

STATUSPAPIER

Phosphatrückgewinnung

Statuspapier der ProcessNet-Fachgruppe „Rohstoffe“



IMPRESSUM

Autoren:

Prof. Dr. Martin Bertau, TU Bergakademie Freiberg
Dr. Peter Fröhlich, TU Bergakademie Freiberg
Dr. Carsten Gellermann, Fraunhofer ISC – Projektgruppe IWKS
Dr. Alexander Maurer, ICL Performance Products
Dr. Uwe Vohrer, Fraunhofer IGB
Dipl.-Ing. Katja Wendler, DECHEMA e.V.

Die Autoren möchten allen beteiligten Kollegen und Kolleginnen,
die an diesem Papier mitgewirkt haben, recht herzlich danken.

Herausgeber

ProcessNet-Fachgruppe „Rohstoffe“

Verantwortlich im Sinne des Presserechts

DECHEMA e.V.
Dr. Andreas Förster
Theodor-Heuss-Allee 25
60486 Frankfurt am Main

Erschienen im Oktober 2017

ISBN: 978-3-89746-197-0

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Rohstoffsituation	3
2.1	Primäre Vorkommen	3
2.2	„Peak Phosphorus“	5
2.3	Gründe für Phosphatrecycling	5
3	Klassische Düngemittelproduktion und Anwendungen	8
4	Verfügbare Sekundärrohstoffe	10
5	Stand der Technik des Phosphatrecyclings	11
6	Bioverfügbarkeit	13
7	Zulassung von Recyclingsystemen als Düngemittel	14
8	Anforderungen an einen zukunftssicheren, ganzheitlichen Ansatz zur Sicherung der Phosphatrückgewinnung aus sekundären Rohstoffen	15
9	Ausblick	18
10	Handlungsempfehlung	19
	Literatur	20

1 Einleitung

Das Element Phosphor (P) ist für alle Lebewesen und Pflanzen essentiell. In der Natur kommt Phosphor nicht elementar vor, sondern in Form von Phosphaten. Im Knochengewebe und Zahnschmelze beispielsweise bildet anorganisches Phosphat zusammen mit Calcium Hydroxylapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$). Zugleich bilden Phosphate eine der drei Grundbausteine der DNA und sind unverzichtbar für den Energiestoffwechsel der Zellen (in Form von ATP/ADP).

Da Phosphor nicht substituiert werden kann, rückt die Nährstoffzufuhr im Agrarwesen bei gleichzeitiger Verknappung von fruchtbaren Böden mit Blick auf eine stetig wachsende Weltbevölkerung von derzeit ca. 7,5 Mrd. Menschen immer mehr in den Fokus. Diese Situation wird zusätzlich verschärft durch das Bestreben weniger entwickelter Länder nach einer Angleichung der Lebensumstände an das Niveau der Industrienationen. Allein in den „BRIICS-Staaten“ (Brasilien, Russland, Indien, Indonesien, China und Südafrika) leben 40 % der Weltbevölkerung. Ihr Anteil am weltweiten BIP liegt zwar nur bei 22 %, geringfügige Änderungen in der Nachfrage der Bevölkerung nach höherwertigen Nahrungsmitteln schlagen indes massiv auf die Märkte durch. In der Folge hat die globale Phosphatproduktion allein im Zweijahreszeitraum 2014 – 2016 um nicht weniger als 22 % zugenommen.

Demgegenüber steht eine Verknappung an qualitativ hochwertigen Rohphosphaten, da die Belastung an Schwermetallen, darunter auch Radionukliden, bei den primären Phosphorlagerstätten zunimmt. Hinzu kommt die Diskussion um einen für das Jahr 2030 vorausgesagten ‚Peak Phosphorus‘, worunter ein Maximum der Phosphatförderung mit einem anschließenden Rückgang verstanden wird. Auch wenn für dieses Verknappungsszenario die sachliche, lagerstättenkundliche Grundlage fehlt, sorgte das Thema bei Verbrauchern und auf den Märkten für erhebliche Verwirrung.

Infolge des Fehlens heimischer Vorkommen besteht für Deutschland eine 100%ige Importabhängigkeit; gleichzeitig wird Phosphat auch von der EU-Kommission als kritischer Rohstoff eingestuft. Aus diesen Gründen rückt die Sicherung der Rohstoffbasis für Phosphat zunehmend in den Fokus. Auch wenn das Versorgungsrisiko seitens der Deutschen Rohstoffagentur (DERA) als mittel eingestuft wird, bleiben geopolitische Unwägbarkeiten sowie Preisschwankungen durch unerwartete Nachfrageschübe aus Drittstaaten ein ernstzunehmendes Risiko für die heimische Volkswirtschaft, nicht zuletzt, weil ca. 50 % der deutschen Phosphatimporte zur Herstellung von Chemieprodukten dienen.

Vor allem in Deutschland, Österreich und der Schweiz wird daher zunehmend versucht, über ein wirkungsvolles Phosphatrecycling einerseits das Problem der Schwermetallbelastung von Rohphosphaten anzugehen und andererseits die bestehende Versorgungsabhängigkeit zu entschärfen. Als wichtigste einheimische Rohstoffquelle werden in diesem Zusammenhang zuvorderst stets die Schlämme aus Kläranlagen genannt. Sie bilden die mengenmäßig bedeutendste anthropogene Rohstoffquelle für Phosphat (vgl. Kapitel 4).

Das vorliegende Statuspapier der ProcessNet-Fachgruppe „Rohstoffe“ fasst den aktuellen Entwicklungsstand zur Phosphatrückgewinnung zusammen. Es versteht sich als Informationsquelle für die Allgemeinheit und Fachkollegen – gleichzeitig soll es zu einer kritischen Diskussion rund um das Phosphatrecycling und deren bevorstehender Umsetzung in die Praxis anregen.

2 Rohstoffsituation



2.1 Primäre Vorkommen

Phosphate für Düngemittel werden durch den Abbau und die Verarbeitung von Phosphaterzen gewonnen. Je nach Lagerstätte und Ursprung wird zwischen sedimentären und magmatischen Rohphosphaten unterschieden. Der Phosphatgehalt der weitaus häufigeren (etwa 90 % aller Vorkommen) sedimentären Phosphaterze ist im Verhältnis zu dem magmatischer Erze deutlich größer, allerdings weisen sedimentäre Phosphaterze einen höheren Gehalt an Verunreinigungen auf als magmatische Lagerstätten. Phosphate aus marin-sedimentären Lagerstätten kommen vorwiegend im nordafrikanischen Phosphatgürtel (Nordafrika, Naher Osten), in China und in den USA (Phosphoria Formation sowie Florida) vor.

Die Bildung der sedimentären Phosphatlagerstätten ist auf chemische Ausfällungen von Phosphatsalzen und von Begleitmineralien zurückzuführen. Seitens der Erzmineralisation sind im Wesentlichen nur die Phosphatminerale Francolite, Apatit und untergeordnet auch Phosphorit von Bedeutung. Rezente Vorkommen wie Guano oder das in der Stahlindustrie als Nebenprodukt anfallende Thomas-

mehl sind technisch nicht mehr von Bedeutung. Als abbaubar gelten Phosphaterzlagerstätten ab einem Roherz-Gehalt von mehr 5 % P_2O_5 . Zwar steht Phosphor mit einer durchschnittlichen Konzentration von $\sim 1.120 \text{ mg/kg}$ an 11. Stelle der Elementhäufigkeit in der Erdkruste, dennoch sind die wirtschaftlich abbaubaren Phosphatvorkommen zu über 90 % auf nur fünf Staaten konzentriert: Marokko, China, USA, Algerien, Jordanien, Russland und Südafrika (Abb. 1, Abb. 2).

Im Jahr 2016 wurden weltweit 261 Mio. t Rohphosphat gefördert und ca. 54 Mio. t P_2O_5 Phosphatdünger produziert (USGS 2017). Im Zuge des ungebremsten Wachstums der Weltbevölkerung sowie als Folge des gesteigerten Wohlstandsbestrebens der Schwellenländer ist gegenüber dem Stand von 2013 (208 Mio. t Rohphosphat) von einer Verdoppelung der Nachfrage nach Phosphat bis zum Jahr 2050 auszugehen.

Die statische Reichweite der Phosphatreserven, d.h. der Vorkommen, die nach dem heutigen Stand der Technik wirtschaftlich abbaubar sind, wird mit ~ 300 Jahren angegeben. Selbst bei einer Nachfrageverdoppelung wird die

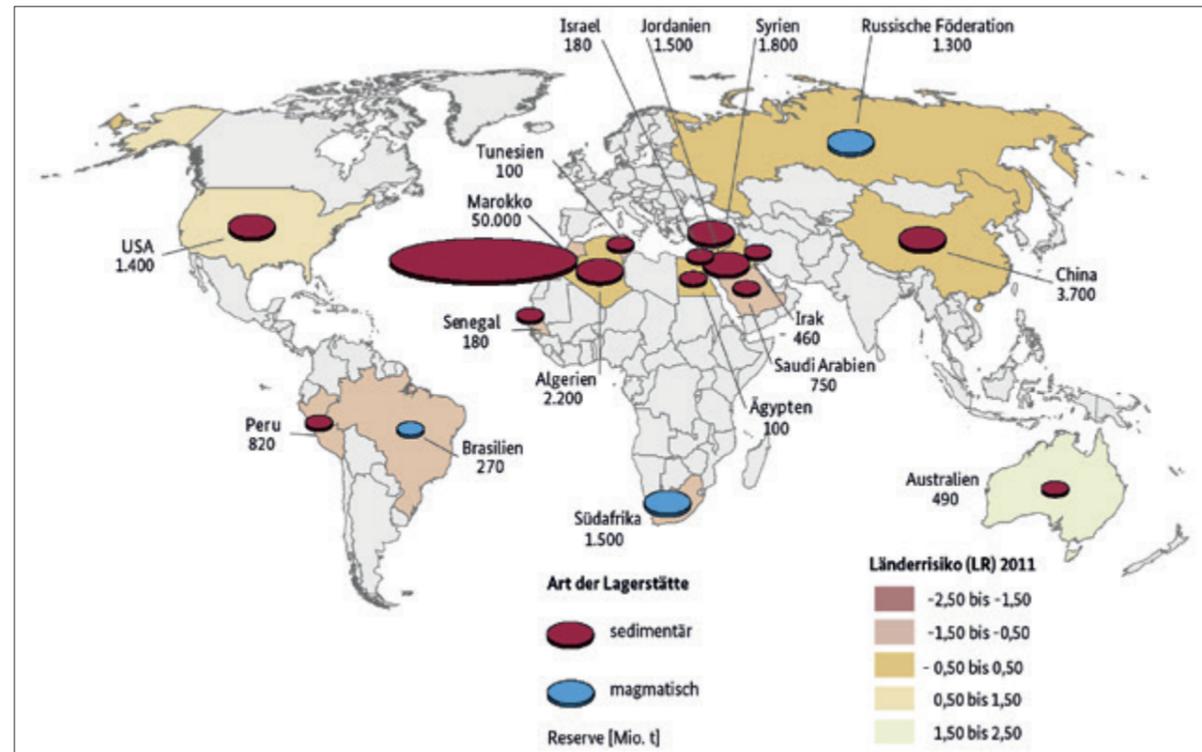


Abb. 1: Karte der Phosphatreserven (Vorkommen > 100 Mio. t) nach Art der Lagerstätte und Länderrisiko¹ (LR): -2,5 = hohes LR bis 2,5 = niedriges LR (Quelle: BGR)

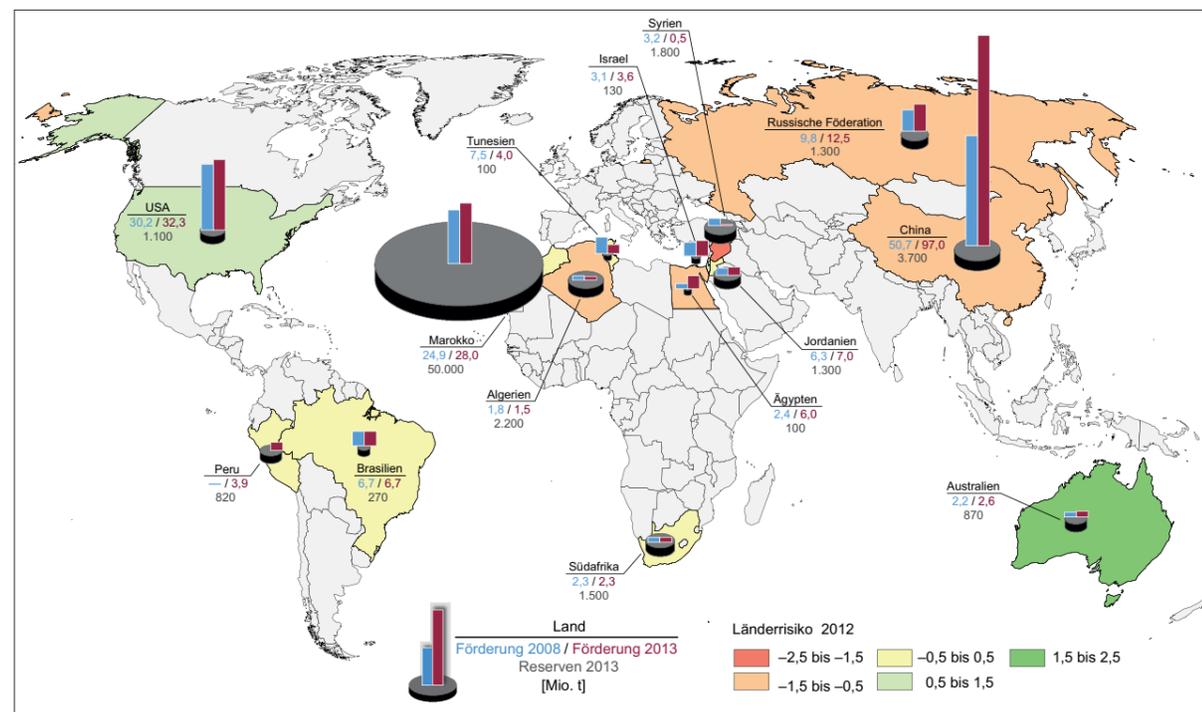


Abb. 2: Übersicht über die Förderländer und Fördermengen von Rohphosphat incl. Länderrisiko (LR): -2,5 = hohes LR bis 2,5 = niedriges LR (Quelle: BGR)

¹ Länderrisiko: Risiko eines Verlustes bei einer Auslandsinvestition, einem Auslandskredit oder einem Exportverkauf aufgrund der wirtschaftlichen und politischen Bedingungen im Empfängerland.

grundsätzliche Verfügbarkeit von düngemittelfähigem Phosphat als unkritisch angesehen, zumal die statische Reichweite der bekannten Ressourcen, d.h. der Vorkommen, die zwar nachweislich vorhanden sind, aber gegenwärtig noch nicht wirtschaftlich gefördert werden können, mit ~1.000 Jahren angegeben wird. Tatsächlich bereitet weniger die Phosphatverfügbarkeit an sich, sondern die Qualität der Vorkommen Sorgen (Kapitel 2.3).

Neben Schwermetallen (siehe Kap. 2.3) kommen auch Spurenstoffe wie Seltenerdelemente in Phosphaterzen vor. Diese sind in Anteilen von 0,011 – 0,155 Gew.-% enthalten. Die Gewinnung solcher Metalle ist grundsätzlich zwar denkbar, jedoch bei den derzeitigen Marktpreisen unrentabel.

2.2 'Peak Phosphorus'

Im März 2008 explodierte der Phosphatpreis von damals knapp 50 USD/t P₂O₅ auf fast 430 USD/t P₂O₅. In Analogie zum damals heftig diskutierten 'Peak Oil' formulierten Cordell et al. (2009) im Folgejahr einen 'Peak Phosphorus', dessen Eintreten die Autoren für das Jahr 2030 prognostizierten. Von der Presse und auch in wissenschaftlichen Publikationen wurde der Begriff aufgenommen und ohne die nötige kritische Hinzuziehung geowissenschaftlich-lagerstättenkundlichen Sachverstands verbreitet. Der nur kurz andauernde Preissprung von 2008 lässt sich mit den Geschehnissen der Finanzkrise und dem damit assoziierten Spekulationsverhalten vor allem im Rohölsektor zwanglos korrelieren. Entsprechend der o.g. statischen Reichweite der Phosphatreserven von ca. 300 Jahren gibt es daher für einen 'Peak Phosphorus' ebenso wenig eine Begründung, wie für sein prognostiziertes Eintreten im Jahr 2030.

2.3 Gründe für Phosphatrecycling

Grundsätzlich gilt, dass das P-Recycling kein Selbstzweck sein kann, und angesichts der bereits genannten statischen Reichweite erschließt sich dessen Notwendigkeit nicht zwanglos. Dennoch gibt es gewichtige Gründe dafür, dass ein Phosphatrecycling aus Sekundärrohstoffen vom Gesetzgeber angestrebt wird:

I) Zunehmende Schwermetallgehalte im Dünger

Die Verunreinigung von Rohphosphat mit Uran (U) und Cadmium (Cd) nimmt in Abhängigkeit von der Lagerstätte

seit Jahren zu. Das enthaltene Uran (je nach Herkunft zwischen 0,001 – 0,02 Gew.-% U₃O₈ in marin-sedimentären Phosphaterzen) könnte perspektivisch als Nebenprodukt mit bekannten Separationsmethoden gewonnen werden. Da die deutsche Düngemittelverordnung für Uran keinen Grenzwert vorsieht, steigen die Belastung der mineralischen P-Düngemittel und demzufolge auch der Schwermetalleintrag in landwirtschaftlich genutzte Böden und Grundwasserleiter. Gemäß der Düngemittelverordnung ist für Cadmium ein Grenzwert von 1,5 mg/kg TM Dünger bzw. (ab einem P₂O₅-Gehalt im Düngemittel von 5%) 50 mg/kg P₂O₅ vorgesehen. Die Phosphatindustrie unternimmt derzeit unter dem Stichwort „Decadmierung“ erhebliche Anstrengungen, düngemittelverordnungskonforme Dünger herzustellen und steht damit im Einklang zu den Bestrebungen auf EU-Ebene. Eine wirtschaftliche Entfernung von Cadmium ist gegenwärtig nicht gegeben, da derartig große Mengen von diesem Metall am Markt nicht benötigt werden.

II) Sicherung der Rohstoffbasis

Das Versorgungsrisiko für Phosphat wird von der Deutschen Rohstoffagentur (DERA) als 'mittel' eingestuft (vgl. Abb. 2), und es ist von keiner unmittelbaren Gefährdung der Versorgungslage auszugehen. Dennoch reduziert ein Phosphatrecycling sowohl

- » Abhängigkeiten von Lieferländern, als auch
- » Einflüsse von geopolitischen Unsicherheiten.

Verstärkt wird dieses Versorgungsrisiko von der fehlenden Substitutionsmöglichkeit des Phosphats in der Landwirtschaft und der bereits genannten gänzlichen Importabhängigkeit aufgrund fehlender heimischer Phosphatlagerstätten. Diese Abhängigkeitssituation muss genauso ernstgenommen werden wie die Gefahren, die von Änderungen der geopolitischen Lage ausgehen. Da 90 % der Phosphorsäureproduktion in den Düngemittelbereich gehen, werden sich Änderungen der Versorgungslage wie auch Preisschwankungen auf die Versorgung der Bevölkerung mit Grundnahrungsmitteln auswirken. Die daraus resultierenden sozioökonomischen Konsequenzen werden somit überwiegend die weniger wohlhabenden Teile der Bevölkerung treffen.

III) Vorsorgender Umweltschutz

Etwa 1 Mio. t Klärschlammasche (KSA) werden in Deutschland jedes Jahr einer Deponierung zugeführt. Die Kosten für den Verbraucher sind derzeit allerdings gering; bei De-

poniekosten von ca. 30 – 80 €/t KSA summieren sich die Kosten zu 30 – 80 Mio. €. Bei rund 80 Mio. Einwohnern entspricht dies einer Belastung von ca. 1 €/a für jeden Bürger. Auch wenn die Deponierung von Klärschlamm die sicherlich bequemste Weg ist, sind jedoch in den Klärschlammaschen hinreichend nutzbare Wertstoffe enthalten, die mit der Deponierung verloren gehen. Neben der Schonung von Deponieraum ergibt sich für das Phosphatrecycling ein weiterer Vorteil dadurch, dass Phosphat in einer dosierbaren Form wieder dem Wertstoffkreislauf zugeführt wird. Voraussetzung ist aber, dass die auf Phosphatrecyclaten basierenden Düngemittel auch bioverfügbar sind.

IV) Gesetzliche Regelungen in Deutschland

Über die Klärschlammverordnung (AbfKlärV) wurde durch den Gesetzgeber mit Beginn des Jahres 2015 eine Übergangsfrist eingeleitet, ab deren Ende im Jahr 2029 Phosphat aus Klärschlämmen oder Klärschlammaschen zurückzugewinnen ist. Ausgangssituation war die Vorgabe der Bundesregierung im Koalitionsvertrag von 2013 zum Ausstieg aus der landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlämmen zu Düngezwecken aufgrund der steigenden Belastung mit persistenten organischen Verbindungen. Die Abb. 3 gibt eine Übersicht zur Klärschlammverordnung, nach der für Kläranlagen mit >100.000 Einwohnergleichwerten ab einem Phosphorgehalt von >20 g/kg Trockensubstanz (TS) eine Rückge-

winnungspflicht besteht. Grundsätzlich müssen aus Klärschlämmen mindestens 50 % zurückgewonnen werden oder der P-Gehalt unter den Schwellenwert von 20 g/kg TS gebracht werden. Für Klärschlammasche sind hingegen mindestens 80 % des Phosphors zurückzugewinnen (Abb. 3). Eine Einführung von Grenzwerten für Uran und weitere Schwermetalle ist in Diskussion.

Aufgrund der unterschiedlichen abwassertechnischen Anforderungen und örtlichen Betriebsparametern jeder einzelnen Kläranlage wird es letztlich kein Verfahren für alle geben, so dass Kläranlagenbetreiber und Abwasserzweckverbände für die Implementierung einer geeigneten Phosphorrückgewinnungstechnologie im ersten Schritt auf Beratung durch sachkundige Firmen und staatliche Informationsstellen angewiesen sind. Besonders vor dem Hintergrund, dass von jedem Klärschlammherzeuger bis zum 31.12.2023 ein Konzept zur Umsetzung der Rückgewinnungsverpflichtung gegenüber der zuständigen Behörde vorliegen muss, sind im Vorfeld in einem ersten Schritt Langzeituntersuchungen hinsichtlich der jahreszeitlichen Schwankungen des Phosphorgehaltes als auch der Klärschlammzusammensetzung im Allgemeinen notwendig. Auf Basis der hierdurch dokumentierten Spanne für die Eingangsqualitäten sind im zweiten Schritt in Labor- und Technikumsversuchen Anpassungen der vorgesehenen Rückgewinnungstechnologie auszuarbeiten. Dieser Schritt ist essentiell, da auch bei Implementierung von technologischen Neuerungen die hoheitliche

Aufgabe der Abwasserreinigung unter Einhaltung der Ablaufgrenzwerte weiterhin sicher erfüllt werden muss. Darauf aufbauend werden Versuche in Demonstrations- und Pilotanlagen notwendig sein, um die Praxistauglichkeit über einen definierten Zeitraum zu beweisen. Andererseits muss die Einhaltung des gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwertes für Phosphor im Klärschlamm oder der Klärschlammasche eingehalten werden. Der finale Schritt ist schlussendlich die Implementierung der Technologie als Pilotanlage im Neben- oder Hauptstrom einer Kläranlage bzw. einer Verbrennungsanlage. Nur dann wird sich zeigen, wie stabil und entsorgungssicher die Technologie funktioniert.

Allerdings sind sich viele Kläranlagenbetreiber und Klärschlammverbrenner der bevorstehenden Regularien nicht bewusst oder hoffen auf lange Übergangsregelungen und Ausnahmegenehmigungen. Das ist insofern nachvollziehbar, als das eigentliche Interesse der Betreiber in der Erfüllung ihres Entsorgungsauftrages für das kommunale Abwasser und der Bereitstellung von gereinigtem Wasser besteht. Die zusätzlich hinzukommende Belastung ist mit den derzeitigen personellen und finanziellen Strukturen sicherlich nur schwer umsetzbar. Hier muss der Gesetzgeber eindeutige Vorgaben und Voraussetzungen schaffen, damit die langfristige Entsorgung weiterhin gewährleistet wird und die gesetzlichen Forderungen dennoch erfüllt werden. Es ist notwendig, den Phosphorrecycler und perspektivisch auch den Recycler der Nährstoffe P, N und K in den Austausch und die Zusammenarbeit zwischen Abwasseraufbereiter, Klärschlamm Entsorger und Klärschlammverbrenner einzubinden

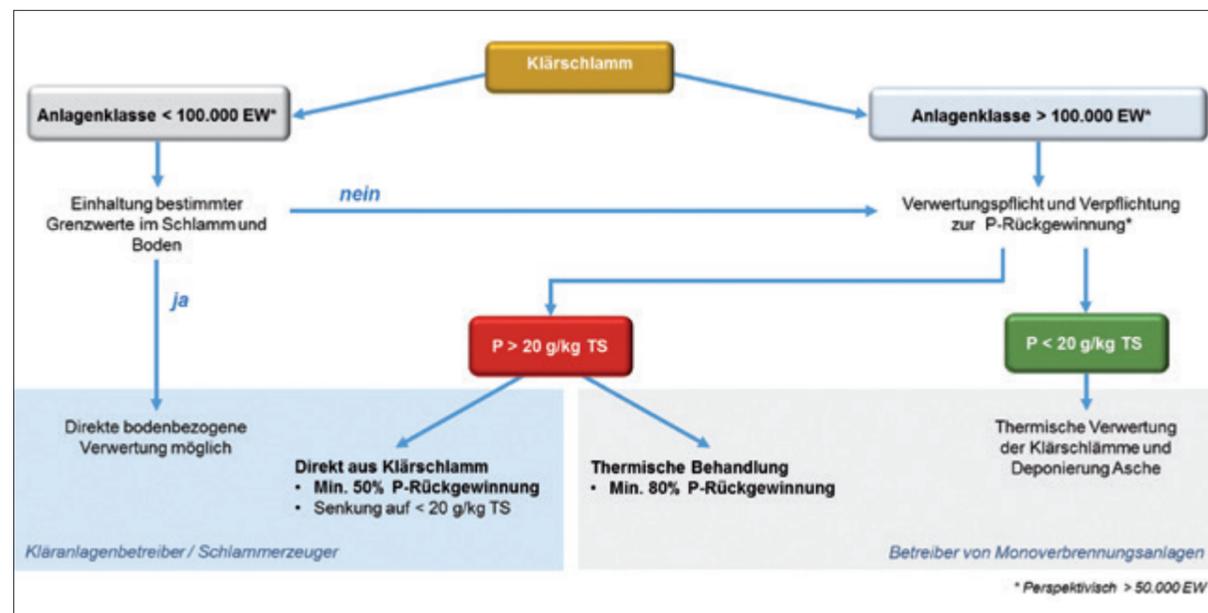


Abb. 3: Novellierung der AbfKlärV zum Ausstieg aus der bodenbezogenen Klärschlammverwertung und Phosphorrückgewinnungsverpflichtung. (Quelle: TU Bergakademie Freiberg)

3 Klassische Düngemittelproduktion und Anwendungen



Üblicherweise wird das Rohphosphat zu Düngemitteln verarbeitet, was etwa 85 % der gesamten Fördermenge entspricht. Diese Phosphatdüngemittel sind notwendig, um die Pflanze mit Phosphor zu versorgen und damit das Wachstum anzuregen. Aufgrund der intensiven Landwirtschaft sind viele Böden unterversorgt und bedürfen der Anreicherung mit Stickstoff, Phosphor und Kalium (N-P-K). Rohphosphate werden daher entweder mit Schwefelsäure direkt zu Phosphatdüngern oder zu sog. Grüner Phosphorsäure (übliche Bezeichnung: *merchant grade acid*, kurz MGA) verarbeitet. Die MGA wird ebenfalls im Wesentlichen zu Phosphatdüngern weiterverarbeitet, während ein kleinerer Teil zu lebensmittelreiner Phosphorsäure, sog. *wet processed acid* (WPA) gereinigt wird. Sie wird zu großen Teilen der Nahrungskette zugeführt, und ihre Derivate/Salze finden sich in vielen Produkten des täglichen Lebens wieder.

Eine weitere Variante ist der Aufschluss des Rohphosphats mit Koks und Quarz im Lichtbogen, was zu elemen-

tarem Phosphor führt, der seinerseits entweder wieder zu Phosphorsäure verbrannt oder zu anderen Phosphor-Derivaten umgesetzt werden kann. Dieses Verfahren findet man heute vor allem in China und Asien.

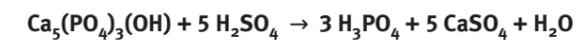
Der Verbrauch an Phosphatdüngemitteln belief sich 2014 auf etwa 43 Mio. t P_2O_5 , wobei allein die vier Länder China, Indien, USA und Brasilien etwa $\frac{2}{3}$ des gesamten Verbrauchs repräsentieren (Abb. 1). Wiederum etwa $\frac{2}{3}$ des Verbrauchs entfallen auf Mono/Di-Ammoniumphosphat-Dünger (MAP² und DAP), die durch Neutralisation der MGA mit Ammoniak gewonnen werden; weitere etwa 20 % des Verbrauchs repräsentieren Single/Triple-Superphosphat-Dünger, die direkt aus Rohphosphat durch Umsetzung mit Schwefelsäure bzw. Phosphorsäure gewonnen werden.

China ist mit knapp der Hälfte der weltweit erzeugten Menge der weltgrößte Produzent von Düngemitteln. Der größere Teil wird im Land verbraucht, was auch erklärt, dass die chinesische Regierung versucht, die Exporte

von Phosphatdüngemitteln zu kontrollieren und durch Exportsteuern zu limitieren. Priorität hat die Ernährung der eigenen Bevölkerung. Dennoch exportiert China auch wesentliche Mengen nach Asien, Australien sowie Nord- und Südamerika.

Weitere große Düngemittelproduzenten sind die USA sowie Marokko. Marokko ist auch der größte Exporteur von Phosphaten und Phosphorsäure und Indien, das nicht genügend Phosphatlagerstätten besitzt, ist der größte Importeur, um seine Bevölkerung ernähren zu können. Auch Europa ist ein Nettoimporteur von Phosphaten und Phosphorsäure, da es nicht über ausreichende eigene Ressourcen verfügt. Afrika, das heute noch vergleichsweise wenig Phosphatdünger verbraucht, wird in Zukunft wegen seines Bevölkerungswachstums eine immer größere Rolle als Verbraucher spielen.

Beim Aufschluss von Rohphosphat mittels Schwefelsäure entsteht gemäß der folgenden Gleichung Gips als Nebenprodukt:



Gips liegt je nach Aufschlussverfahren als Hydrat oder Hemihydrat vor. Da er nicht nur mit Phosphat/Phosphorsäure, sondern auch mit Verunreinigungen aus dem verwendeten Rohphosphat kontaminiert ist, ist seine Verwendung stark eingeschränkt. Ein Teil wird zu Gipskartonplatten verarbeitet und kommt im Innenausbau zur Anwendung. Die überwiegende Menge muss jedoch deponiert werden, was auch erklärt, dass vergleichsweise kleine Mengen MGA in Europa produziert werden. Europäische Produzenten befinden sich vor allem in Belgien, Finnland und Russland.

Übliche Einsatzmengen für Mineraldünger liegen bei etwa 20 – 350 kg/ha Boden und richten sich nach Beschaffenheit des Bodens, Pflanzenart und Anzahl der Ernten pro Jahr.

Neben den mineralischen Düngern werden nach wie vor auch substantielle Mengen an organischen Düngern aus der Tierhaltung wie Mist und Gülle ausgebracht. Diese decken einen wesentlichen Teil der Bodendüngung ab, werden aber durch mineralische Dünger, insbesondere bei Kulturpflanzen, ergänzt.

² MAP – Monoammoniumphosphat. An dieser Stelle nicht zu verwechseln mit Magnesiumammonium-phosphat, das ebenfalls als MAP abgekürzt wird. Letzteres spielt v.a. im Phosphatrecycling eine Rolle

4 Verfügbare Sekundärrohstoffe

Die Bundesregierung auf nationaler Ebene sowie die Europäische Kommission auf EU-Ebene sind bestrebt, Phosphate, die insbesondere durch die Nahrungskette ins Abwasser gelangen und in Klärwerken chemisch oder biologisch im Klärschlamm ausgefällt werden (siehe Kap. 5), verpflichtend zurückzugewinnen. Bisher werden Phosphate durch die bodenbezogene Verwertung von Klärschlamm oder Klärschlammmasche im Rahmen der Vorgaben durch die Klärschlammverordnung und die Düngemittelverordnung dem Stoffkreislauf zurückgeführt. Diese Verwertungsmöglichkeit soll künftig auf Grund der mitunter erheblichen Schadstoffbelastung (z.B. mit Schwermetallen und organischen Kontaminanten) sowie im Zuge einer Hygienisierung (u.a. mit dem Ziel einer Eliminierung resistenter Mikroorganismen) EU-weit stark eingeschränkt werden. Die Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlämmen oder Klärschlammaschen gewinnt damit an Bedeutung. Die Abb. 4 zeigt das Substitutionspotential mineralischer Phosphatdünger durch Einsatz von Phosphat aus Abwasser und tierischen Nebenprodukten. Theoretisch können damit bis zu 60 % der Düngemittelimporte substituiert werden.

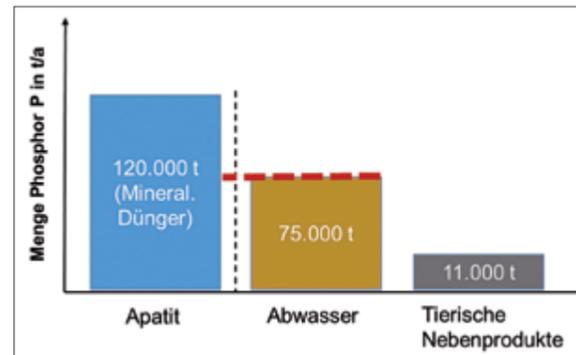


Abb. 4: Substitutionspotential von P-haltigen Mineraldünger durch Phosphorrückgewinnung aus Abwasser oder tierischen Nebenprodukten (Quelle: TU Bergakademie Freiberg)

Für die landwirtschaftliche Produktion von Pflanzen und Tieren hat der Einsatz phosphathaltiger Abfallströme in Form von Gülle oder tierischen Nebenprodukten für Düngezwecke eine lange Tradition. Alle enthalten große Mengen an organisch gebundenem Phosphor, der z.B. mit Hilfe von Mikroorganismen in anorganische Phosphate umgewandelt und so bioverfügbar wird. Klärschlämme und Verbrennungaschen enthalten hohe Anteile an anorganisch gebundenem Phosphor und wurden ebenfalls auf landwirtschaftlich genutzte Flächen ausgebracht, obwohl

im Fall der Klärschlammaschen die Bioverfügbarkeit der darin enthaltenen Phosphate als kritisch eingestuft werden muss. Der Grund dafür ist, dass während der Verbrennung von Klärschlamm schwerlösliche Mineralphasen gebildet werden.

Unkontrolliert in die Umwelt eingebrachter Phosphor kann in langsam fließenden Gewässern zu einer Eutrophierung führen sowie an Land durch die unterschiedlichen Mechanismen der P-Aufnahme der Pflanzen zu einem Artenrückgang beitragen. Seit der Düngemittelverordnung (DüMV) von 2007 wurde daher der zulässige Bilanzüberschuss auch für den Nährstoff Phosphor begrenzt.

Auch Kontaminationen des Klärschlammes mit hormonell wirksamen Chemikalien (EDC) wie perfluorierten Organika (PFC) sowie Arzneimittelrückständen und nicht zuletzt mit resistenten Krankheitserregern sprechen gegen eine direkte Verwendung von Klärschlämmen in der Landwirtschaft.

Die verfügbaren Sekundärrohstoffquellen für Phosphor müssen ganzheitlich und im Kontext der anzupassenden Recyclingverfahren betrachtet werden. Dazu gehört die Menge und Art des im Sekundärrohstoff enthaltenen Phosphors sowie die Menge, Art und Qualität des nach dem Recyclingverfahren erhaltenen Phosphats. Zu den Sekundärrohstoffquellen gehören u.a.

- » Klärschlamm
- » Klärschlammaschen
- » Gärreste z.B. aus Biogasanlagen
- » Tierische Nebenprodukte (Bezeichnung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1069/2009)
 - Knochen
 - Rindergülle
 - Schweinegülle
 - Jauche
 - Geflügel- und sonstige Gülle
 - Geflügeltrockenkot
- » Pflanzen-/Holzaschen

Zur Aufarbeitung der Sekundärrohstoffe werden im Wesentlichen thermische, chemische oder elektrochemische Verfahren eingesetzt, die je nach Ausgangsstoff und zu erhaltenden Produkten unterschiedliche technische Ausführungsformen haben.

5 Stand der Technik des Phosphatrecyclings



Ein Großteil des in die Nahrungskette eingespeisten Phosphats liegt als Phytat ($C_6H_{18}O_{24}P_6$) vor, aus dem es in Ermangelung des Enzyms Phytase vom menschlichen Organismus nicht abgespalten werden kann. In der Konsequenz wird das Phytat unverändert wieder in das Abwasser ausgeschieden. In der Kläranlage trifft Phytat auf bakterielle Phytaseaktivität, durch die das Phosphat freigesetzt wird und einen ernstzunehmenden Faktor der Gewässereutrophierung darstellt, wenn es nicht im Zuge der Abwasserbehandlung eliminiert wird. Dies erfolgt typischerweise im Anschluss an die biologische Stufe des Klärprozesses, indem das Phosphat in einer chemischen Stufe durch Zugabe von Phosphatbindern eliminiert wird. Sofern keine biologische Phosphoreliminierung (Bio-P) zur Verfügung steht, werden Phosphate typischerweise durch Einsatz von Eisen- und Aluminiumsalzen gefällt, auch kommen Calciumsalze wie Kalk zum Einsatz. Die im Abwasser enthaltenen Phosphate fallen in Form von Eisen- ($FePO_4$) oder Aluminiumphosphat ($AlPO_4$) bzw. Calciumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$) aus und gelangen in den Klärschlamm, während die Anionen des Fällungsmittels im Wasser verbleiben. Deshalb stellt Klärschlamm (KS) eine interessante sekundäre Phosphatrohstoffquelle dar.

Da Phosphat in Form der genannten Salze faktisch wasserunlöslich vorliegt, ist eine Bioverfügbarkeit für Düngezwecke nicht gegeben.

In Tab. 1 sind die unterschiedlichen Verfahren zum P-Recycling aus Schlammwasser, Klärschlamm und Klärschlammmasche aufgelistet. Gegenwärtig existieren ca. 70 Verfahren, insbesondere für die Verwertung/P-Rückgewinnung aus Rückständen der Abwasseraufbereitung. Die Verfahren haben alle einen unterschiedlichen Entwicklungsstand, in einigen Fällen wurden Betrieb bzw. Weiterentwicklung bereits wieder eingestellt oder es wurde die Skalierung in den Demonstrations- und Pilotmaßstab nicht erreicht.

Alle Rückgewinnungsverfahren produzieren ein phosphathaltiges Produkt, entweder ein Düngerderivat, Phosphorsäure oder andere P-haltige Produkte. Für jeden der Stoffe ist ein Absatzmarkt zwingend notwendig, um die Reintegration des Sekundärphosphats in den Wertstoffkreislauf sicherzustellen. Das sollte bei Düngemitteln und Phosphorsäure grundsätzlich kein Problem darstellen, jedoch bestehen etablierte Märkte mit existierenden Marktinter-

Tab. 1: Gesamtübersicht der P-Recyclingverfahren im Bereich kommunaler Kläranlagen

Flüssige Phase	Klär-/Faulschlamm		Klärschlammmasche	
	Nasschemisch	Nasschemisch	Nasschemisch	Thermochemisch
Kristallisation	Hydrothermisch	EUPHORE	BioCon	AshDec
ANPHOS	Aqua-Reci	LysoPhos	Eberhard-Verfahren	CleanMAP
Crytalactor	AVA-CO ₂	Mephrec	Ecophos	Kubotu
CSIR	CAMBI	KREPRO	EDASK	ReAlPhos
Ebara	Phoxnan	Pyreg	INOCRE P-bac (<i>Bioleaching</i>)	Recophos AT
Ecobalans	(Loprox)		LeachPhos	Thermphos
Heatphos	TerraNova Ultra		Pasch	
Kurita			RecoPhos D	Andere
Naskeo	Säureaufschluss		ReNiPhos	EPHOS (<i>Elektrokinese</i>)
Nishihara	ExtraPhos		Sephos	sePura (<i>unbehandelt</i>)
NuReSys	KEMICOND		Sesal-Phos	
Nutritec	Seaborne		TetraPhos	
Ostara PEARL	Stuttgarter Verfahren		PARFORCE	
Ionentausch	Kristallisation			
PHOSIEDI	AirPex			
REM NUT	FIX Phos			
PHORWater	LysoPhos			
Phosnix	PECO			
PHOSPHAQ				
PhosphoGreen				
PhoStrip				
PRISA				
P-RoC				
REPHOS				
Struvia				
Sydney				
Treviso				
Kombinations/ Sonderverfahren				
ePhos				
SuPaPhos				
RecyPhos				

essen. Somit werden marktwirtschaftliche Mechanismen, wie Angebot und Nachfrage, den Absatzpreis der Produkte aus Sekundärphosphat nur zum Teil bestimmen. Und allein die Tatsache, dass phosphorhaltige Produkte aus Sekundärrohstoffen hergestellt werden, rechtfertigt keinen höheren Verkaufspreis. Sicherlich wird es Märkte, wie beispielsweise den Ökolandbau geben, in den Düngemittel

aus Basis von recyceltem Phosphor zu einem höheren Preis als dem aktuellen Marktpreis abgesetzt werden können. Aber für den überwiegenden Teil der Recyclingprodukte trifft dies nicht zu. Hier wird für Technologien, die leicht vermarktungsfähige Produkte wie Phosphorsäure herstellen, langfristig ein Vorteil gesehen.

6 Bioverfügbarkeit



Phosphor ist einer der limitierenden Faktoren beim Pflanzenwachstum. Er fördert die Blüten-, Frucht- und Samenbildung. Phosphormangel führt bei Pflanzen zu kümmerlichem Wuchs, Rotfärbung der Blätter, Blattabwurf und Unfruchtbarkeit.

Phosphor (P) kommt im Boden in mineralischer (50–70 %) und in organischer Form (ca. 30–50 %) vor und ist der am wenigsten mobile Makronährstoff im Boden. Bei der mineralischen Fraktion spielen die Phosphate (Salze der Orthophosphorsäure, H₃PO₄), die wichtigste Rolle. Phosphate sind nicht nur Pflanzendünger, sondern auch Bodendünger und fördern ähnlich wie Kalk das Krümelgefüge des Bodens. Die mineralische P-Fraktion gliedert sich in gelöstes (=pflanzenverfügbares Phosphat), labiles und stabiles Bodenphosphat.

Die obersten 20–30 cm eines landwirtschaftlich genutzten Bodens enthalten ca. 0,02–0,15 % P, im Mittel sind es 0,05 % entsprechend 1.500 kg P/ha oder 3.440 kg P₂O₅/ha. Der Boden enthält damit ein Vielfaches des jährlichen Bedarfes angebaute Pflanzen. Jedoch sind davon nur einige Promille direkt pflanzenverfügbar, wenn sie mit Wasser in

Verbindung kommen. Pflanzen nehmen Phosphor als PO₄³⁻, direkt über die Wurzeln oder unter Mitwirkung von Pilzen (Mykorrhiza) auf. Organisch gebundenes Phosphat muss daher erst in eine anorganische Form wie Hydrogenphosphat (HPO₄²⁻) oder Dihydrogenphosphat (H₂PO₄⁻) umgewandelt werden, bevor es von den Pflanzen aufgenommen werden kann. Da Pflanzen aber unterschiedliche Mechanismen der Aufnahme von Phosphaten haben, müssen für eine maßgeschneiderte Düngung, die ein Überdüngen vermeidet, viele Faktoren berücksichtigt werden. Neben den angepflanzten Kulturen spielen insbesondere die Art und Beschaffenheit des Bodens, Tiefe der Krume, pH-Wert oder Feuchtegehalt (Niederschlagsmengen) eine wesentliche Rolle. Da es keine Messmethode gibt, die den Anteil des pflanzenverfügbaren Phosphors direkt messen kann, wird u.a. versucht, die Böden in P-Gehaltsklassen einzustufen. Da viele Böden bereits selbst über ausreichende Phosphorgehalte verfügen, und Studien belegen, dass je nach Boden und angebaute Kultur zwar eine Reduktion des P-Gehaltes über viele Jahre, jedoch ohne Ertragseinbußen, möglich ist, kann auch in einigen Fällen auf eine zusätzliche P-Düngung verzichtet werden.

7 Zulassung von Recyclingsystemen als Düngemittel

Eine Vielzahl an Verfahren, die der Rückgewinnung von Phosphor aus sekundären Rohstoffen dienen, zielt auf ein Düngemittel als Zielprodukt ab. Die Herausforderungen bei der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und auch aus Klärschlammaschen liegen u. a. darin, dass der Klärschlamm die Schadstoffsenke des Klärprozesses darstellt, in der sämtliche ungewünschte Stoffe, z. B. Schwermetalle, verbleiben. Bei der chemischen P-Eliminierung kommt es weiterhin zur Einbindung des Phosphats in schwerlösliche Aluminium- und Eisenphosphate, welche nicht direkt pflanzenverfügbar sind und daher aufwendig aufgeschlossen werden müssen. Dazu kommen saisonale Schwankungen im P-Gehalt sowie den Gehalten von Begleitstoffen. Bei der Verwendung von Klärschlamm als Basis für Düngemittel ist dessen potentielle Belastung mit persistenten Organika und Keimen zu klären und zu handhaben. Klärschlammaschen enthalten bis zu 25 Gew.-% Al oder Fe sowie andere Spurenelemente wie Cu oder Zn. Während erstere zum großen Teil der chemischen Phosphatfällung entstammen, ist der Eintrag von Cu und Zn im Wesentlichen im Metallaustrag aus Regenrinnen und Dachabdeckungen begründet. Cu und Zn können nach Düngemittelverordnung sogar einen typbestimmenden Anteil darstellen. In dem Fall darf ihr Anteil 0,02 % Trockensubstanz nicht übersteigen.

Die im Rahmen der geplanten Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung vorgesehene Pflicht zur Phosphorrückgewinnung ist hinsichtlich der Verwertungsverfahren bewusst offen formuliert, sodass sich verfahrensseitig keine Einschränkungen im Hinblick auf die gewonnenen P-Rezyklate ergeben. Hiermit wird aber keine Aussage über deren mögliche Verwendung, etwa

als Düngemittel, getroffen. Dafür müssen die Rezyklate zunächst die in § 5 Abs. 1 Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) genannten Anforderungen an das Ende der Abfalleigenschaft erfüllen, unter anderem die für die jeweilige Zweckbestimmung geltenden technischen Anforderungen sowie alle Rechtsvorschriften und anwendbaren Normen für Erzeugnisse (§ 5 Abs. 1 Nr. 3 KrWG). Soll ein Rezyklat als Dünger eingesetzt werden, muss es sich also zur Düngemittelherstellung eignen und den düngemittelrechtlichen Anforderungen genügen. Dies bedeutet, dass trotz der häufig sehr stark schwankenden Zusammensetzung des jeweiligen Eingangsstoffstromes die Schwankungsbreite für die Konzentration der kritischen Stoffe im Düngemittel maximal 1 % betragen darf. Das Inverkehrbringen von Düngemitteln ist sowohl nach der Verordnung (EG) Nr. 2003/2003 (EG-Düngemittelverordnung) als auch nach nationalem Recht (Düngegesetz, Düngemittelverordnung - DüMV) möglich. Entsprechen die jeweiligen Rezyklate nicht den durch die DüMV zugelassenen Düngemitteltypen, so besteht die Möglichkeit einer Anfrage zur Änderung/Ergänzung düngemittelrechtlicher Vorschriften an das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft. Der Wissenschaftliche Beirat für Düngungsfragen kann dann gegebenenfalls eine Empfehlung zur Aufnahme in die Düngemittelverordnung aussprechen.

Auf Europäischer Ebene wurde im Zuge des Pakts zur Kreislaufwirtschaft und der geplanten Novellierung der EG-Düngemittelverordnung eine Technical Working Group „STRUBIAS“ zur Erarbeitung von Prozess- und Produktkriterien für Struvit (Magnesiumammoniumphosphat – MAP), Biokohle und aschebasierte Produkte für die Verwendung von Düngemitteln eingesetzt.

8 Anforderungen an einen zukunftssicheren, ganzheitlichen Ansatz zur Sicherung der Phosphatrückgewinnung aus sekundären Rohstoffen

Verfahren, die (technisch reine) Phosphorsäure als Produkt der Aufarbeitung sekundärer Rohstoffe erzeugen, haben den Vorteil, dass sie eine Basischemikalie mit breitem Anwendungsspektrum generieren. Damit wird eine wesentlich höhere Wertschöpfung im Vergleich zur Düngemittelherstellung erzielt. Ein weiteres alternatives Zielprodukt ist der elementare Phosphor, der die gesamte Breite der Folgeprodukte eröffnet und in vergleichsweise reiner Form destilliert.

Im Juni 2017 waren etwa 70 verschiedene Ansätze zum Phosphatrecycling bekannt, mit überwiegendem Fokus auf Dünger und Struvit (MAP) (s.a. Tab. 1). Zum ganz überwiegenden Teil gehen sie nicht über TRL³ 4 (Labormaßstab) hinaus. Gleichzeitig forciert die Novellierung der AbfklärV die Weiterentwicklung bestehender Verfahren bzw. die Entwicklung neuartiger Lösungsansätze, so dass in naher Zukunft mit weiteren Neu- und Weiterentwicklungen zu rechnen ist.

Allen Verfahren ist jedoch gemein, dass sie noch mindestens ein Defizit aufweisen. In der weit überwiegenden Zahl liegt noch kein tragfähiger Gesamtprozess vor, und alle Konzepte werden sich infolge des vorgeschriebenen P-Recyclings daran orientieren bzw. messen lassen müssen, dass sie das Primat der Wirtschaftlichkeit befolgen. Gerade auch aus den Erfahrungen der Energiewende sollten weitere Belastungen des Gebührenschafters vermieden werden. Es wird sich auch zeigen, dass Prozesse, deren Gestehungskosten über dem Produktwert liegen, entweder eingehend überarbeitet werden müssen oder nicht weiterverfolgt werden. Das betrifft auch diejenigen Verfahren, die keine Standardqualitäten liefern, eine Spezifikationskonformität somit nicht gegeben ist und damit auch keine Perspektive besteht, am Markt erfolgreich bestehen zu können. Zudem muss ein solches Produkt vom Markt akzeptiert werden und sich gegen eine existierende Marktmacht verschiedener Düngemittelproduzenten behaupten – ein Umstand, der bei der Recyclingkonzeption oftmals zu wenig Beachtung findet. In diesem Zusammenhang ist darauf zu verweisen, dass ein P-Recycling auf Basis von Klärschlammasche nur dann für sich in Anspruch

nehmen kann, nachhaltig zu arbeiten, wenn die silikatische Reststofffraktion, die mit 50 – 70 Gew.-% den eigentlichen Hauptanteil der Klärschlammasche ausmacht, tatsächlich verwertet werden kann. Andernfalls bleibt das Deponieraumproblem weiterhin offen, es entstehen auch in Abhängigkeit der Prozessbedingungen Silikatphasen mit teils hoher Schwermetallfracht, was wiederum Zusatzkosten in Form einer kostenintensiven Deponierung als gefährlichen Abfall bedingen kann. Selbstredend dürfen aus einem P-Recyclingverfahren nicht neue deponiepflichtige Folgeprodukte hervorgehen.

Dieses Statuspapier zu Phosphatrückgewinnung spricht sich bewusst nicht für oder gegen einzelne P-Recyclingkonzepte aus, nimmt aber – auf Basis der öffentlich verfügbaren Informationen – eingehender Stellung zu Ansätzen, die bereits TRL 6 erreicht haben oder unmittelbar davor stehen. Es sind dies (ohne Anspruch auf Vollständigkeit und Priorität):

- » RecoPhos®
- » ePhos®
- » TetraPhos®
- » PRiL
- » PYREG®
- » ExtraPhos®
- » PARFORCE

Im RecoPhos®-Verfahren der Firma reco-phos Consult GmbH werden DüMV-konforme Klärschlammaschen mit Phosphorsäure versetzt und ein wasserlösliches Granulat mit einem Phosphoranteil von 38% hergestellt. Auf diese Weise lassen sich 98% des im Klärschlamm enthaltenen Phosphats zurückgewinnen. Bei der Verarbeitung der Klärschlammaschen fallen weniger als 1% Abfall an. Die reco-phos Consult GmbH plant derzeit eine Anlage in Haldensleben (Seraplant) und produziert nach eigenen Angaben einen P-Dünger mit annähernden Tripelsuperphosphateigenschaften. Als kritisch wird die Verfügbarkeit DüMV-konformer Klärschlammasche gesehen.

³ TRL: Technology Readiness Level (technologischer Reifegrad)

Beim ePhos[®]-Verfahren des Fraunhofer IGB, das primär für die Rückgewinnung von Ammonium und Phosphat aus Filtratwasser der kommunalen Abwasserreinigung entwickelt wurde, erfolgt die Phosphatfällung elektrochemisch unter vollständigem Verzicht auf die Zugabe von Chemikalien. Die elektrochemische Phosphorfällung findet in einer Elektrolysezelle statt, die aus einer inerten Kathode und einer Opferanode aus Magnesium besteht. Durch die kathodische Reduktion werden Wassermoleküle gespalten, wobei den pH-Wert erhöhende OH⁻-Ionen gebildet werden. Hierdurch entfällt beim ePhos[®]-Verfahren die Einstellung des pH-Wertes durch Dosierung von Chemikalien. An der Anode findet eine Oxidation statt: Magnesiumionen gehen in Lösung und reagieren mit dem im Wasser enthaltenen Phosphor und Stickstoff zu Magnesiumammoniumphosphat. Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie wurde das Verfahren in einer Pilotanlage mit einem Durchfluss von bis 1 m³/h auf einer Kläranlage mit biologischer Phosphorelimination in Norddeutschland getestet.

Das TetraPhos[®]-Verfahren der Remondis Aqua GmbH & Co. KG produziert in einem mehrstufigen Prozess durch Zugabe von Phosphorsäure eine Rohphosphorsäure aus Klärschlammasche. Dabei werden Phosphate zunächst durch Zugabe von verdünnter Phosphorsäure aus der Klärschlammasche gelöst. Anschließend wird die angereicherte Phosphorsäure mithilfe von Schwefelsäure von Calcium befreit, d.h. Koppelprodukt ist Phosphorgips, der in der Bauindustrie eingesetzt werden kann. Eisen und Aluminium werden über einen Ionentauscher entfernt und können als Fällmittel (Eisen- und Aluminiumsalze) wieder-

verwendet werden. Gegenwärtig wird eine Pilotanlage in Zusammenarbeit mit Hamburg Wasser betrieben.

Das PRiL-Projekt (Phosphorrückgewinnung und Entwicklung intelligenter Langzeitdünger) der Fraunhofer-Projektgruppe IWKS mit Fritzmeier Umwelttechnik und ICL Fertilizers Deutschland basiert auf dem P-Bac-Verfahren und erzeugt einen Phosphat-Recyclingdünger aus Klärschlammasche. Die benötigte Schwefelsäure wird dabei durch mikrobielle Oxidation von reduzierten Schwefelverbindungen bzw. elementarem Schwefel in einem Fermenter gebildet. Die Säure wird zusammen mit den Bakterien mit der Klärschlammasche vermischt. Nach dem Leachingvorgang wird die Lösung mit dem gelösten Phosphat und den Schwermetallen von der Asche durch eine Kammerfilterpresse getrennt. Aufgrund der Änderung der Milieubedingungen in der Lösung kommt es zu einer mikrobiell induzierten Ausfällung der Phosphate, während die Schwermetalle gelöst bleiben. Damit ist kein Einsatz von Fällungsreagenzien nötig. Im Rahmen des Projektes PRiL wird das P-Bac-Verfahren in den industriellen Maßstab überführt. Außerdem ist es das Ziel, das Rohprodukt (Fe-Phosphat) zu einem marktfähigen Düngemittel weiterzuentwickeln und die anfallenden Reststoffe (Restasche, Schwermetalle, P-abgereicherte „Lauge“) einer weiteren Verwertung bzw. einer prozessinternen Rezyklierung zuzuführen.

Im PYREG[®]-Verfahren der Fa. PYREG GmbH wird getrockneter Klärschlamm (80 Masse-% TS) in einem gestuften Verbrennungsverfahren thermisch behandelt. Bei 550

bis 600 °C erfolgt in einem Doppelschneckenreaktor zunächst eine schonende Entgasung und anschließend eine Veraschung durch gezielte Luftzugabe. Die im Reaktor entstehenden Gase werden in einer nachgeschalteten Brennkammer nachverbrannt. Im Abgasstrom enthaltene saure Schadstoffe werden in einem alkalischen Rauchgaswäscher entfernt. Flüchtige Klärschlammbestandteile wie Quecksilber werden adsorptiv an einen Aktivkohlefilter gebunden, sonstige Schwermetalle und Staub werden in einem Filter abgeschieden. Der feste Rückstand kann als Rohstoff mit einem hohen Anteil an pflanzenverfügbarem Phosphor in der Düngemittelproduktion eingesetzt werden.

Beim ExtraPhos[®]-Verfahren der Chemischen Fabrik Budenheim KG werden in einem ersten Schritt die im Klärschlamm gefällten schwerlöslichen Phosphate nach der Faulung in einem Rohrreaktor unter Druck mit Kohlenstoffdioxid rückgelöst. Unter Atmosphärendruck wird der Festanteil anschließend von der flüssigen Phase getrennt. Die Phosphate bleiben dabei vorerst in Lösung. Durch eine Kalkzugabe wird das Phosphat in Form von Calciumphosphat als Reifraktion, die als Phosphatdünger geeignet ist, wieder ausgefällt. Das eingesetzte Kohlenstoffdioxid soll im großtechnischen Betrieb rezykliert werden. Derzeit werden Untersuchungen im Pilotmaßstab in der Kläranlage Mainz-Mombach durchgeführt.

Das an der TU Bergakademie Freiberg entwickelte PARFORCE-Verfahren stellt Phosphorsäure aus phosphathaltigen Reststoffen, wie KSA, Industrieabfällen oder Struvit – einem Kristallisationsprodukt aus Kläranlagen – her. Sofern silikatische Reststoffe anfallen, werden diese als Bindemittel der Baustoffindustrie zugeführt. Der Kernprozess des Verfahrens ist die elektrodialytische Abtrennung der Rohphosphorsäure von der verbliebenen Aufschlusslösung. Die Reinigung und Konzentrierung der Rohphosphorsäure erfolgt über eine Flüssig-Flüssig-Extraktion nach dem bekannten Stand der Technik. Auf diese Weise kann das recycelte Phosphat in verschiedene Märkte reintegriert werden, ohne dass Konkurrenzsituationen mit etablierten Produzenten einem Marktzugang entgegenstünden.

Ein ganzheitlicher Lösungsansatz zur Erfüllung der Phosphorrückgewinnungspflicht liegt in der Kombination verschiedener bekannter Verfahren. Die Verfahrenskette bestehend aus biologischer P-Eliminierung, Struvit-Kristallisation, Phosphorsäuregewinnung und der Phosphatadsorption ermöglicht es, den Phosphorgehalt im Klärschlamm unter den gesetzlich vorgeschriebenen P-Grenzwert zu senken, so dass für einen Kläranlagenbe-

treiber bzw. Klärschlamm Entsorger strategische Freiräume hinsichtlich der thermischen Verwertung geschaffen werden und die Errichtung weiterer Monoverbrennungsanlagen nicht zwingend notwendig ist (Abb. 5).

Neben der Wirtschaftlichkeit ist für die Betreiber von Kläranlagen und Klärschlammverbrennungsanlagen vor allem maßgeblich, dass ein Verfahren zukunftssicher ist. Das heißt, die technologische Lösung muss hinreichend robust sein, damit auch zukünftige (vorhersehbare) Änderungen der gesetzlichen Quoten, insbesondere Grenzwertabsenkungen sicher erfüllt werden können. Dazu müssen verschiedene Herausforderungen bewältigt werden. Denn bislang ist die Motivation zur Implementierung der Struvit-Kristallisation in Klärwerken die Verminderung der Stickstofffracht im Abwasser sowie die Verhinderung von Struvit-Inkrustationen bei Kläranlagen, die mit einer vermehrten biologischen P-Eliminierung ausgestattet sind. Als Vorteil ist dabei zu sehen, dass sich etliche MAP-Verfahrenen derzeit schon im großtechnischen Einsatz bewährt haben. Allerdings haben die bisher installierten und betriebenen Anlagen für den neuen Ansatz zu geringe Rückgewinnungsquoten im Hinblick auf die Gesamtbilanz einer Kläranlage. Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit des ganzheitlichen Konzeptes ist jedoch, dass die P-Eliminierung überwiegend biologisch (Bio-P) erfolgt. Wird gelöstes Phosphat mittels Eisen- oder Aluminiumsalzen gefällt, wäre die Struvitkristallisation aufgrund des geringen gelösten P-Gehaltes nur eingeschränkt möglich. Die chemische Phosphatelimination gilt jedoch als zuverlässiger als die rein biologische, weswegen Kläranlagenbetreiber diesen Weg bevorzugen. Aus diesem Grund muss der ganzheitliche Lösungsansatz neben der Optimierung der biologischen P-Eliminierung auch eine Alternative zur chemischen Phosphatfällung beinhalten, um trotzdem die Einhaltung des gesetzlichen Einleitgrenzwerts vor Abgabe in den Vorfluter der Kläranlage zu gewährleisten. Hier kommen z.B. Verfahren, wie das von der Fraunhofer-Projektgruppe IWKS entwickelte SuPaPhos-Verfahren in Betracht. Beim SuPaPhos-Verfahren kommen magnetisch schalt- und abtrennbare Kompositpartikel im Mikrometermaßstab zum Einsatz. Durch die Modifizierung mit einem auf Phosphat abgestimmten Adsorbentmaterial kann gezielt gelöstes Phosphat im Abwasser gebunden werden. Durch ihre magnetische Eigenschaft lassen sich die beladenen Partikel mittels handelsüblicher Magnetseparatoren entfernen. In einer Waschlösung aus Natronlauge kann das Phosphat wieder rückgelöst und die so regenerierten Partikel im Kreislauf weiter zur Phosphatentfernung eingesetzt werden.

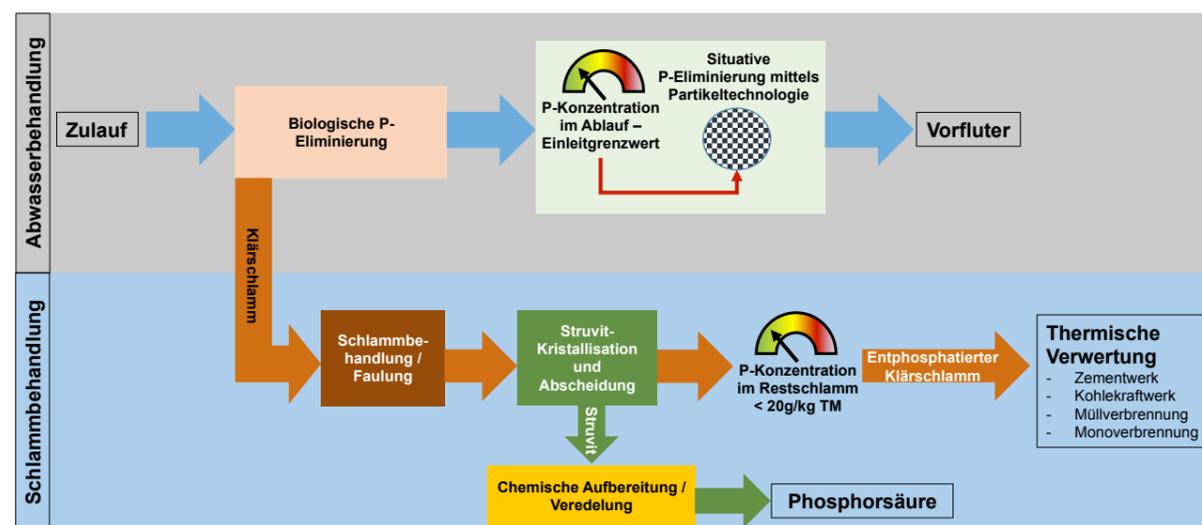


Abb. 5: Schematische Darstellung eines ganzheitlichen Ansatzes zur Phosphatrückgewinnung im Klärwerksbereich bestehend aus einer biologischen P-Eliminierung, Struvit-Kristallisation, Phosphorsäuregewinnung und Phosphatadsorption an Partikeln. (Quelle: TU Bergakademie Freiberg)

9 Ausblick

Der Ausstieg Deutschlands aus der bodenbezogenen Klärschlammverwertung und die Rückgewinnung von Phosphor zur Nutzung heimischer Phosphatquellen ist ein bedeutender Beitrag zur Ressourcenschonung und wird nach der Realisierung in der Praxis ein weiteres Beispiel zur technischen, wirtschaftlichen und rechtlichen Umsetzungsfähigkeit des Kreislaufwirtschaftsgedankens darstellen. Die in Deutschland geschaffenen Rahmenbedingungen besitzen international Signalwirkung für die Nutzung heimischer Sekundärphosphorquellen. Die Entwicklung von Prozessketten und die wirtschaftliche Umsetzung einer ganzheitlichen Betrachtungsweise stellen nach wie vor eine Herausforderung dar. Gleichwohl ist davon auszugehen, dass verschiedene Länder aufgrund lokaler Gegebenheiten an der landwirtschaftlichen Nutzung von Klärschlämmen festhalten. Es ist letztlich das Zusammenspiel aller beteiligten Akteure, wie der Gesetzgeber, der Landwirte, der Abwasserreiniger, Klärschlammverbrenner und Phosphatproduzenten, aber auch der Technologienentwickler notwendig, um eine praktikable und wirtschaftlich sinnvolle Lösung zu finden.

10 Handlungsempfehlung

1. Verfahrensentwicklungen zur Phosphatrückgewinnung und deren technische Umsetzung sind risikoreich. Mittelfristig müssen noch weitere öffentliche Fördermaßnahmen zur Unterstützung der Entwicklung initiiert werden.
2. Der Fokus dieser Verfahrensentwicklungen sowie der dazugehörigen Fördermaßnahmen muss auf dem Übergang in die Industriereife liegen.
3. Die rechtlichen Rahmenbedingungen zum Inverkehrbringen P-basierter Basischemikalien bzw. sekundärer Düngemittel müssen weiterentwickelt und die Gesetze und Verordnungen an die Gegebenheiten der industriellen Praxis angepasst werden.
4. Kläranlagenbetreiber und Abwasserzweckverbände vollziehen den hoheitlichen Entsorgungsauftrag für Abwasser und der Abgabe von gereinigtem Wasser. Für eine erfolgreiche Umsetzung der Maßgaben der AbfKlärV sind sie auf Beratung durch sachkundige Firmen und staatlichen Informationsstellen angewiesen. Solche Maßnahmen sollten durch Öffentlichkeitsarbeit und finanziell durch nationale und europäische Fördermittel unterstützt werden.
5. Die Belastung des Gebührenzahlers durch Maßnahmen zur Umsetzung der AbfKlärV muss so gering wie möglich gehalten werden. Auf die Wirtschaftlichkeit der P-Rückgewinnungsverfahren ist daher zwingend zu achten. Hierzu gehört insbesondere, dass durch die Phosphatrückgewinnung keine zusätzlichen Abfälle entstehen, die ggf. aufwändig und zu hohen Kosten zu entsorgen sind.
6. Um das Primat der Wirtschaftlichkeit zu erfüllen, müssen P-Rückgewinnungsverfahren im industriellen Maßstab in marktetablierte Produkte in verkaufsfähiger Qualität münden.

Literatur

- M. Bertau, Industrielle Anorganische Chemie, Wiley-VCH, **2013**.
- Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) (Hg.): Phosphat. Mineralischer Rohstoff und unverzichtbarer Nährstoff für die Ernährungssicherheit weltweit. **2013**.
- D. Cordell, J.-O. Drangert, S. White: The story of phosphorus: Global food security and food for-thought. *Global Environmental Change* 19: 292–305, **2009**.
- Destatis, Absatz von Düngemitteln nach weltweiten Regionen im Jahr 2014 (in Millionen Tonnen), **2017**.
- C. Dienemann, Uran im Boden, Umweltbundesamt, **2012**.
- L. Drechsler-Galiano, A. Hildebrand, M. Kneisel, D. Laux, Phosphor – ein kritischer Rohstoff mit Zukunft, *DWA-Journal "Korrespondenz Abwasser Abfall"*, 2017(64), Nr. 8, S. 671, **2017**.
- Düngemittelverordnung (DüMV) vom 05.12.2012 (BGBl. I S. 2482), geändert durch Artikel 3 der Verordnung vom 26.05.2017 (BGBl. I S. 1305), **2017**.
- W. Everding, Bundesweites Phosphor-Rückgewinnungskonzept für Klärschlamm und Klärschlammaschen aus der Monoverbrennung, In: *Gewässerschutz – Wasser – Abwasser*, Aachen, **2011**.
- S. M. Jasinski, Phosphate Rock, *Mineral Commodity Summaries*, USGS, **2017**, S. 124-125.
- P. Kausch, Rohstoffwirtschaft und gesellschaftliche Entwicklung: Die nächsten 50 Jahre, Springer-Verlag, **2016**.
- Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 15.04.1992 und vom 27.09.2017 (BGBl. I S. 3465), **2017**.
- Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) vom 24.02.2012 (BGBl. I S. 212), geändert durch Artikel 2 Absatz 9 des Gesetzes vom 20.07.2017 (BGBl. I S. 2808), **2017**.
- D. Montag, Bewertung konkreter Maßnahmen einer weitergehenden Phosphorrückgewinnung aus relevanten Stoffströmen sowie zum effizienten Phosphoreinsatz, Forschungskennzahl 3713 26 301 UBA-FB-002120, **2014**.
- R. W. Scholz, F.-W. Wellmer, Approaching a dynamic view on the availability of mineral resources: What we may learn from the case phosphorus? In: *Global Environmental Change* 23, S. 11 – 27; Exeter, **2013**.
- www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959378012001264 – R. W. Scholz, *Global Environmental Change* 23, 11–27, **2013**.
- US Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, Phosphate Rock, **2017**.
- Verbundvorhaben „Phosphorreycling - Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzeptes für Deutschland (PhoBe)“, **2011**.
- F.-W. Wellmer, Peak Minerals: What can we learn from history, *Miner. Econ.*, **2016**.
- F.-W. Wellmer, R. W. Scholz, Putting Phosphorus First: The Need to Know and Right to Know Call for a Revised Hierarchy of Natural Resources, *Resources* 2017, 6(2), **2017**.
- www.pyreg.de/website/resources/documents/2015-11-pyreg-referenz-linz-unkel-kompakt.pdf, aufgerufen am 06.10.2017.

DECHEMA
Gesellschaft für Chemische Technik
und Biotechnologie e.V.
Theodor-Heuss Allee 25
60486 Frankfurt am Main

Telefon: 069 7564-0
Telefax: 069 7564-117
E-Mail: info@dechema.de

ISBN: 978-3-89746-197-0