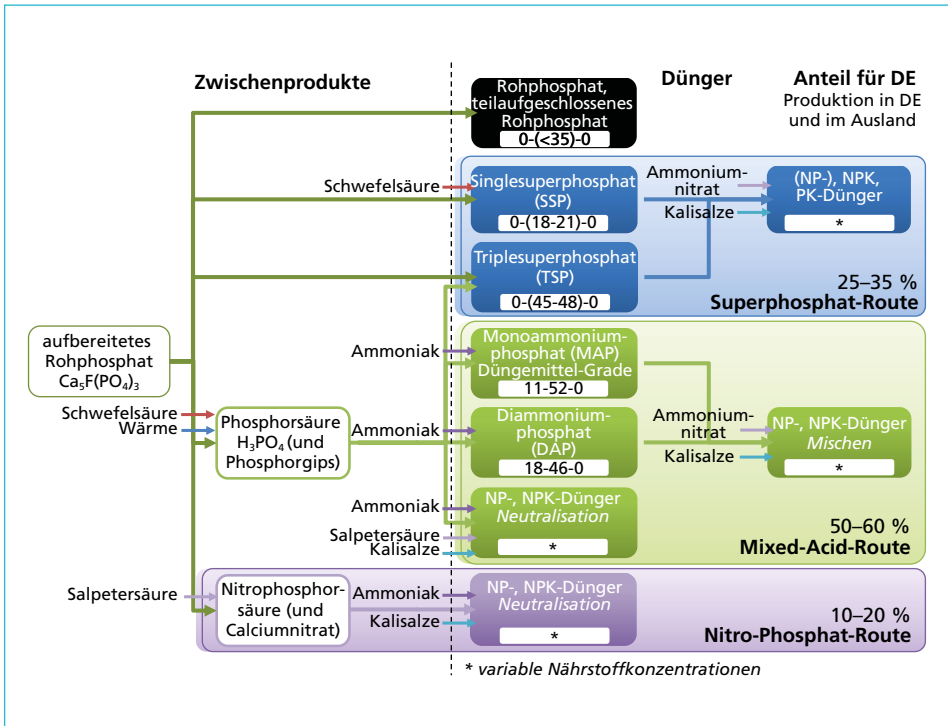


Bild 1: Zwischenprodukte und Dünger nach verschiedenen Produktionsrouten (Konzentrationen in % N-P₂O₅-K₂O)

Prinzipiell verarbeitet die Düngemittelindustrie Calciumphosphate, sowie z.T. Phosphorsäure zu verschiedenen Düngern. Im Hinblick auf verschiedene NP und NPK-Dünger könnten auch Ammoniumphosphate als Rohmaterial dienen. Magnesium-basierte Phosphate wie z.B. Struvit, Eisenphosphate wie z.B. Vivianit oder Mischprodukte aus verschiedenen Stoffen wie Asche (Calciumphosphate, Quarz und Eisenoxide u.a.) können nicht (ohne weiteres) verarbeitet werden.

2. Phosphorrückgewinnungsverfahren und ihre Produkte

Tabelle 1 zeigt die die Einordnung verschiedener Verfahren mit Fokus auf den Produkten und möglichen Nachbehandlungs- und Verwertungsoptionen.

Tabelle 1: Einordnung verschiedener P-Rückgewinnungsverfahren mit Fokus auf Produkten und möglichen Nachbehandlungs- / Verwertungsoptionen

rechtlicher Geltungsbereich	Wasserrecht	Abfallrecht	Abfallrecht
Absatz in der AbfKlärV	Artikel 5 §3 (4)	Artikel 5 §3 (2) Nr. 1 und §3b (1)	Artikel 5 §3 (2) Nr. 2
Zielwert nach AbfKlärV	< 20 g P/kg TM	80 % Rückgewinnung	Verwertung unter Nutzung des Phosphorgehalts
Ansatzpunkt	Schlammwasser, Roh-, bzw. Faulschlamm, ggf. entwässerter Schlamm, soweit wasserrechtlich genehmigungspflichtig	Asche	Asche oder kohlenstoffhaltiger Rückstand
Charakteristika von Verfahren	Extraktion von Phosphat durch Fällung und Abtrennung (aus der Flüssigphase)	Extraktion von Phosphat ggf. durch Fällung i.d.R. nach saurem Aufschluss aus der Flüssigphase	Umwandlung in eine pflanzenverfügbare Form durch nass- oder thermochemische Behandlung
Verbleib der Schwermetalle u.a. Schadstoffe	verbleiben überwiegend im Schlamm	separate Abtrennung oder Verbleib im Rückstand	verbleiben (zu erheblichen Teil) im Produkt
Verfahren bezogen auf Ansatzpunkt	diverse Fällungsverfahren mit oder ohne Vorbehandlung	TetraPhos, Ash2Phos, EcoPhos	SeraPlant, AshDec, ggf. Pyreg, EuPhoRe o.ä.
typische Produkte	Struvit, ggf. Calciumphosphate oder Vivianit	Phosphorsäure, Calciumphosphate	Pflanzenverfügbare Asche oder Aschekohle (Mischung aus Calciumphosphaten, Eisenoxiden, Quarz und anderen Stoffen)
Nachbehandlung / Verwertung	Direktvermarktung (Konfektionierung ggf. notwendig) oder spezielle Aufbereitung vor Einsatz in der Düngemittelindustrie	direkter Einsatz in der Düngemittelindustrie möglich	Direktvermarktung (Konfektionierung notwendig)

3. Verwertungsrouten

Prinzipiell sind zwei Routen für die Verwertung von Recyclingphosphaten denkbar. (1) Eine Direktvermarktung als Recyclingdünger durch den Betreiber oder einen Dritten oder (2) eine direkte Einspeisung in die konventionelle Düngemittelindustrie. Letzterer Weg ist entweder mengenmäßig begrenzt, sofern für die Düngemittelindustrie untypische Phosphate (Struvit, Vivianit oder ascheähnliche Produkte) verwendet werden und auf bestimmte Phosphate, wie Phosphorsäure, Calciumphosphate und Ammoniumphosphate und somit auf bestimmte Verfahren begrenzt. Insbesondere die direkte Einspeisung in die konventionelle Düngemittelindustrie hätte den Vorteil das Rückgewinnung und letztliche Verwertung in der Landwirtschaft stärker entkoppelt werden können, was die Flexibilität der Vermarktung rückgewonnener Produkte erhöht.

3.1. Direktvermarktung als Recyclingdünger

Unter Direktvermarktung werden alle Prozesse verstanden, bei denen das Recyclingphosphat nach dem Rückgewinnungsprozess chemisch nicht verändert wird, d.h. lediglich die physikalischen Eigenschaften des Düngemittels angepasst werden. Dies impliziert einerseits kommerzielle Qualitätskriterien für Düngemittel, wie u.a. Oberflächentextur, durchschnittlicher Korndurchmesser, Korngrößenverteilung, Fließverhalten, Feuchtigkeitsgehalt, Schüttdichte, Kornfestigkeit und Form. Entsprechende Kriterien sind erforderlich damit die Düngemittel problemlos gelagert und durch die Landwirte mit existierenden Düngerstreuern auf den Acker gebracht werden können. Andererseits werden ebenso Prozesse unter Direktvermarktung gezählt, welche Recyclingphosphate mit anderen Nährstoffkomponenten mischen, um die Nährstoffgehalte besser auf die Pflanzen abzustimmen, ohne die chemische Zusammensetzung der Phosphatkomponenten zu verändern (physikalisches Mischen).

Die Direktvermarktung von Recyclingphosphat an Landwirte könnte durch einzelne Kläranlagenbetreiber oder Betreiber von Phosphatrückgewinnungsanlagen erfolgen. Hierbei sei angemerkt, dass diese in der Regel den Düngemittelmarkt nicht kennen. Insofern gilt es als wahrscheinlich, dass ein Drittunternehmen die Vermarktung von Recyclingphosphaten übernimmt. Ein entsprechendes Unternehmen könnte beispielsweise, die Recyclingphosphate von vielen einzelnen Kläranlagenbetreibern einsammeln, somit eine lohnende Menge an Düngestoffen erhalten, diese durch technische Verfahren hinsichtlich der kommerziellen Qualitätskriterien sowie durch Mischen mit anderen Nährstoffkomponenten für die Landwirte attraktiv machen und die Vermarktung übernehmen, sowie Knowhow hinsichtlich der Düngewirkung und Pflanzenernährung einbringen.

3.2. Direkte Einspeisung in die konventionelle Düngemittelindustrie

Die Einspeisung von Recyclingphosphaten direkt in die Produktionsprozesse der Düngemittelindustrie ist für bestimmte Zwischenprodukte, wie Calciumphosphate oder Phosphorsäure eine mengenmäßig attraktive Option, da dies marktabhängige aber einigermaßen kalkulierbare Abnahmepreise garantiert. Calciumphosphate (wie Di-, Tricalciumphosphate oder Apatite) könnten alternativ zum Rohphosphat eingesetzt werden und dies substituieren. Phosphorsäure könnte alternativ die eigene Phosphorsäureproduktion der Düngemittelindustrie z.T. substituieren. Im Ergebnis würden kommerzielle Düngemittel mit verschiedenen Nährstoffverhältnissen aus z.T. erneuerbaren und z.T. konventionell abgebauten Phosphaten entstehen. Die Herstellung entsprechender Zwischenprodukte ermöglicht dem Düngemittelhersteller – wie auch jetzt – flexibel auf Entwicklungen des Düngemittelmarktes zu reagieren, während der Kläranlagenbetreiber oder der Betreiber von Phosphatrückgewinnungsanlagen, sich weitestgehend auf Herstellung dieser Zwischenprodukte konzentrieren kann und keinerlei Ambitionen hinsichtlich der Vermarktung der letztlichen Dünger gegenüber Landwirten mitbringen muss. Diese Route ist allerdings im großen Stil auf Calciumphosphate, Phosphorsäure und ggf. Ammoniumphosphate beschränkt. Andere

Phosphatrezyklate, wie z.B. Struvit oder ascheähnliche Produkte verhalten sich bei den Aufschlüssen der Düngemittelindustrie grundsätzlich anders und könnten hier nur im geringen Maßstab Einsatz finden oder geringfügig später zugemischt werden.

3.3. Marktpotentiale einzelner Recyclingphosphate

Im Folgenden wird auf mögliche Direktvermarktungsstrategien und Integrationsstrategien in die konventionelle Düngemittelindustrie für einzelner Recyclingphosphate genauer eingegangen.

Struvit und andere Mg-basierte P-Salze:

Struvit ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) stellt heute das einzige Mengenmäßig relevante Recyclingphosphat dar. Es ist vielmehr das Resultat einer Betriebsoptimierung der Bio-P als das Resultat gezielter Phosphorrückgewinnung. Es handelt sich um ein Produkt dessen Pflanzenverfügbarkeit nachweislich bestätigt wurde [2]. Das Phosphat ist kaum wasserlöslich, weist aber eine sehr hohe Neutralammoniumcitrat (NAC)- und Zitronensäure (CA)-Löslichkeit auf [2]. Zudem weist das Struvit der Kläranlagen eine geringe Schadstoffbelastung auf [3]. Je nach Verfahren und Umsetzung weist rückgewonnenes Struvit eine eher pulverige bzw. kristalline Struktur auf. Einige Verfahren sind in der Lage Granulen-ähnliche Kügelchen zu produzieren, welche kommerzielle Qualitätskriterien für Düngemittel aufweisen. Letztere können mit entsprechendem pro-aktiven Marketing (Beispiel Ostaro) zu kommerziellen Phosphat-Düngemittelpreisen von etwa 500 EUR/t P_2O_5 bzw. 125 EUR/t Struvit vertrieben werden (Marktpreise schwanken erheblich). Dies erfordert i.d.R. jedoch eine gezielte Vermarktung durch ein Drittunternehmen. Andere pulverige bzw. kristalline Struvite, welche nicht direkt verwendet werden können oder nicht pro-aktiv vermarktet werden, werden weitaus günstiger durch Kläranlagenbetreiber vertrieben, z.B. für etwa 80 EUR/t P_2O_5 bzw. 20 EUR/t Struvit. Entsprechende Produkterlöse rechtfertigen nicht die Investitions- oder Betriebskosten der Struvitfällung. Die operativen Effekte (Vermeidung von Inkrustationen, Reduktion der Schlammentsorgungskosten) waren und sind für die Implementierung solcher Verfahren und die Bereitstellung der Produkte entscheidend.

Calciumphosphate aus der Nassschlamm oder aus Klärschlammasche:

Prinzipiell können Di- und Tricalciumphosphate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Brushit und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), sowie Apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, $\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{F}$) gefällt werden.

Das Dicalciumphosphat bzw. sein Dihydrat – das Brushit – ist Zielsubstanz einiger Verfahren aus Nassschlamm-Zentrat in Kombination mit einer sauren Faulung oder Bioversauerung. Das Fällungsoptimum liegt im leicht sauren (pH 5 – 6,5) und es weist eine eher pulverige Struktur auf. Es ist zu vermuten, dass sowohl das Kristallwachstum als auch die Kinetik, gegenüber der bei der Bildung von Struvit eher nachteilig ist. Ebenso liegt das Löslichkeitsgleichgewicht geringer, so dass oft Struvit anstelle von Brushit in großtechnischen Anlagen gefällt wird. Dabei ist Brushit vom Marktpotential definitiv interessanter als Struvit. Es weist ebenso eine geringe Wasserlöslichkeit, aber eine hohe NAC- und CA-Löslichkeit auf [2]. Somit könnte es nach entsprechender physikalischer

Aufbereitung direkt vermarktet werden. Ebenso kann es direkt in der Düngemittelindustrie eingesetzt werden und dort entweder beigemischt oder mit, vergleichsweise zum Rohphosphat, relativ wenig Säure zum Superphosphat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) oder zu Phosphorsäure weiterverarbeitet werden und somit ein weites Anwendungsspektrum finden. Jedoch ist die Fällung von Brushit bislang aufgrund der o.g. Schwierigkeiten eher ein Ziel als aktuelle Realität. Eine reale großtechnische Anlage mit dem Endprodukt Brushit ist den Autoren nicht bekannt. Abnahmepreise für Brushit sind ebenso wenig bekannt, liegen allerdings wahrscheinlich zwischen den Preisen für kommerzielle P-Düngemittelpreise und Rohphosphat. Ein realistischer Preis läge bei etwa 350 EUR/t P_2O_5 bzw. 150 EUR/t Brushit (bei derzeitigen Weltmarktpreisen).

Tricalciumphosphat bzw. Apatit können ebenfalls aus Nassschlamm-Zentrat gefällt werden. Das Fällungsoptimum liegt hier im eher basischen Bereich ($> \text{pH } 8$). Im Bereich der Verfahren zur Phosphatrückgewinnung aus Klärschlammasche wird Tricalciumphosphat durch das Ash2Phos-Verfahren von Easy Mining gewonnen. Tricalciumphosphat bzw. Apatit weisen eine geringe Wasserlöslichkeit und eine geringe NAC- bzw. CA-Löslichkeit auf [2]. Daher ist ein direkter Einsatz als Dünger, wenn überhaupt nur auf sehr sauren Böden denkbar. Hier bietet sich vielmehr die direkte Einspeisung in die Düngemittelindustrie an, welche die Calciumphosphate flexibel zu allen konventionellen P-Düngemitteln verarbeiten kann. Potentielle Abnahmepreise (bei derzeitigen Weltmarktpreisen) belaufen sich auf etwa 200 EUR/t P_2O_5 und 90 EUR/t Tricalciumphosphat bzw. 70 EUR/t Apatit. Bei entsprechender Reinheit können geringfügig höhere Preise erzielt werden.

Vivianit:

Vivianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) könnte ein interessantes Recyclingphosphat für Kläranlagen mit chemischer P-Fällung werden. Ein von dem niederländischen Forschungszentrum WETSUS entwickeltes und durch die schwedische KEMIRA patentiertes Verfahren gewinnt paramagnetisches Vivianit im Pilotmaßstab mittels Magnetseparator zurück. Ähnlich wie bei der Rückgewinnung von Struvit könnten operative Vorteile für den Kläranlagenbetrieb (bis zu 15 % geringere Schlammmenge durch Abtrennung des Vivianits) ausschlaggebend sein. Vivianit (Eisen(II)-Phosphat) weist im Gegensatz zum Strengit (Eisen(III)-Phosphat) eine höhere Löslichkeit in NAC und CA auf [2]. Die Wirkung von Vivianit direkt als Dünger ist allerdings umstritten. Jedoch lässt es sich durch gezielte Verfahren in seine Einzelkomponenten (z.B. in Calciumphosphate und Eisen(II)-Sulfat) zerlegen, welche wiederum vermarktet werden können.

Phosphorsäure:

Phosphorsäure ist die Zielkomponente vieler Ascheverfahren (z.B. TetraPhos, Parforce, Phos4Life) mit teils relativ komplexer Aufbereitungstechnik (z.B. Ionenaustauscher, Elektrodialyse etc.). Es ist zu erwarten, dass die Phosphorsäure dieser Verfahren eine für Düngemittel ausreichende Reinheit aufweist und entsprechend an die Düngemittelindustrie vermarktet werden kann. Im Düngemittelbereich kann bei derzeitigen Weltmarktpreisen von etwa 500 EUR/t P_2O_5 bzw. von 250 EUR/t H_3PO_4 (70 %) ausgegangen werden.

Bei entsprechender Reinheit können geringfügig höhere Preise erzielt werden. Einige Verfahrensanbieter gehen von weit höheren Erlösen für Phosphorsäure aus, da diese nach eigenen Angaben Futtermittelqualität aufweist. Bei höherwertigen Phosphaten steigt die Reinheit ebenso wie der Preis (Düngemittel < Futtermittel < Reinigungsmittel < Lebensmittel < Flammenschutzmittel), wobei das Marktvolumen reziprok sinkt. Zudem ist der rechtliche Status von Stoffen aus dem Abwasserpfad und deren Verwendung in der Futtermittelindustrie nach EC 767/2009 Anhang 3 zu klären.

Ascheähnliche Produkte aus nasschemischen Verfahren (Mischung aus Superphosphat, Quarz und Hämatit u.a.):

Einige Verfahren (u.a. SeraPlant, Pontes Pabuli) verfolgen den direkten Aufschluss der Asche mit verschiedenen Säuren und anschließender Granulierung. Es ergeben sich Mischungen aus wasserlöslichem Superphosphat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) [2] und den übrigen Aschebestandteilen, insb. Quarz und Hämatit, dessen Bestandteil Eisen wiederum Phosphat im sauren Milieu des Superphosphats gut binden kann. Problematisch ist das die Schwermetalle nur geringfügig oder gar nicht entfernt werden können. Die Kontamination des Düngeprodukts kann in Abhängigkeit der Kontamination der Klärschlammasche düngemittelrechtlich bedenklich sein. Eine Integration solcher Produkte in die konventionelle Düngemittelindustrie erscheint u.a. aufgrund der hohen Eisengehalte undenkbar, d.h. die Produkte müssen direkt vermarktet werden. Welcher Marktpreis erzielt werden kann, bleibt offen. Hier ist die Vermarktungsstrategie entscheidend. Die Autoren gehen von einem Preislevel unterhalb von 400 EUR/ t P_2O_5 (bei derzeitigen Weltmarktpreisen) aus.

Ascheähnliche Produkte aus thermischen Verfahren (Mischung aus Rhenaniaphosphat, Quarz und Magnetit u.a.)

Andere Verfahren verfolgen wiederum die thermische Umwandlung von Asche in pflanzenverfügbare Phosphate. Die Herstellung von pflanzenverfügbaren Aschen (z.B. durch das AshDec-Verfahren) führt zu Bildung von Rhenaniaphosphat (CaNaPO_4), welches gemischt mit anderen Spezies (u.a. Quarz und Magnetit) vorliegt. Rhenaniaphosphat wurde bereits in der Vergangenheit als Düngemittel verwendet. Es ist ähnlich wie das Struvit ein eher basisches Produkt, welches ebenso eine hohe NAC- und CA-Löslichkeit aufweist [2]. Wie bei den o.g. ascheähnlichen Produkten kann die Belastung des Düngers mit Schwermetallen problematisch sein. Die Integration eines solchen Produktes in die konventionelle Düngemittelindustrie wird nicht forciert, d.h. die Produkte müssen direkt vermarktet werden. Die Autoren gehen von einem Preislevel unterhalb von 400 EUR/ t P_2O_5 (bei derzeitigen Weltmarktpreisen) aus.

4. Standort einer Rückgewinnungsanlage und Logistik

Die Standortwahl der Rückgewinnungsanlage ist ein entscheidender Faktor für Machbarkeit und Wirtschaftlichkeit der P-Rückgewinnung. Dabei kann zwischen einem dezentralen und zentralen Ansatz unterschieden werden.

Verfahren im Bereich Nassschlamm werden auf der Kläranlage integriert und folgen damit dem dezentralen Ansatz. Entsprechende Betriebschemikalien sind vor Ort bereitzustellen. Dies ist eher unproblematisch, da die meisten gängigen Verfahren, lediglich ein Fällmittel (z.B. $MgCl_2$) benötigen und es sich bei dem Produkt (z.B. Struvit) um einen Feststoff handelt.

Die P-Rückgewinnung aus der Asche ist vergleichsweise komplex und fordert daher eine genauere Standortbetrachtung im Hinblick auf Logistik und Wirtschaftlichkeit. Bei dem dezentralen Ansatz wird die Asche direkt am Standort der Monoverbrennung weiterverarbeitet, wodurch der Aschetransport zur Aufbereitungsanlage entfällt. Allerdings muss dabei beachtet werden, dass die für die Aufbereitung notwendigen Chemikalien zur Aufbereitungsanlage und die hergestellten P-Produkte (weg von der Aufbereitungsanlage) zur weiteren Verarbeitung oder direkt zur Anwendung transportiert werden müssen. Dabei sind für den logistischen Aufwand die anfallenden Mengen, aber auch der Aggregatzustand (fest / flüssig) entscheidend, da der Aufwand für die Lagerung und den Transport von Feststoffen in der Regel geringer ausfällt. Besonders die nasschemischen Verfahren benötigen für die Verarbeitung eine beträchtliche Menge (etwa 700 – 1000 kg an korrosiven Säuren und Laugen pro Tonne Asche). Eine besondere Herausforderung stellen dabei flüssige Säuren dar, da der sichere Umgang eine aufwendige Lagerung und Logistik erfordert. So sollten Chemikalien prinzipiell 4 bis 5 Tage vorgehalten werden können (Lieferengpässe, Feiertage). Bei einer Ascheaufbereitungsanlage mit etwa 30.000 Jahrestonnen Asche (etwa 3,5 Mio. EW-Äquivalente) wäre somit beispielsweise ein Lagerbehälter für etwa 350 bis 500 m³ hochkonzentrierte Salzsäure bereitzustellen.

Bei einigen nasschemischen Verfahren, ist auch der Umgang mit den Produkten entscheidend. Wird ein flüssiges Produkt z.B. Phosphorsäure produziert und nicht vor Ort weiterverarbeitet, muss dieses zudem aufwendig gelagert und zur Weiterverarbeitung transportiert werden. Die Menge der P-Säure ist abhängig von der Konzentration und beträgt etwa 400 kg P-Säure pro Tonne Asche. Auch hierfür sind entsprechende Lagermöglichkeiten zu schaffen. Alternativ bietet sich ggf. die direkte Weiterverarbeitung der Phosphorsäure zu festen Düngemitteln an.

Folglich kann eine zentrale Lösung in zum Beispiel einem Chemiepark im Hinblick auf die Logistik Vorteile bieten. Bei einem zentralen Ansatz werden die Aschen aus verschiedenen Monoverbrennungsanlagen an einem Standort gemeinsam aufbereitet. Eine optimale Lösung hierfür bietet ein Chemiepark auf dem einerseits die für die P-Rückgewinnung benötigten Chemikalien vor-Ort vorhanden sind und andererseits eine direkte Weiterverarbeitungs- oder Anwendungsmöglichkeit für das P-Produkt besteht. Dadurch kann der Logistikaufwand für die nasschemischen Ascheverfahren deutlich reduziert werden. Der Transport der Asche zur zentralen Aufbereitungsanlage erscheint dabei logistisch einfacher, da es sich bei Asche aus der Monoverbrennung um einen Feststoff handelt, welcher in einem Havariefall deutlich weniger problematisch ist als flüssige Säuren oder Laugen. Ein weiterer Vorteil der zentralen Lösung besteht in der *Economy of scale*, da dieser zu geringeren spezifischen Aufbereitungskosten führt.

Thermische Ascheverfahren sind i.d.R. nicht auf flüssige Chemikalien angewiesen und können daher eine dezentrale Lösung für Monoverbrennungsanlagen bieten. Gegebenenfalls können sich hier sogar Synergien mit der Monoverbrennung ergeben, wie z.B. die direkte Weiterverarbeitung heißer Asche aus der Monoverbrennung in einem thermischen Verfahren, was die Energiekosten senken kann oder eine gemeinsame Rauchgasreinigung.

Der Unterschied des logistischen Aufwands der dezentralen bzw. zentralen Lösungen wird am Beispiel Berlin aufgezeigt. Der in Berlin anfallende Klärschlamm wird zukünftig in zwei Monoverbrennungsanlagen auf dem Klärwerk Ruhleben (RUH) und auf dem Klärwerk Waßmannsdorf (WAS) energetisch verwertet. Als Standort für eine dezentrale P-Rückgewinnung ist das Klärwerk Waßmannsdorf in der Diskussion. LKWs müssen um das Klärwerk Waßmannsdorf zu erreichen durch den gleichnamigen Ort mit einer 30er Zone fahren. Würde die Asche der zukünftigen Monoverbrennungsanlage in z.B. in einer zentralen Anlage außerhalb der Stadt verarbeitet, so werden 18 LKWs mit jeweils 24 Tonnen Asche pro Woche benötigt um die Asche abzutransportieren.

Wird ein nasschemische Ascheaufbereitung in Waßmannsdorf gebaut, würde das Verkehrsaufkommen in dem Ort in Bezug auf die Asche um ein Vielfaches anwachsen. Ein Teil der LKW würde hochkonzentrierte Säuren transportieren, was ein gewisses Risiko für Mensch und Umwelt mit sich bringt. Dieses Beispiel zeigt, dass eine dezentrale Lösung vor Ort logistische Schwierigkeiten aufweisen kann, welche an einem anderen Standort weniger gravierend sein können, da entweder Chemikalien direkt verfügbar sind oder ein Bahn- / Schiffanschluss vorhanden ist.

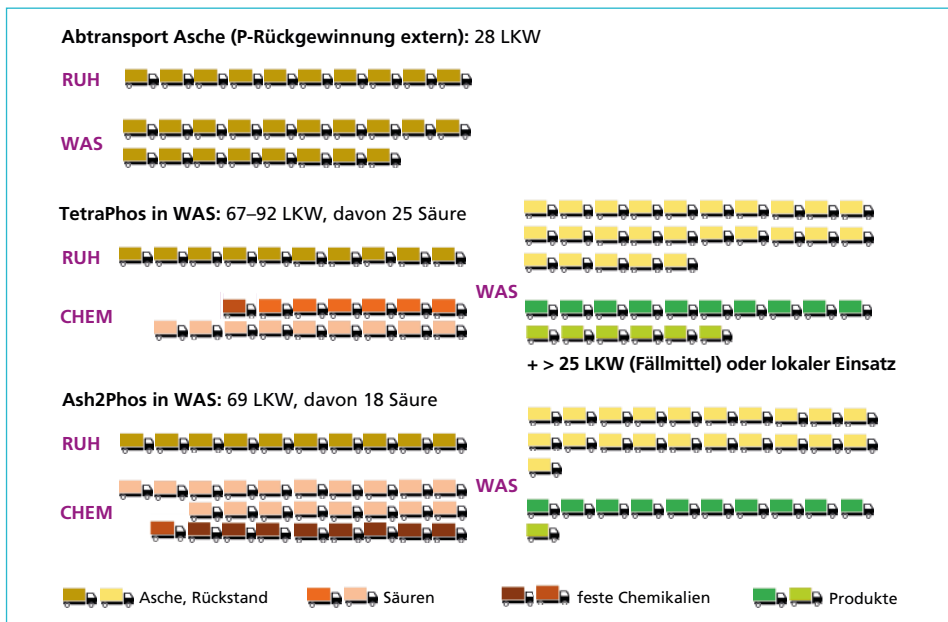


Bild 2: Geschätzte wöchentliche LKW Fahrten ohne Leerfahrten für zwei ausgewählte nasschemische Verfahren in Berlin

Kraus, F.; L. Conzelmann; M. Zamzow: Konzepte zur Phosphor-Rückgewinnung und -Recycling aus Klärschlämmen und Klärschlammverbrennungssaschen für Berlin und Umgebung (bePhor). 2020, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

5. Schlussfolgerungen

Tendenziell sind die Verwendung von Recyclingphosphaten in Abhängigkeit des Produktes als Rohmaterial in der Düngemittelindustrie und über eine Direktvermarktung denkbar. Als Rohmaterialien für die Düngemittelindustrie sind Calciumphosphate, Phosphorsäure und ggf. Ammoniumphosphate bei höheren Produktionsmengen interessant, da diese direkt in die konventionellen Produktionsprozesse eingespeist werden können. Andere Substanzen, wie z.B. Struvit, könnten am Ende des Prozesses geringfügig beigemischt werden oder müssten gezielt vorher zu o.g. Stoffen aufbereitet werden. Für alle anderen Produkte, insbesondere den ascheähnlichen Produkte bleibt die Direktvermarktung ein gangbarer Weg. Die Integration in die konventionelle Düngemittelindustrie hat gegenüber der Direktvermarktung den Vorteil, das Abnahmemengen und Abnahmepreise besser geschätzt und diese unabhängig von der Entwicklung des Düngemittelmarktes hinsichtlich spezifischer Nährstoffmischungen verarbeitet werden können. Mit der Direktvermarktung und den zugehörigen Verfahren legt sich der Vertreter auf ein spezifisches Produkt fest, welches durch den Markt angenommen werden kann, aber nicht muss. Somit ergibt sich insbesondere bei den Ascheverfahren aufgrund entsprechender Aufbereitungskosten ein erhöhtes Restrisiko, was ggf. durch eine Gebühr für die Ascheannahme (Gate-fee) letztlich durch den Kläranlagenbetreiber getragen wird.

Hinsichtlich der logistischen Aufwendungen sind thermische Ascheverfahren durchaus am Standort von Monoverbrennungsanlagen auszuführen. Für nasschemische Verfahren bieten sich hingegen zentralere Lösungen in Chemieparks an, da sowohl die Kosten als auch der logistische Aufwand entscheidend reduziert werden können.

6. Quellen

- [1] Bundesministerium für Umwelt, Bau und Reaktorsicherheit: AbfKlärV, Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung. N., Editor. 2017, Bundesanzeigerblatt Jahrgang 2017: Bonn
- [2] Kratz, S.; C. Vogel; C. Adam: Agronomic performance of P recycling fertilizers and methods to predict it: a review. *Nutr Cycl Agroecosyst*, 2019
- [3] Kraus, F. et al.: Ökobilanzieller Vergleich der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserstrom mit der Düngemittelproduktion aus Rohphosphaten unter Einbeziehung von Umweltfolgeschäden und deren Vermeidung – Abschlussbericht. 2019, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH, Proman Management GmbH, Umweltbundesamt
- [4] Kraus, F.; L. Conzelmann; M. Zamzow: Konzepte zur Phosphor-Rückgewinnung und -Recycling aus Klärschlämmen und Klärschlammverbrennungssaschen für Berlin und Umgebung (bePhor). 2020, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Ansprechpartner



M.Sc. Fabian Kraus

Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH
 Cicerostraße 24
 10709 Berlin, Deutschland
 +49 30 53 65 38 42
 fabian.kraus@kompetenz-wasser.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Olaf Holm, Elisabeth Thomé-Kozmiensky,
Peter Quicker, Stefan Kopp-Assenmacher (Hrsg.):

Verwertung von Klärschlamm 3

ISBN 978-3-944310-52-7 Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH

Copyright: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc., Dr.-Ing. Olaf Holm
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH • Neuruppin 2020
Redaktion und Lektorat: Dr.-Ing. Olaf Holm
Erfassung und Layout: Martin Graß, Claudia Naumann-Deppe, Janin Burbott-Seidel

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.