

Ökobilanzieller Vergleich der konventionellen P-Düngemittelproduktion aus Rohphosphat mit der Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasserpfad

Fabian Kraus, Malte Zamzow und Lea Conzelmann

1.	Konventionelle P-Düngemittelherstellung	536
1.1.	Ökobilanzielle Bewertung der konventionellen P-Düngemittelherstellung.....	538
2.	Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasserpfad.....	539
2.1.	Ökobilanzielle Bewertung der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserpfad und deren Vergleich mit der Herstellung konventioneller P-Düngemittel.....	540
2.2.	Kostenschätzung der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserpfad	543
3.	Risikobewertung zur Bewertung von Schadstoffkontaminationen im Hinblick auf die Düngemittelanwendung.....	545
4.	Folgenabschätzung der Klärschlammverordnung.....	546
5.	Schlussfolgerungen	548
6.	Literatur.....	549

Der Koalitionsvertrag der Bundesregierung aus dem Jahr 2013 und die Novellierung der Dünge- und der Klärschlammverordnung im Jahr 2017 haben eine *Klärschlammwende* initiiert. Diese stellt die Abwasserwirtschaft vor neue Herausforderungen, denen nicht nur aktuell, sondern auch im Laufe des nächsten Jahrzehnts nachgegangen werden muss.

Die Novellierung der Düngeverordnung verursachte im Jahr 2017 eine deutliche Abnahme der landwirtschaftlichen Verwertung des Klärschlammes, die sich voraussichtlich in diesem Jahr fortsetzen wird. In der Novellierung werden düngerechtliche Regelungen bezüglich des Nährstoffmanagements verschärft, um die seit 1991 gültige EU-Nitratdirektive letztendlich umzusetzen. So ist beispielsweise die maximale Aufbringungsmenge auf durchschnittlich 170 kg N/(ha*a) begrenzt und bezieht sich auf alle organischen Dünger (d.h. auch auf den Klärschlamm) und nicht, wie bislang, nur auf Wirtschaftsdünger [7]. Dadurch ist ein Konkurrenzkampf zwischen den organischen Düngern, also dem Wirtschaftsdünger, den Klärschlämmen und dem Kompost um die verfügbaren Flächen entstanden. Da Landwirte zunächst ihre eigenen Wirtschaftsdünger verwerten und der Klärschlamm als Dünger darüber hinaus eine geringere Mindest-

wirksamkeit des Stickstoffs entsprechend der Anlage 3 in der Düngeverordnung aufweist, nehmen immer mehr Landwirte von einer landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung Abstand [2]. Die Düngeverordnung sieht keinerlei Übergangsfristen vor, wodurch die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung schlagartig zurückgegangen ist. Aufgrund fehlender Verbrennungskapazitäten für entwässerten Klärschlamm kommt es in einigen Regionen Deutschlands aktuell sogar zu einem Entsorgungsnotstand [3].

Entsprechend der Novellierung der Klärschlammverordnung aus dem Jahr 2017 wird nach einer 12- bzw. 15-jährigen Übergangsfrist für größere Kläranlagen (> 100.000 bzw. 50.000 Einwohnerwerten, EW) die Abgabe des Klärschlammes für eine landwirtschaftlichen Verwertung verboten und die Phosphorrückgewinnung für entsprechende Anlagen in Abhängigkeit von den Phosphorkonzentrationen im Klärschlamm (z.B. > 20 g P/kg TR) vorgeschrieben. Hierbei werden für die Phosphorrückgewinnung aus dem Klärschlamm und der Klärschlammmasche unterschiedliche Bedingungen in der Klärschlammverordnung vorgegeben.

Ziel dieses Beitrages ist es zu zeigen, ob und in welchem Umfang eine flächendeckende Umsetzung des Phosphorrecyclings aus dem Abwasserpfad, d.h. aus dem Klärschlamm oder der Klärschlammmasche aus Umwelt- und Ressourcenschutzsicht, aber auch hinsichtlich wirtschaftlicher Rahmenbedingungen vertretbar ist. Hierzu soll eine vertiefte Betrachtung der konventionellen Phosphatdüngemittelproduktion und der Vergleich der Herstellung und Anwendung konventioneller Dünger mit den entsprechenden Phosphorrückgewinnungsverfahren und deren Anwendung dazu beitragen, die Auswirkungen auf die Umwelt abzuschätzen und einzuordnen.

1. Konventionelle P-Düngemittelherstellung

Die Erze zur Herstellung konventioneller Phosphatdüngemittel werden überwiegend im Tagebau abgebaut. Die Phosphatkonzentration in unbehandelten Erzen liegt i.d.R. zwischen 10 und 20 % P_2O_5 und wird durch mechanische Aufbereitungsschritte auf etwa 30 bis 40 % P_2O_5 erhöht, wodurch das sogenannte Rohphosphat entsteht [8]. Die hier genannten Prozesse finden direkt in der Mine statt. Die wichtigsten Herkunftsländer der Rohphosphate, welche für den deutschen Düngemittelmarkt relevant sind, sind Russland (50 %), Israel (29 %), der Senegal (14 %) und Marokko (7 %). Die russischen Rohphosphate sind magmatischen Ursprungs und weisen keine relevanten Schwermetallgehalte auf [6]. Die Vorkommen aus den Maghreb-Staaten, Westafrika und dem Nahen Osten sind sedimentären Ursprungs. Insbesondere die Vorkommen aus dem Senegal weisen sehr hohe Cadmiumgehalte auf, welche weit über dem Grenzwert der deutschen Düngemittelverordnung von 50 mg Cd/kg P_2O_5 liegen [1, 6].

Im Anschluss wird das Rohphosphat zu einem Dünger weiterverarbeitet. Ein Überblick über die Prozessschritte und verschiedenen Produkte der konventionellen Düngemittelproduktion ist in Bild 1 zu finden. Das Rohphosphat kann direkt als Dünger z.B. im ökologischen Landbau eingesetzt werden oder mit Schwefelsäure zu Singlesuperphosphat (SSP) oder zu PK-Düngern weiterverarbeitet werden.

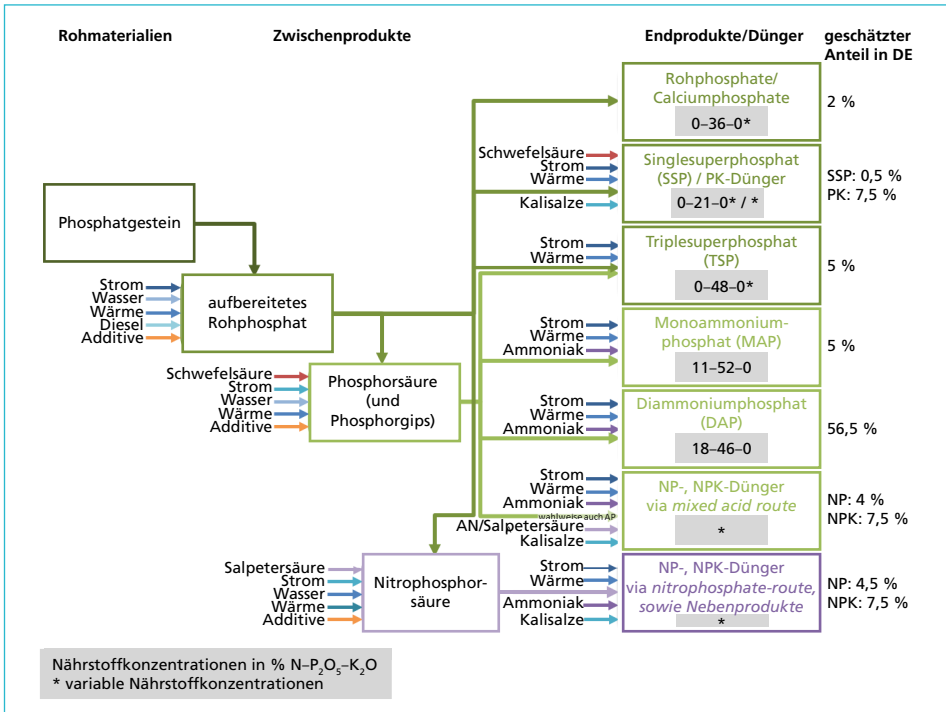


Bild 1: Schematische Darstellung typischer Produktionsrouten für konventionelle P-Dünger

Der Großteil der Rohphosphate wird unter Zugabe von Schwefelsäure zu Phosphorsäure und anschließend zu TSP-, MAP-, DAP- und NP- bzw. NPK-Düngern weiterverarbeitet. Hierbei entsteht Phosphorgips, der ein relevanter Abfallstrom ist. Für jede Tonne Phosphat im Produkt entstehen im Durchschnitt fünf Tonnen Phosphorgips, der zur Zeit meistens auf Halden abgelagert wird. In den Verarbeitungszentren außerhalb der EU und in der Nähe einer Küste wird Phosphorgips auch direkt in die marinen Gewässer entsorgt [4].

Alternativ kann das Rohphosphat mit Salpetersäure aufgeschlossen werden. Es entsteht eine Mischung aus Salpeter- und Phosphorsäure, die sogenannte Nitrophosphorsäure sowie Calciumnitrat (CN), welches auch unter Zugabe von Ammoniak zu Kalkammonsalpeter (KAS) weiterverarbeitet werden kann. Aus der Nitrophosphorsäure werden nach Zugabe verschiedener Additive wie Ammoniak und Kalisalzen NP- oder NPK-Dünger hergestellt.

Die Ammoniumphosphate (insbesondere DAP) sind bezogen auf den Marktanteil des mineralischen Gesamtphosphats in der deutschen Landwirtschaft besonders relevant, denn sie machen über 60 % des verkauften Düngers in Deutschland aus (siehe Bild 1).

Die Schwermetalle aus sedimentären Rohphosphaten verbleiben i.d.R. in den Phosphatdüngemitteln und gelangen durch die Düngemittelanwendung in der Landwirtschaft in die Ackerböden.

1.1. Ökobilanzielle Bewertung der konventionellen P-Düngemittelherstellung

Die Ökobilanz der konventionellen Düngemittelherstellung und -anwendung umfasst unter anderem:

- die Förderung des Phosphatgesteins aus den Minen,
- die Verarbeitung von Phosphatgestein über Rohphosphat zu verschiedenen marktüblichen Düngemitteln und die dazu gehörige Phosphorsäureproduktion und deren Folgeprodukte,
- ggf. eine Kalzinierung von Rohphosphat oder eine Solvent-Extraktion der Phosphorsäure zur Verminderung der Schwermetallgehalte,
- alternative Aufschlussverfahren wie die Nitrophosphat-Route,
- die verschiedenen, mit der Düngemittelanwendung verbundenen Emissionen in die Luft und ins Wasser sowie Schadstoffeinträge in den Boden durch die Produkte,
- relevante Transportwege nach Deutschland bis zu einem fiktiven Großhändler und
- alle relevanten Hintergrundprozesse (z.B. Produktion von Strom, Wärme, Chemikalien und fossilen Brennstoffen) für den Betrieb der Anlagen sowie die Infrastruktur für die Minen und Fabriken.

Als wichtige Ergebnisse der Ökobilanz kann festgehalten werden:

- Der kumulierte Energieaufwand nicht-erneuerbarer Ressourcen für die in Deutschland abgesetzten P-Düngemittel variiert zwischen 12 und 32 MJ/kg P_2O_5 . Für den deutschen P-Dünger mix liegt der Energieaufwand bei etwa 27 MJ/kg P_2O_5 .
- Die im Hinblick auf den deutschen Düngemittelmarkt relevanten Ammoniumphosphate (MAP und insbesondere DAP) weisen einen netto-Energieaufwand von etwa 30 MJ/kg P_2O_5 auf, welcher sich zu über 85 % aus der Phosphorsäure und somit zu über 50 % wiederum aus der Schwefelsäure ergibt. Damit trägt die Art der Gewinnung der verwendeten Schwefelsäure einen entscheidenden Teil zum Energiefußabdruck bei.
- Aus der Analyse der Mehrnährstoffdünger lässt sich hinsichtlich Stickstoff und der beiden Grundnährstoffe Phosphat und Kali folgende Faustformel ableiten: 1 kg N benötigt in etwa so viel Energie wie 2 kg P_2O_5 oder wie 6 kg K_2O .
- Die Wirkung im Hinblick auf den Humantoxizitätspotential-Indikator und die Düngemittelanwendung kann mit über 90 % dem Schwermetall Cadmium zugeordnet werden. Die anderen Schwermetalle sind in dieser Bewertung eher unbedeutend.
- Für eine Kalzinierung bzw. eine Solvent-Extraktion werden im Mittel in etwa 2 bis 3 MJ/kg P_2O_5 benötigt, was zu einer Steigerung des Energieverbrauchs um 10 % bei der P-Düngemittelproduktion führt. Während die Kalzinierung lediglich die Cadmium- und Arsengehalte verringert, überführt die Solvent-Extraktion i.d.R. sämtliche Schwermetalle in einen separaten Abfallstrom.

- Bei der Normalisierung der Ökobilanz zeigen die Wirkungskategorien *Süßwasser-eutrophierungs- und Humantoxizitätspotential* vergleichsweise hohe normalisierte Werte. Diese resultieren aus den Phosphat- und Schwermetallemissionen bei der Düngemittelanwendung.

2. Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasserpfad

Im vergangenen Jahrzehnt wurden viele verschiedene Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasserpfad entwickelt. Jedoch ist die Anzahl der Verfahren, die tatsächlich im Großmaßstab realisiert wurden oder wirtschaftlich eine Chance haben realisiert zu werden, bedeutend geringer. Die Auswahl der Verfahren orientiert sich in diesem Beitrag an (I) Verfahren, die bereits großtechnisch umgesetzt wurden bzw. deren Umsetzung unmittelbar bevorsteht, (II) Verfahren, welche durch die Autoren dieses Beitrages als vielversprechend erachtet wurden bzw. (III) Verfahren, bei denen aufgrund langjährig betriebener Pilotanlagen eine gute Datenlage für die erforderlichen Hochrechnungen vorhanden war.

Da etwa 90 % der Phosphatfracht, bezogen auf den Zulauf zur Kläranlage, in den Klärschlamm *eliminiert* werden, setzen die meisten Rückgewinnungsverfahren nach der Abwasserbehandlung im Roh- oder Faulschlamm bzw. in der Klärschlamm- asche nach einer Monoverbrennung an.

Tabelle 1: In dem Beitrag berücksichtigte Phosphorrückgewinnungsverfahren

Ansatzpunkt	Bezeichnung/ Verfahren	Produkt	Entwicklungsstand	Voraussetzung	Rückgewinnungsrate %
1. a) Fällung im Faulschlamm	ohne Rücklösung, z.B. AirPrex	Struvit	Großtechnik	BIO-P	5 - 15
	Lysogest	Struvit	Großtechnik	BIO-P	5 - 15
	mit Pondus-Hydrolyse im ÜS	Struvit	Großtechnik	BIO-P	5 - 15
1. b) Fällung im Zentrat	ohne Rücklösung, z. B. Pearl, NuReSys, Phospaq	Struvit	Großtechnik	BIO-P	5 - 25
	mit Vorbehandlung des ÜS durch Wasstrip	Struvit	Großtechnik	BIO-P	10 - 40
	mit Haarslev-Hydrolyse und DLD-Konzept	Struvit	Pilot, Großtechnik im Bau	BIO-P	15 - 35
	mit Vorbehandlung des MS durch Wasstrip und FS-Hydrolyse durch Lysotherm	Struvit	Großtechnik	BIO-P	15 - 40
	Stuttgarter Verfahren	Struvit	Pilot	keine	bis zu 50
2. Klärschlamm- asche	EcoPhos H_3PO_4	H_3PO_4	Pilot	Monoverbrennung	> 90
	TetraPhos	H_3PO_4	Pilot, Großtechnik im Bau	Monoverbrennung	> 80
	direkte Nutzung von Klärschlamm- aschen in der konventionellen Düngemittelindustrie	SP/PK	großtechnische Versuche	Monoverbrennung	≈ 100 limitiert möglich
	AshDec	AshDec-Produkt	Pilot	Monoverbrennung	> 90

In diesem Beitrag werden vorwiegend zwei prinzipielle Ansatzpunkte betrachtet:

1. die innerhalb der Kläranlage *integrierte Phosphorrückgewinnung* aus dem Faulschlamm bzw. dem Entwässerungszentrat in Form von Fällungsprodukten z.B. Struvit und
2. die *nachgeschaltete Phosphorrückgewinnung* aus der Klärschlammasche im Anschluss an eine Monoverbrennung.

Bei der integrierten Phosphorrückgewinnung innerhalb der Kläranlage ist zudem nach dem Ort der Fällung zu unterscheiden:

1. a) Fällung im Faulschlamm
1. b) Fällung im Zentrat

Tabelle 1 gibt einen Überblick der in diesem Beitrag bewerteten Phosphorrückgewinnungsverfahren.

2.1. Ökobilanzielle Bewertung der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserpfad und deren Vergleich mit der Herstellung konventioneller P-Düngemittel

Die Ökobilanz der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserpfad umfasst unter anderem:

- die separate Eindickung von Primär- und Überschussschlamm, die Schlammfäulung und die Biogasverwertung in einem Blockheizkraftwerk (BHKW), die Schlamm-entwässerung sowie die Behandlung von Schlammwässern aus der Eindickung und der Entwässerung in der Kläranlage,
- den Transport des entwässerten Klärschlammes zur Verbrennung sowie die Monoverbrennung,
- die Entsorgung der Asche in einer Untertagedeponie,
- alle wesentlichen Hintergrundprozesse in Bezug auf den Betrieb wie den Bedarf von elektrischem Strom, Wärme, Chemikalien, Brennstoffen und anderen Additiven,
- die zusätzliche Infrastruktur durch die Implementierung eines Phosphorrückgewinnungsverfahrens (bestehende Infrastruktur der Klärschlamm-entsorgung wird nicht berücksichtigt),
- Gutschriften für produzierte Güter wie den elektrischen Strom (mittels BHKW oder Verbrennung), ggf. Gutschrift für die genutzte Abwärme, für zurückgewonnene Chemikalien sowie für (Stickstoff-) und Phosphordünger und
- den Transport des zurückgewonnenen Materials (à 200 km mit dem LKW).

Aufgrund der grundsätzlichen anderen Funktion einer Kläranlage im Vergleich zu einem Tagebau und einer Fabrik zur Herstellung von konventionellen Düngemitteln sind das System, die Systemgrenzen und die funktionelle Einheit andere.

Eine Vergleichbarkeit der beiden Bilanzen über unterschiedliche Funktionelle Einheiten ist nicht gegeben. Vielmehr ist der Vergleich zwischen der Herstellung konventioneller P-Düngemittel und der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserpfad in dieser Ökobilanz enthalten, da Gutschriften für die zurückgewonnenen Dünger berücksichtigt wurden.

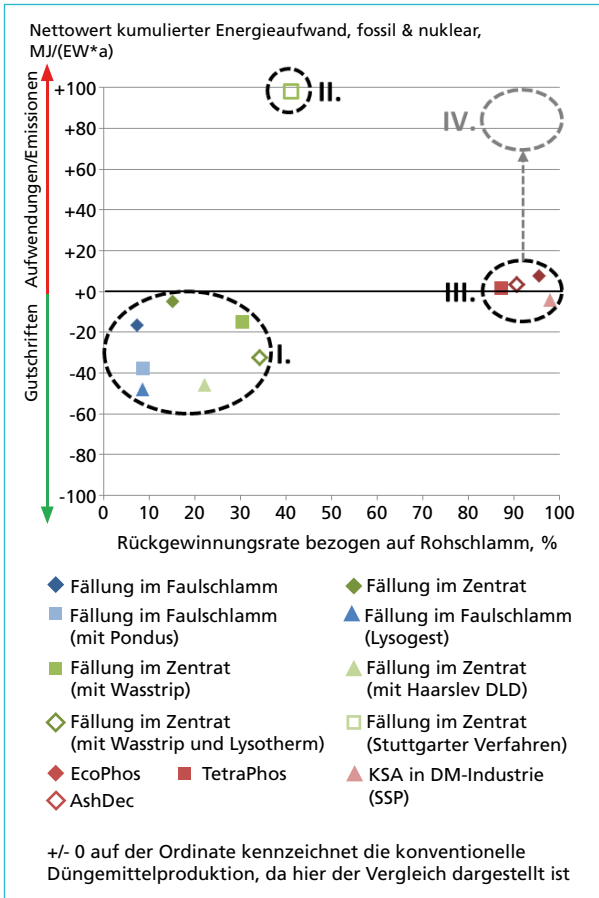


Bild 2:

Nettowert des nicht-erneuerbaren kumulierten Energieaufwandes der P-Rückgewinnungsverfahren im Vergleich mit dem der konventionellen P-Düngemittelproduktion in Abhängigkeit der Rückgewinnungsraten der Verfahren

Bild 2 zeigt den Nettowert des nicht-erneuerbaren kumulierten Energieaufwandes der bewerteten P-Rückgewinnungsverfahren im Vergleich zu den Verfahren zur Herstellung der konventionellen P-Düngemittel (Ordinate bei +/- 0) unter Berücksichtigung der Rückgewinnungsraten der Verfahren. Die bereits großtechnisch umgesetzten Verfahren zur Rückgewinnung von Struvit (Bild 2 I.) mittels Fällung im Faulschlamm oder Zentrat weisen netto-Gutschriften (d.h. eine Verringerung des Energieaufwands gegenüber der konventionellen P-Düngemittelproduktion) auf. Sie sind allerdings auf Kläranlagen mit Bio-P begrenzt und erreichen je nach Ansatz moderate Rückgewinnungsraten zwischen derzeit 5 und 40 %. Sie halten die Vorgaben der Klärschlammverordnung i.d.R. nicht ein. Ausschlaggebend für die Energiebilanz sind verschiedene operative Vorteile, wie beispielsweise die Verbesserung des Entwässerungsergebnisses, die Verringerung der Rückbelastung, die Einsparung von Polymeren zur Entwässerung oder

ein erhöhter Gasertrag bei der Kombination von Verfahren zur P-Rückgewinnung mit zusätzlichen vorgeschalteten Hydrolysen. Das Stuttgarter Verfahren (Bild 2 II.) ist auch für Kläranlagen mit chemischer Phosphorelimination geeignet und erreicht die Vorgaben der Klärschlammverordnung durch die gezielte Rücklösung von Phosphat aus dem Klärschlamm unter Zugabe von Chemikalien. Letztere verursachen jedoch einen entsprechend hohen kumulierten Energieaufwand.

Die Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus der Klärschlammasche (Bild 2 III.) weisen einen gegenüber der konventionellen P-Düngemittelproduktion in etwa neutralen Energieaufwand auf und erzielen durchgehend hohe Rückgewinnungsraten mit 80 % und mehr. Voraussetzung für ein solches Verfahren ist jedoch die Monoverbrennung des Klärschlammes.

Unter Berücksichtigung der Dünge- und der Klärschlammverordnung, aber auch hinsichtlich energiepolitischer Entwicklungen wie dem perspektivischen Ausstieg aus der Braunkohle stellt die Monoverbrennung für viele Kläranlagenbetreiber den einzigen langfristig gesicherten Entsorgungsweg dar. Der entsprechende Umstellungsaufwand im Vergleich zur Mitverbrennung im Braunkohlekraftwerk ist in Bild 2 (IV.) angedeutet. Diese Umstellung ist im Hinblick auf die energetische Verwertung des Klärschlammes aufgrund der geringeren elektrischen Effizienz einer Monoverbrennung im Vergleich zu einem Braunkohlekraftwerk entsprechend hoch. Jedoch ist natürlich auch das gesamte Umweltentlastungspotential durch einen perspektivischen Braunkohleausstieg in diesem Kontext zu sehen.

Wichtige Ergebnisse dieser Ökobilanz und des Vergleichs mit den Verfahren zur Herstellung von konventionellen P-Düngemitteln sind:

- Verfahren mit einer Struvitfällung im Faulschlamm in Kläranlagen mit BIO-P erzielen im großtechnischen Maßstab Rückgewinnungsraten zwischen 5 und 20 % bezogen auf die Gesamtphosphorfracht im Rohschlamm und zeichnen sich i.d.R. durch eine Vielzahl von operativen Vorteilen aus, welche auch die Ergebnisse der Ökobilanz positiv beeinflussen.
- Die Struvitfällung im Zentrat bei Kläranlagen mit BIO-P erzielt im großtechnischen Maßstab höhere Rückgewinnungsraten zwischen 5 und 35 % bezogen auf die Gesamtphosphorfracht. Die operativen Vorteile sind im Gegensatz zur Struvitfällung im Faulschlamm i.d.R. geringer, nichtsdestotrotz weisen die Verfahren ebenfalls ein Umweltentlastungspotential auf.
- Die Rückgewinnungsraten sind stark abhängig von der ortho-Phosphatkonzentration in der Wasserphase des Faulschlammes bzw. im Zentrat, welche durch eine forcierte Rücklösung des in der Biomasse festgelegten Phosphats gesteigert werden kann.
- Wird Phosphor in der Kläranlage unter Zugabe von Fällmitteln chemisch eliminiert, ist dieser in der Feststoffphase des Klärschlammes gebunden. Unter Zugabe von starken Säuren lässt sich Phosphat in die Wasserphase überführen und zurückgewinnen. Bei diesem Verfahren wird jedoch das Verhältnis von Aufwand und Nutzen in Frage gestellt, da die benötigten Chemikalienmengen gegenüber

der konventionellen P-Düngemittelproduktion aus Rohphosphat den Bedarf an vergleichbaren Chemikalien bei weitem übersteigen. Somit ergibt sich für diese Verfahren für viele Wirkungskategorien der Ökobilanz kein Umweltentlastungspotential, sondern viel mehr bis zu 10-fach höhere Aufwendungen im Vergleich zur konventionellen P-Düngemittelproduktion.

- Wird der entwässerte (und vorgetrocknete) Klärschlamm verbrannt, verbleibt das Phosphat in der Asche. In einer Monoverbrennung (keine/kaum Zusätze anderer Brennstoffe) beträgt der Phosphatgehalt rund 20 % P_2O_5 . Mit den nachgeschalteten Phosphatrückgewinnungsverfahren können i.d.R. über 80 % des Phosphats aus der Asche zurückgewonnen werden, wobei die Verfahren weitgehend neutral gegenüber der konventionellen P-Düngemittelindustrie zu bewerten sind.
- Wird der Klärschlamm in einer Mitverbrennung (z.B. in einem Kohlekraftwerk) thermisch verwertet, so wirkt sich das durch die anorganischen Komponenten der Kohle auf einen wesentlich geringeren Phosphatgehalt in der Asche aus. Eine Phosphorrückgewinnung erscheint dann unter Berücksichtigung der heute verfügbaren Technologien unter ökologischen Aspekten weniger vertretbar und zu aufwendig. Auch die *Mitverbrennung* anderer aschereicher und phosphatarmer Materialien (u.a. Industrieschlämme, Stützfeuerung mit Kohle) in *Monoverbrennungsanlagen* senkt den Phosphatgehalt der Asche und macht eine P-Rückgewinnung eher unwirtschaftlich.
- Eine Umstellung von der Mitverbrennung oder der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung zur Monoverbrennung ist hinsichtlich einiger Wirkungskategorien der Ökobilanz mit erheblichen zusätzlichen Aufwendungen sowie Emissionen und bezüglich anderer Wirkungskategorien mit Umweltentlastungen verbunden. Entsprechende Handlungsfelder mit dem Ziel einer Umweltentlastung im Kontext der Klärschlammverwertung sind primär:
 - die Reduktion von thermischen Lachgasemissionen bei der Monoverbrennung und
 - eine deutliche Reduktion des Schwermetallgehalts (u.a. von bisher wenig beachteten Schwermetallen wie Kupfer oder Zink) bei den Rückgewinnungsverfahren für Klärschlammaschen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Rückgewinnungsraten, die Produkte, die energetischen Aufwendungen und das Umweltentlastungspotential je nach Ansatzpunkt, potentiellen operativen Effekten und Nebenprodukten sehr unterschiedlich zu bewerten sind. Unter anderem ist die vorhandene Infrastruktur (z.B. die Art der Phosphorelimination oder das Vorhandensein einer Monoverbrennung) entscheidend für eine umweltfreundliche Phosphorrückgewinnung.

2.2. Kostenschätzung der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserpfad

In der Kostenschätzung werden die bestehenden Marktpreise für das Phosphat in den konventionellen Düngemitteln und für das Phosphat in den Rezyklaten aus den alternativen Produktionsprozessen aus dem Abwasserpfad miteinander verglichen.

Die Ansätze unterscheiden sich im Hinblick auf die jeweiligen Kosten und Ersparnisse, tendenziell können für die *integrierten Phosphorrückgewinnungsverfahren* innerhalb der Kläranlagen folgende Schlussfolgerungen abgeleitet werden:

- Die Rückgewinnung von Struvit in BIO-P-Kläranlagen kann kostendeckend betrieben werden, wenn Kosteneinsparungen aufgrund von operativen Vorteilen wie der Verringerung der zu entsorgenden Klärschlammmenge und den damit einhergehenden geringeren Entsorgungskosten maßgeblich sind.
- Der Kapitaldienst (Investitionskosten) wirkt sich bei kleinen Anlagen mit 100.000 EW aufgrund der *Economy of Scale* prozentual stärker aus (< 80 % der Kosten) als bei großen Anlagen mit 1 Million EW (< 50 % der Kosten).
- Das Stuttgarter Verfahren zeichnet sich durch hohe Chemikalienkosten und wenige operative Vorteile aus. Das Verfahren ist aus heutiger Sicht nicht über Produkterlöse finanzierbar.
- Eine Erhöhung der ortho-Phosphatkonzentration im Schlammwasser führt zu geringeren spezifischen Produktionskosten (EUR/t P_2O_5). Die ortho-Phosphatkonzentration im Schlammwasser ist kläranlagenspezifisch und kann durch eine zusätzliche Hydrolyse mit einer forcierten Rücklösung erhöht werden.
- Der Verkaufspreis von Struvit lässt sich derzeit nicht benennen, da es dafür keinen ausreichend repräsentativen Markt gibt.

Für die nachgeschaltete Rückgewinnung aus der Klärschlammmasche können folgende Schlussfolgerungen zusammengefasst werden:

- Die Verfahren EcoPhos und TetraPhos zeichnen sich durch eine verfahrensinterne Rezirkulation von Chemikalien, valorisierbare Nebenprodukte, Ersparnisse durch eine reduzierte zu entsorgende Aschemenge und ein Hauptprodukt mit einem hohen Marktwert wie der technischen Phosphorsäure aus.
- Das Verfahren AshDec hat vergleichsweise geringe Investitions- und Betriebskosten. Zudem kann es die Aschemenge deutlich reduzieren, so dass Kosten eingespart werden können. Allerdings sind die Produktqualität und mögliche Erlöse unsicher.
- Bei einer Anlage mit einer Kapazität von 30.000 t Asche/a machen die Chemikalien- und Energieverbräuche etwa 50 % der jährlichen Kosten aus. Damit sind diese Kosten ein großer Kostentreiber. Deshalb sind Kreislaufführung und die Nutzung von recycelten Chemikalien und vorhandener Wärme wichtige Schritte in die Richtung der Wirtschaftlichkeit.
- Aufgrund der *Economy of Scale* sind auch bei den Ascheverfahren große Anlagen wirtschaftlicher, da die Kapitalkosten prozentual eine kleinere Rolle spielen. Bei einer Kapazitätsverdopplung von 15.000 auf 30.000 t Asche/a steigen die jährlichen Kosten nur um 60 bis 80 %, während sich die Produktmenge verdoppelt.
- Der Phosphorgehalt in der Asche ist entscheidend für die produktspezifischen Produktionskosten und somit für die Wirtschaftlichkeit der Verfahren. Ist die P-Konzentration in der Asche < 9 % sind alle vorgestellten Verfahren tendenziell unwirtschaftlich.

3. Risikobewertung zur Bewertung von Schadstoffkontaminationen im Hinblick auf die Düngemittelanwendung

Zur Beurteilung der möglichen negativen Wirkungen von Schadstoffeinträgen, welche durch die Düngemittelanwendungen von konventionellen P-Düngern und Rezyklaten in die Ackerböden gelangen, wurde eine probabilistische Risikobewertung im Hinblick auf die potentielle Gefährdung von Bodenorganismen, das Grundwasserökosystem und den Menschen durchgeführt. Untersucht wurde das Risiko, das durch Schwermetalle (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, U und Zn), unpolare organische Schadstoffe, PCDD/F + dl – PCB, PAK sowie durch diverse Pharmazeutika verursacht wird.

Das Risiko wurde durch den Vergleich einer berechneten Schadstoffkonzentration in der Umwelt nach hundert Jahren (PEC) mit einer toxikologischen Wirkungsschwelle (PNEC) als Risikoquotient (RQ) charakterisiert. Wesentliche Ergebnisse sind:

- Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel, Uran, Zink und 17β -Estradiol wurden in der Risikobewertung als kritische Stoffe identifiziert. Für alle weiteren Schadstoffe ist ein inakzeptables Risiko sehr unwahrscheinlich, da sie unterhalb der jeweiligen Wirkungsschwelle liegen.
- Bei den oben erwähnten kritischen Stoffen kommt es zu einem signifikanten Risiko für das Schutzgut Grundwasser, welches als sensibelstes Schutzgut ausgemacht wurde. Das liegt unter anderem daran, dass sich die toxikologische Wirkungsschwelle auf die Grundwasserkonzentration bezieht und mit der Porenwasserkonzentration verglichen wird. Dadurch werden Verdünnungseffekte nicht berücksichtigt. Außerdem wird die Zeit, die das Porenwasser aus dem Oberboden bis zum Eintritt in das Grundwasser benötigt, vernachlässigt.
- Für verhältnismäßig gut abbaubare organische Schadstoffe wie das Hormon 17β -Estradiol führt das zu einer Überschätzung des Risikos für das Schutzgut Grundwasser.
- Die erhöhten Schwermetallfrachten im Porenwasser werden jedoch das Grundwasser langfristig erreichen, da neben dem Boden und dem Sickerwasser keine anderen Senken existieren.
- Die hohen Einträge von Cadmium und Uran (Bild 3) über die Rohphosphate und die konventionellen Dünger tragen zu einer Erhöhung des Risikos bei. Das Risiko durch Cadmium wird bei der Anwendung dieser Dünger deutlich stärker erhöht als durch Uran, obwohl Uran in den beiden P-Produkten mit sehr hohen Gehalten vorhanden ist. Das ist auf die vergleichsweise geringe Exposition (Wasserlöslichkeit) von Uran zurückzuführen, welche ausschlaggebend für den PEC ist. Die Anwendung von Düngern, welche decadmiiert wurden, senkt das Risiko signifikant.
- Klärschlamm und Klärschlammásche führen aufgrund ihrer hohen Zink- und Kupfergehalte (Bild 3) zu einer Erhöhung der Wahrscheinlichkeit der PNEC-Überschreitung für das Schutzgut Grundwasser, obwohl beide Stoffe in geringen Konzentrationen auch als Mikronährstoffe dienen. Jedoch kann bei einer langfristigen intensiven Düngung mit Klärschlammásche auch eine Überschreitung des PNECs für Zink hinsichtlich des Schutzgutes *Bodenorganismen* nicht ausgeschlossen werden.

- Auch Blei und Nickel weisen erhöhte Gehalte in Klärschlamm und Klärschlammaschen auf. Bei Blei ist jedoch die Ausgangsbelastung und bei Nickel die Sorption in Abhängigkeit der Bodeneigenschaften deutlich relevanter als der Eintrag durch die Düngung.
- Der Schadstoffgehalt in Struvit sowie in dem Dünger *technischer Phosphorsäure* ist so gering, dass kein durch die Düngung begründetes signifikantes Risiko auftritt.

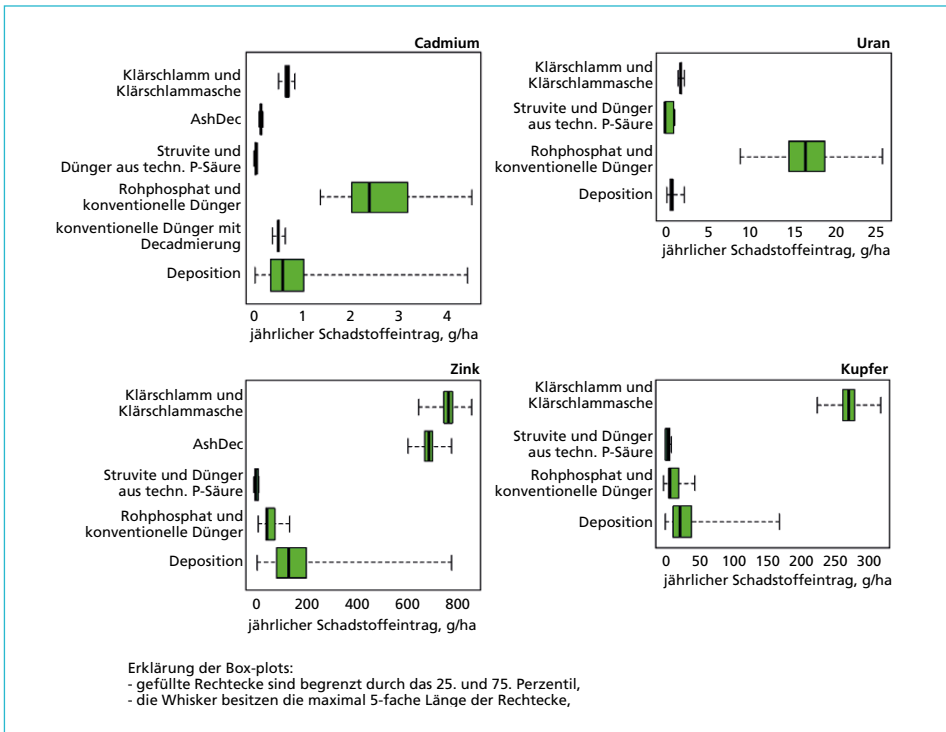


Bild 3: Cadmium-, Uran-, Zink- und Kupfereinträge durch Düngung und Deposition

4. Folgenabschätzung der Klärschlammverordnung

Für die Folgenabschätzung der *flächendeckenden* Implementierung der Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasserpfad wurde eine detaillierte Analyse des Artikels 5 der novellierten Klärschlammverordnung durchgeführt. Als besonders problematisch in diesem Zusammenhang wurde der 20 g P/kg TR-Benchmark bzw. die Abreicherungsquote hinsichtlich des Phosphorgehalts von Klärschlamm um 50 % in Artikel 5 § 3a ausgemacht, welche nicht einer 50 %-igen Rückgewinnungsrate für Phosphor gleichgesetzt werden kann. Bild 4 (A) zeigt einen maßgeblichen Einfluss der Effizienz der Faulung auf den P-Gehalt, welche in der Klärschlammverordnung keine Berücksichtigung findet. Ebenso zeigt Bild 4 (B), dass die Pflicht zur P-Rückgewinnung aus der Asche nicht zwingend auf ein relevantes Kriterium für die Wirtschaftlichkeit zurückgeht.

Es ist denkbar, dass zukünftig in BIO-P-Kläranlagen mit einem Kombinationsverfahren aus einer Fällung, einer forcierten vorgeschalteten P-Rücklösung mittels einer Hydrolyse, die zudem zu einem verstärkten oTR-Abbau in der Faulung führt, 50 % der Phosphorfracht wirtschaftlich zurückgewonnen werden können. Dennoch können die Kriterien der Klärschlammverordnung bzgl. Artikel 5 § 3a nicht eingehalten werden, wenn aufgrund des verstärkten oTR-Abbaus der P-Gehalt nicht unter 20 g P/kg TR bzw. nicht um 50 % gesenkt werden kann. In diesem Fall müsste der Klärschlamm nach der Verbrennung weiterhin einer P-Rückgewinnung aus der Klärschlammasche zugeführt werden, auch wenn eine P-Rückgewinnung aus der Klärschlammasche dann aufgrund der geringen P-Konzentration in der Asche unwirtschaftlich wäre.

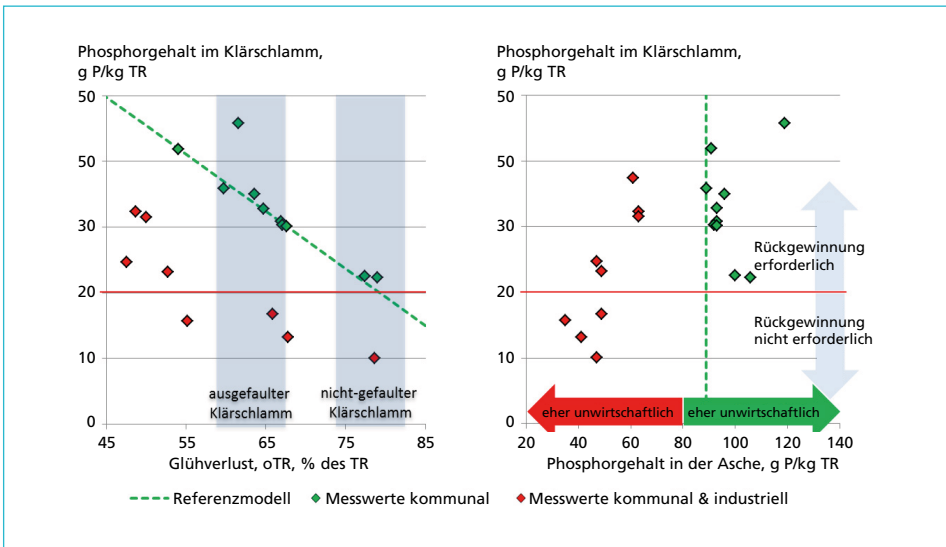


Bild 4: Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem Phosphorgehalt im Klärschlamm und dem Glühverlust sowie den Auswirkungen auf den Phosphorgehalt in der Asche, Messwerte aus [5]

Ausgehend von den Limitierungen der Klärschlammverordnung für eine wirtschaftliche P-Rückgewinnung aus Klärschlamm und den aktuellen Entwicklungen und Planungen der Kläranlagenbetreiber kann davon ausgegangen werden, dass Phosphat zukünftig vorwiegend aus der Klärschlammasche zurückgewonnen wird. Da bei der Rückgewinnung aus der Klärschlammasche *hohe Rückgewinnungsraten* vorgeschrieben werden und realistisch sind, werden signifikante Mengen an Phosphor (voraussichtlich 30.000 bis 40.000 t P/a) ab 2029 zurückgewonnen. Im Hinblick auf den Gesamtmarkt von etwa 120.000 t P/a in Deutschland ist es wünschenswert, dass entsprechend der zurückgewonnenen P-Mengen sich die Importe an Düngemitteln reduzieren, so dass es zu keinem Überangebot kommt. Dies ist jedoch nicht garantiert. Nur wenn die Düngemittelindustrie P-Rezyklate in ihre Produktionsprozesse einspeisen wird, lassen sich die Importmengen reduzieren. Das wiederum erfordert P-Rezyklate in Form von Produkten, welche die Düngemittelindustrie benötigt, was folglich die Auswahl der Verfahren

zur P-Rückgewinnung aus der Klärschlammasche einschränkt. Nischenmärkte (u.a. Struvit, thermische Rezyklate) können sicherlich durch einzelne Kläranlagenbetreiber bzw. Ascheentsorger oder Dritte bedient werden, sind aber zu klein, um die Rezyklate von allen Anlagen abzunehmen.

5. Schlussfolgerungen

Die energetischen Aufwendungen nicht-erneuerbarer Energieressourcen liegen für die konventionelle P-Düngemittelproduktion bei etwa 27 MJ/kg P_2O_5 und das Treibhausgaspotential bei etwa 1,2 kg CO_2 -Eq/kg P_2O_5 . Die Umweltwirkung des Stickstoffanteils in Mehrnährstoffdüngern ist bedeutend höher als die des Phosphatanteils. Hinsichtlich der Phosphatdünger wurden drei prioritäre Handlungsfelder für die Düngemittelindustrie identifiziert:

- Die Phosphatmissionen aus den Düngern bei der Düngemittelanwendung sollten vermindert werden, indem die Suffizienz bzw. Nutzungseffizienz der Dünger gesteigert wird (nahezu 100 % des Phosphats ist pflanzenverfügbar, jedoch sind nur 15 bis 40 % des gedüngten Phosphats aus dem mineralischen Dünger pflanzenwirksam.)
- Die Schwermetallgehalte (insbesondere Cadmiumgehalte) in den Düngern aus sedimentärem Rohphosphat und die korrespondierenden Einträge in die Ackerböden bei der Düngemittelanwendung sind zu reduzieren und eine Reduzierung ist ökologisch zu rechtfertigen und wirtschaftlich zumutbar.
- Der Phosphorgips ist als das Problem der Produktionskette zu sehen, da mengenmäßig mehr Abfall als Produkt bereits bei der Produktion entsteht. Das Gipsmanagement und die Haldennachsorge sind in einigen Staaten problematisch und verursachen lokal begrenzte Umweltschäden insbesondere für das aquatische Ökosystem.

Bezüglich der Rückgewinnung gibt Tabelle 2 einen zusammenfassenden Überblick der Produkte.

Schlussendlich geben die Autoren folgende Empfehlung ab:

- Die Phosphorrückgewinnung ist im Gesamtkontext mit anderen neuen Aufgaben und Herausforderungen der Abwasserwirtschaft zu sehen und nicht isoliert zu betrachten.
- Die Rezyklatverwertung muss in der Debatte über die Verfahren in den Vordergrund gerückt werden, da eine Rückgewinnung nach den Vorgaben der Klärschlammverordnung ohne eine tatsächliche Verwertung von Rezyklaten sinnlos ist.
- Rechtliche Barrieren im Hinblick auf die Rezyklatverwertung sind abzubauen und es sind EU-weite einheitliche (und strenge) Vorgaben für Düngemittel zu schaffen.
- Die Schwermetallgehalte in der Klärschlammasche sind im Zuge einer P-Rückgewinnung deutlich zu reduzieren (tatsächliches Upcycling), so dass von einer Direktverwertung der Klärschlammasche im Ackerbau unter diesen Umständen abgeraten wird.

Tabelle 2: Zusammenfassung der Bewertung und Marktpotentiale von P-Rezyklate

	Fällungsprodukte (Struvit und andere Salze) aus Faulschlamm oder Zentrat*	gängige Zwischenprodukte (H_3PO_4 , $Ca_3(PO_4)_2$) aus Klärschlammmasche	Klärschlammmasche bzw. thermische Rezyklate
ökologische Bewertung	sehr positiv gegenüber der konventionellen P-Düngemittelindustrie aufgrund der operativen Vorteile (derzeitige Limitierung auf BIO-P)	in etwa aufwandsneutral gegenüber der konventionellen P-Düngemittelindustrie (Monoverbrennung erforderlich)	in etwa aufwandsneutral gegenüber der konventionellen P-Düngemittelindustrie (Monoverbrennung erforderlich)
Ausblick und weitere Entwicklungen	Verfahren mit 50 % P-Rückgewinnungsrate in der Entwicklung, großtechnische Umsetzung dieser Ansätze erforderlich	großtechnische Umsetzung steht noch aus	großtechnische Umsetzung steht noch aus
Produktqualität bzgl. Kontaminationen	Schwermetalle und organische Schadstoffe vernachlässigbar	Schwermetalle vernachlässigbar, organische Schadstoffe werden durch die Verbrennung vernichtet	Schwermetalle <i>nicht</i> vernachlässigbar, organische Schadstoffe werden in Verbrennung vernichtet
Marktpotentiale	Nischenmarkt, Kosten können durch operative Vorteile gerechtfertigt werden, Vermarktung kann eine zusätzliche Einnahme garantieren	Hauptmarkt, Einspeisung in konventionelle Produktionsprozesse möglich, Kosten sind über die Produktpreise oder die Abwasserabgabe zu decken	Nischenmarkt, Kosten sind über die Produktpreise oder die Abwasserabgabe zu decken; z.T. unklarer End-of-Waste Status

*ohne Stuttgarter Verfahren

- Die derzeitigen Vorgaben der Klärschlammverordnung sind im Hinblick auf ihre Praxistauglichkeit zu überarbeiten, so dass wirtschaftliche Ansätze in Kombination mit hohen Abbaugraden in der Faulung nicht ausgeschlossen werden.
- Insbesondere bei neu zu bauenden Monoverbrennungsanlagen sind Maßnahmen zur Minderung der Lachgasemissionen durchzusetzen und bei der Planung und dem Bau zu berücksichtigen.
- Eine Beimischungsquote von P-Rezyklaten zu konventionellen P-Düngemitteln oder vergleichbare Maßnahmen sollten durchgesetzt werden, um das P-Recycling auch nachfrageseitig zu stimulieren.
- Das System Dünger-Boden-Pflanze sollte besser verstanden werden, um die P-Suffizienz gezielt in der Praxis zu fördern, P-Verluste in das aquatische System zu vermeiden und damit den P-Kreislauf weiter zu schließen.

6. Literatur

- [1] Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL): Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung – DüMV). Bonn, 2015

- [2] Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL): Verordnung über die Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis beim Düngen (Düngeverordnung – DüV). Bonn, 2017
- [3] EUWID Wasser und Abwasser: Der Pilotbetrieb hat gezeigt, dass das Herauslösen von Phosphaten gut funktioniert, 2017. URL: <https://www.euwid-wasser.de/news/wirtschaft/einzelsicht/Artikel/der-pilotbetrieb-hat-gezeigt-dass-das-herausloesen-von-phosphaten-gut-funktioniert.html>, Zugriff: 14.03.2018
- [4] Hermann, L.; Schipper, W.; Langeveld, K.; Reller, A.: Processing node: what improvements for what product. In: Scholz, R.W.; Roy, A. H.; Brand, F.S.; Hellums, D.T.; Ulrich, A.E. (Eds.): Sustainable phosphorus management: A global transdisciplinary roadmap. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014
- [5] Krüger, O.; Adam, C.: Monitoring von Klärschlammmonoverbrennungsgaschen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Ermittlung ihrer Rohstoffrückgewinnungspotentiale und zur Erstellung von Referenzmaterial für die Überwachungsanalytik, UBA Texte. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 2014
- [6] Sattouf, M.: Identifying the Origin of Rock Phosphates and Phosphorus Fertilisers Using Isotope Ratio Techniques and Heavy Metal Patterns. Braunschweig: Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Fakultät für Lebenswissenschaften, 2007
- [7] Umweltbundesamt (UBA): Novellierung der Düngeverordnung – Kurzstellungnahme der Kommission Landwirtschaft beim Umweltbundesamt UBA Position. Dessau-Roßlau, 2014
- [8] Watson, I.; van Straaten, P.; Katz, P.; Bouw, L.: What mining to what costs and benefits? In: Scholz, R. W.; Roy, A. H.; Brand, F. S.; Hellums, D. T.; Ulrich, A. E. (Eds.): Sustainable phosphorus management: A global transdisciplinary roadmap. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014

Hinweis

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen eines Forschungsvorhabens, welches durch wurde das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU) finanziert und durch das Umweltbundesamt (UBA) begleitet wurde.

Der Abschlussbericht wird in Kürze auf der Website des Umweltbundesamtes zur Verfügung stehen

Ansprechpartner



Fabian Kraus, M. Sc.

Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH
Wissenschaftlicher Mitarbeiter/ Projektleitung und -entwicklung
Prozessinnovation (Wasser und Abwassertechnologie)
Cicerostraße 24
10709 Berlin, Deutschland
+49 30 536 53 842
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

ISBN 978-3-944310-43-5 Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH

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

Verlag: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH • Neuruppin 2018
Redaktion und Lektorat: Dr.-Ing. Olaf Holm, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc.
Erfassung und Layout: Janin Burbott-Seidel, Ginette Teske, Roland Richter, Sarah Pietsch,
Cordula Müller, Gabi Spiegel
Druck: Beltz Grafische Betriebe GmbH, Bad Langensalza

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.