

Phosphor-Recycling aus technischer, ökologischer und ökonomischer Sicht

Matthias Zessner^{1*}, Lukas Egle¹ und Helmut Rechberger¹

Herausforderungen

Angesichts der dominanten Rolle phosphorhaltiger Mineraldünger am globalen Gesamtphosphorangebot (80-90% des abgebauten Erzes wird für die Düngemittelproduktion eingesetzt) ist es offensichtlich, dass die zukünftige P-Nachfrage vor allem durch die Entwicklungen im Bereich der Landwirtschaft geprägt sein wird. Die weltweite Entwicklung der Landwirtschaft wiederum wird getrieben, einerseits durch das prognostizierte Bevölkerungswachstum und andererseits durch Veränderung der Ernährungsgewohnheiten infolge der stetigen Verbesserung des Lebensstandards in Schwellenländern und Entwicklungsländern. Folglich wird der weltweite P-Bedarf in der Landwirtschaft steigen. Allerdings steht der prognostizierten steigenden Nachfrage eine erschöpfliche Ressource gegenüber. Neben der Endlichkeit der Ressource haben folgende Faktoren Einfluss auf die Versorgungssicherheit und schlussendlich die Preisentwicklung:

- Ungleiche Verteilung der Lagerstätten (5 Länder besitzen über 90% der derzeit wirtschaftlich abbaubaren Lagerstätten; USGS, 2012)
- Abnahme der Lagerstättenqualität (Abnahme P-Konzentration und verstärktes Auftreten von Elementen mit potentieller Gesundheitsgefährdung, z.B. U, Cd ; Van Kauwenbergh, 2002)
- Verfügbarkeit und Preis von Schwefelsäure und Energie
- Spekulation an Rohstoffbörsen
- (Straf-) Zölle am Beispiel China 2008
- Transportkosten
- Gesamtwirtschaftliche Entwicklung

Mit ihrer wirtschaftlichen Vormachtstellung, oftmals durch Ausbeutung ärmerer Länder erreicht, tragen Industrieländer Verantwortung gegenüber Entwicklungsländern. Im Fall einer möglichen Verknappung und Preissteigerung ist es den reichen Ländern vorbehalten, die teuren Dünger einzukaufen. Reiche Länder könnten dieser Tendenz entgegensteuern und mit deren Wohlstand auch technische aufwändigere Verfahren entwickeln und Phosphor aus potentiellen eigenen Sekundär-Ressourcen zu Düngemitteln

gewinnen. Folglich sinken die Nachfrage aus den Industrieländern und damit auch der Preis auf den Weltmärkten. Phosphor steht damit anderen, weniger entwickelten Ländern zu „erschwinglichen“ Preisen zur Verfügung.

P-Potential im kommunalen Abwasser

Zahlreiche Untersuchungen zum urbanen Phosphorhalt verweisen auf das große, jedoch oftmals ungenutzte P-Potential im Abwasser und in den verschiedenen Stoffströmen einer Kläranlage (Schlammwasser, Klärschlamm). Beispielhaft besitzt der in Österreich anfallende kommunale Klärschlamm ein theoretisches Substitutionspotential von rund 40% bezogen auf die derzeit importierte P-Mineraldüngermenge (Egle *et al.*, 2011). Eine naheliegende Möglichkeit der Nutzung der abwasserseitigen P-Ressource wäre eine direkte Verwertung anfallenden Klärschlammes. Allerdings findet dieser Verwertungsweg aufgrund möglicher Umweltrisiken vielfach keine Akzeptanz. Zudem können auf großen Kläranlagen die hohen Anforderungen an die Entsorgungssicherheit nicht wirtschaftlich erfüllt werden. Neben dem kommunalen Klärschlamm weisen auch die Produkte der Tierkörperverwertung ein relevantes Potential für Phosphorrecycling auf, welches zurzeit kaum genutzt wird.

P-Rückgewinnungsverfahren aus dem Abwasser

In den letzten Jahren wurden verschiedenste Technologien entwickelt und teilweise bereits großtechnisch umgesetzt, um zum einen Phosphor in hohem Ausmaß aus dem Klärschlamm zurückzugewinnen und zum anderen ein Endprodukt mit reduzierten Umweltrisiken zu erzeugen. Aufgrund der verschiedenen möglichen Stoffströme, aus denen eine Rückgewinnung erfolgen kann, werden unterschiedlichste Ansätze gewählt, um Phosphor aus der wässrigen Phase (siehe *Abbildung 1*, Stufe 1 und 2), dem Klärschlamm (Stufe 3-6) oder der Asche nach einer Verbrennung (Stufe 7) zu gewinnen. Für viele dieser Verfahren gilt jedoch, dass eine vergleichende Bewertung bisher nicht vorhanden war. Für den Gesetzgeber ist es somit nicht einfach,

¹ Vienna University of Technology, Institute for Water Quality, Resources and Waste Management, Karlsplatz 13/226, A-1040 WIEN

* Ansprechpartner: Ao. Univ.-Prof. Dr. Matthias ZESSNER, mzessner@iwag.tuwien.ac.at



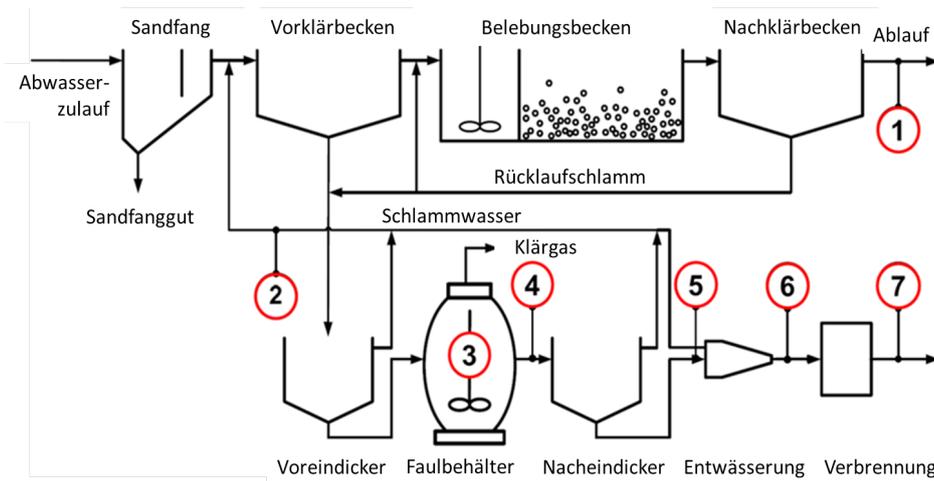


Abbildung 1: Ansätze zur P-Rückgewinnung in kommunalen Kläranlagen, nach Montag (2008)

einer weiteren Behandlung zugeführt werden müssen. Dies erfordert neben der gesonderten Bewertung der einzelnen Verfahren eine Bewertung über die gesamte Prozesskette, beginnend bei der Abwasserreinigung, über die Behandlung des Klärschlammes und die Behandlung anfallender Reststoffe bis hin zur finalen Entsorgung von Abfallströmen und einer Verwertung der Sekundärrohstoffe. Die Bewertung der Verfahren kann in die Teilbereiche Technologie, Ökologie

und Ökonomie untergliedern werden. Diese Teilbereiche sind jedoch nicht als getrennte Bewertungspunkte zu betrachten sondern ergänzen sich vielfältig.

fundierte Vorgaben für den zukünftigen Umgang mit abwasserbürtigem Phosphor zu erarbeiten, da nicht immer klar ist, welche Technologien mit welcher Leistungsfähigkeit hinsichtlich P-Wiedergewinnung, Schadstoffentfrachtung und/oder -zerstörung oder auch Energieausbeute zur Verfügung stehen und wie die gesicherte Entsorgung möglicher anfallender Reststoffe erfolgen soll.

Dieser Beitrag zeigt Ergebnisse eines Forschungsvorhabens dessen Aufgabe es war, eine Methodik zur ganzheitlichen vergleichenden Bewertung von Rückgewinnungsverfahren mit unterschiedlichen Ansatzpunkten auf einer Kläranlage (Ablauf, Schlammwasser, Klärschlamm) oder nach einer weitergehenden Klärschlammbehandlung (z.B. Klärschlammmasche) zu entwickeln und für eine Reihe von Verfahren anzuwenden. Eine Vermeidung des Eintrages von Phosphor in das Abwasser durch Urinseparation oder getrennte Sammlung der Fäkalien wird im Rahmen dieser Untersuchung nicht mitbetrachtet. Auch eine direkte Verwertung von Klärschlamm oder Klärschlammkomposten wurde nicht betrachtet.

Methodik

Wie bereits beschrieben ist das Ziel eine ganzheitliche vergleichende Bewertung von Rückgewinnungsverfahren mit unterschiedlichen Ansatzpunkten auf einer Kläranlage (Ablauf, Schlammwasser, Klärschlamm) oder nach einer weitergehenden Klärschlammbehandlung (z.B. Klärschlammmasche). Die potentiellen Stoffströme für eine Rückgewinnung unterscheiden sich deutlich hinsichtlich ihrer Charakteristik. Abhängig davon werden verschiedenste technologische Ansätze mit unterschiedlichster Komplexität und daraus resultierendem Ressourcenbedarf wie z.B. Chemikalien oder Energie angewendet. Dabei gilt es zu berücksichtigen, dass diese Ansätze direkt den Abwasserreinigungsprozess oder weiterführende Prozessschritte beeinflussen können, aber auch neue Stoffströme erzeugen (z.B. Abfallstoffe), die

Bewertung Technologie

Bei der Bewertung der Technologie geht es vorerst um ein Verständnis der technischen Grundlagen der ausgewählten Rückgewinnungsverfahren und die Kenntnis deren Funktionsweisen. Weiters geht es um eine allgemeine Klassifizierung nach dem Einsatzort, dem Verfahrensprinzip, dem verwendeten Phosphorfluss und der technischen Beherrschbarkeit. Dabei wird berücksichtigt wie weit das jeweilige Verfahren im seinem Entwicklungsstand ist und welche bisherigen Umsetzungen im Labor-, Pilot- oder großtechnischen Maßstab bekannt sind. Das technische Verständnis der unterschiedlichen Verfahren bildet zudem die Grundlage zur Ableitung der notwendigen Stoffflussmodelle für anschließende Stoffflussanalysen, sowie Güter- und Energiebilanzen.

Bewertung Ökologie

Stoffflussanalyse: Über eine Stoffflussanalyse wird für den Nährstoff P sowie ausgewählte Schwermetalle und organische Spurenstoffe, die in den Abwasserreinigungsprozess eingetragen werden, gezeigt, über welche Pfade sie das betrachtete System verlassen und in welches Umweltmedium sie letztendlich gelangen (Wasser, Luft, Deponie oder Produkt für Verwertung). Damit können zum einen die potentiellen Rückgewinnungsquoten für Phosphor und zum anderen die Stoffpfade von potentiellen Schadstoffen (u.a. direkte Emissionen) und damit auch die Entfrachtungsleistung einer Technologie erhoben werden.

Indirekte Emissionen: Durch Kombination einer Darstellung der für ein Verfahren erforderlichen Betriebsmittel (Sachbilanz) mit der GEMIS- (GEMIS, 2011) bzw. ProBas-Datenbank (ProBas, 2011) werden die indirekten Emissionen erfasst. GEMIS (Globales Emissions-Modell Integrierter Systeme) und ProBas

(Prozessorientierte Basisdaten für Umweltmanagement Instrumente) berechnen für alle Prozesse sogenannte Lebenszyklen, d.h. sie berücksichtigen von der Primärenergie- bzw. Rohstoffgewinnung bis zur Nutzenergie bzw. Stoffbereitstellung alle wesentlichen Schritte und beziehen auch den Hilfsenergie- und Materialaufwand zur Herstellung von Energieanlagen und Transportsystemen mit ein. Ergebnis ist eine Darstellung von gasförmigen Emissionen (CO_2 -Äquiv., SO_2 -Äquiv., Schwermetalle) bzw. Gewässeremissionen (Schwermetalle) im Zuge der gesamten Prozesskette bei der Implementierung eines P-Rückgewinnungsverfahrens von Produktion der Hilfsmittel bis zur Entsorgung aller Reststoffe, wie ablagerungsfähiger Klärschlammmasche, Filterkuchen und Abwasser.

Kumulierter Energieaufwand (KEA): Im Zuge einer Energieflussanalyse werden die für die Prozessführung notwendigen externen Energiere Ressourcen (Strom, Wärme, Treibstoff, Gas) erfasst und das in einem Stoffstrom enthaltene theoretische Energiepotential (z.B. Klärschlamm) bestimmt. Extern zugeführte Energiequellen sind als Hilfsmittel anzusehen und sind Teil der Sachbilanz zur Erhebung der indirekten Emissionen. Der Einsatz von Betriebsmittel enthält einen energetischen Rucksack, welcher mit Hilfe der GEMIS- (GEMIS, 2011) bzw. ProBas-Datenbank (ProBas, 2011) erhoben werden kann. Direkter Energiebedarf und Energie-rucksack der Betriebsmittel ergeben zusammen den KEA. Einzelne Verfahren, u.a. Klärschlammverbrennung, ermöglichen neben der Rückgewinnung des Phosphors auch die Nutzung des Energieinhaltes der Stoffströme. Die Nutzung des energetischen Potentials wird, so wie der gewonnen und in der Landwirtschaft einsetzbare P-Dünger bei der ökologischen Bewertung als Gutschrift berücksichtigt.

Bewertung der Sekundärdünger: Die Charakterisierung und Bewertung der Endprodukte als wichtiger Teil der ökologischen Technologiebewertung erfolgt auf Basis der Nährstoffgehalte und deren Pflanzenverfügbarkeit, dem Gehalt an anorganischen- und organischen Verunreinigungen, deren monetärem Wert sowie deren Eignung zum direkten Einsatz in der Landwirtschaft. Um die verschiedenen Endprodukte miteinander vergleichen zu können, wird zum einen der Schwermetallgehalt auf den wertgebenden P-Gehalt bezogen und zum anderen die Methodik des Schadeinheitenmodells (Brans, 2005) bzw. der eigens entwickelte Referenzbodenansatz angewandt.

Bewertung Ökonomie

Ein ausschlaggebender Faktor für eine zukünftige aussichtsreiche Umsetzung von P-Rückgewinnungsverfahren werden die Kosten sein. Deshalb werden die ausgewählten Verfahren hinsichtlich ihrer Kosten detailliert analysiert. Zusätzlich zu den gängigen Berechnung der Jahreskosten werden Berechnungen für Kläranlagen mit unterschiedlicher Belastung (100.000-

1.000.000 EW), Sensitivitätsberechnung unter der Annahme verschiedener Szenarien der Preisentwicklung (z.B. veränderliche Säurepreis) und Kapitalwertrechnungen zur Darstellung etwaiger Amortisationen durchgeführt. Ein wesentlicher Punkt ist auch die Berücksichtigung von Einsparungen und Erlösen, die direkt auf den Einsatz von Rückgewinnungsverfahren zurückzuführen sind. Dazu zählen:

- Verringerte Nährstoffrückbelastung auf der Kläranlage
- Verbesserte Energieausbeute
- Erlöse aus dem Verkauf der erzeugten Sekundärdünger (Berechnung des tatsächlichen Wertes eines Endproduktes auf Basis der Nährstoffgehalte und den Marktwerten der Nährstoffe)
- Erlöse aus der Annahme von Reststoffen (z.B. Asche)

Ergebnisse

Im Wesentlichen setzen Rückgewinnungsverfahren von Phosphor im Rahmen der Abwasserreinigung an drei unterschiedlichen Medien an: In der wässrigen Phase (Ablauf oder Rückläufe aus der Schlammbehandlung, siehe *Abbildung 1*, Stufe 1 und 2); beim Klärschlamm (*Abbildung 1*, Stufe 3-6) selbst oder in der Klärschlammmasche (*Abbildung 1*, Stufe 7). Für jedes dieser Medien gibt es eine Vielzahl von Verfahren mit unterschiedlichen Herangehensweisen und Verfahrensschritten. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurden insgesamt 18 Verfahren im Detail untersucht. Davon setzen 5 in der wässrigen, 6 beim Klärschlamm und 7 bei der Klärschlammmasche an. Im Folgenden werden die Verfahrensgruppen diskutiert ohne dabei auf alle einzelnen Verfahren im Detail einzugehen.

Unter den Verfahren zur P-Rückgewinnung aus den Rückläufen der Schlammbehandlung werden einige bereits großtechnisch umgesetzt und erfolgreich angewandt. Es können direkt für den Einsatz in der Landwirtschaft geeignete Sekundärrohstoffdünger erzeugt werden, welche eine hohe Reinheit (in Bezug auf Schwermetalle, organischen Spurenstoffe und hygienisch relevante Keimbelastungen) aufweisen. Produkte auf MAP-Basis weisen zudem eine gute Pflanzenverfügbarkeit auf. Der Ressourcenaufwand für diese Verfahren hält sich zumeist in Grenzen (Fällmittel). Ab einer Anlagengröße von 200.000 EW ist in günstigen Fällen auch eine Amortisation der erforderlichen Investitionen über den Verkauf der Sekundärrohstoffdünger möglich (z.B. Ostara® oder P-RoC). Dabei ist für Österreich zu Bedenken, dass lediglich 10 kommunale Kläranlagen eine mittlere Belastung von >150.000 EW haben. Zudem ist es für diese Verfahren Voraussetzung, dass eine Phosphorentfernung weitgehend auf einer biologischen Phosphorelimination ohne Fällmittelzugabe basiert. Dies ist in Österreich derzeit zumeist nicht der Fall.

Das P-Rückgewinnungspotential dieser Verfahren ist begrenzt und beträgt in der Regel <25% bezogen auf die Phosphorfracht im Kläranlagenzulauf. Als Basis für ein weitgehendes P-Recycling des abwasserbürtigen Phosphors sind diese Verfahren daher nicht geeignet. Sehr wohl können Sie jedoch unter günstigen Rahmenbedingungen für Betreiber von größeren Kläranlagen auch aufgrund betrieblicher Vorteile (Vermeidung von MAP-Ablagerungen in Leitungen und Behältern) interessant sein.

Verfahren, welche zu einer P-Rückgewinnung beim Klärschlamm ansetzen, verwenden die unterschiedlichsten Technologien. Bei den nasschemischen Verfahren (z.B. Stuttgarter Verfahren oder Seaborne® Verfahren) kann auf MAP-Basis ein reines, gut pflanzenverfügbares Produkt erzeugt werden. Allerdings ist die P-Ausbeute (<50% bezogen auf den Kläranlagenzulauf) in Relation zu dem technologischen und ressourcenmäßigen Aufwand eher gering. Dies führt dazu, dass die Zusatzkosten für Implementierung und Betrieb dieser Verfahren auf einer Kläranlage bezogen auf den rückgewonnen Phosphor zumeist ungünstig sind (9-16 €/kg P) und deutlich über dem Rohstoffpreis für Phosphordünger (2-3 €/kg P) liegen. Nassoxidative Verfahren wie z.B. das AquaReci® Verfahren, sind technologisch schwer beherrschbar, entsprechende Untersuchungen wurden daher eingestellt. Der Forschungsstand für metallurgische Verfahren wie z.B. das Mephrec® Verfahren ist zurzeit noch nicht weit entwickelt. In Hinblick auf P-Ausbeute (bis 70% bezogen auf den Kläranlagenzulauf), Ressourcenbedarf und Kosten könnten diese Verfahren günstiger sein als die nass-chemischen Verfahren. Der Verbleib von Schwermetallen ist derzeit nicht gänzlich geklärt, die Pflanzenverfügbarkeit auf sauren Böden scheint schlecht. Hier dürfte jedoch noch Entwicklungspotential liegen, aber es ist auch noch Forschungsbedarf gegeben.

Rückgewinnungsverfahren, die an der Klärschlammmasche einer Monoverbrennung ansetzen, haben das höchste P-Recyclingpotential (60-90% bezogen auf den Kläranlagenzulauf). Zudem kann durch die Verbrennung von einer weitestgehenden Zerstörung pathogener Keime und organischer Spurenstoffe ausgegangen werden. Aufbereitungsverfahren haben die Aufgabe Schwermetalle im Düngeprodukt abzureichern und/oder die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors zu erhöhen. Bei nasschemischen Verfahren wie dem Pasch-Verfahren, welches ein weitgehend schwermetallfreies Endprodukt produziert, ist die P Ausbeute vergleichsweise gering (60-70% bezogen auf den Kläranlagenzulauf), der erforderliche Ressourcenaufwand vergleichsweise hoch und die erforderlichen Zusatzkosten (6-10 €/kg P) liegen damit deutlich über dem Preis für P-Dünger. Andere Verfahren wie das AshDec® Verfahren weisen eine höhere P Ausbeute, einen geringeren Ressourcenaufwand und geringere

Kosten (2-6 €/kg P) auf, die sich bereits an die Preise für P-Dünger annähern, dagegen aber steigt die Schermetallbelastung im Sekundärrohstoffdünger an. Die Pflanzenverfügbarkeit der Produkte dieser Verfahren ist begrenzt und ungünstiger als jene einer MAP-Fällung. Neben Verfahren zur Schwermetallanreicherung stehen auch Verfahren zur Verfügung, die lediglich eine Verbesserung der Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors der Klärschlammmasche zum Ziel haben (z.B. RecoPhos®). Auch ein direkter Einsatz der Klärschlammmasche in der Düngemittelindustrie als Ausgangsprodukt eines Schwefelsäureaufschlusses ist denkbar. Die Zusatzkosten, die für eine Implementierung dieser Verfahren erforderlich sind (z.B. Monoverbrennung statt Mitverbrennung, Verfahrenskosten) liegen im Bereich des P-Düngemittelpreis, allerdings wird hier auf eine Schwermetallentfrachtung verzichtet und die gesamte in der Klärschlammmasche enthaltene Schwermetallfracht verbleibt in den Düngeprodukten und wird nach Vermischung mit anderen P-haltigen Düngern in der Landwirtschaft aufgebracht.

Insgesamt zeigt sich, dass die Verfahren zur P-Rückgewinnung aus der Klärschlammmasche als Basis für ein weitgehendes P-Recycling aus dem Abwasser die besten Voraussetzungen haben. Allerdings ist zur Umsetzung dieser Verfahren eine Klärschlammverbrennung ohne Vermischung mit P-armen Brennstoffen erforderlich (z.B. Monoverbrennung). Ein Vorteil einer entsprechenden Strategie wäre auch, dass eine Bindung an einen Kläranlagenstandort nicht gegeben ist und eine Umsetzung in großen Einheiten möglich wäre. Zudem würde sich eine gemeinsame Verbrennung und Aufbereitung mit den P-reichen Abfällen aus der Tierkörperverwertung anbieten.

Welcher der unterschiedlich möglichen Verfahrensvarianten der Vorzug zu geben ist, hängt von den Anforderungen an die Reinheit des Produktes und die Pflanzenverfügbarkeit ab. Eine grundlegende Frage dabei ist, welcher Gesamtfrachten an Schwermetallen, die über Recyclingprodukte auf die Böden gelangen, die Landwirtschaft längerfristig verträgt. Während Verfahren ohne oder mit geringer Abreicherung der Schwermetalle bereits heute ein gut pflanzenverfügbares Produkt bei Kosten im Bereich der herkömmlichen Handelsdünger bieten können, liegen zu Verfahren, die ein sehr reines Produkt liefern können, noch wenige großtechnische Erfahrungen vor und es ist mit Kosten deutlich über dem Handelspreis von Phosphor rechnen. Rein wirtschaftliche Überlegungen können daher zurzeit nicht als Motor für eine Implementierung dieser Verfahren sprechen und es wären zusätzliche Anreizsysteme oder rechtliche Vorgaben zu schaffen.

Literatur

Brans, J., 2005: Das Schadeinheitenmodell zur Identifikation und Bewertung von Standorten mit schädlichen Bodenveränderungen am

- Beispiel Industriepark Höchst. Band 50 von Boden und Landschaft, Justus-Liebig-Universität 2008.
- Egle, L., Zessner, M., Rechberger, H., 2011: Phosphorbilanz Österreich. Grundlage für ein nachhaltiges Phosphormanagement - gegenwärtige Situation und zukünftige Entwicklung - 1. Zwischenbericht „Forschungsprojekt Phosphorrecycling aus dem Abwasser“, 288 S.
- GEMIS, 2011: Globales Emissions-Modell Integrierter Systeme. IINAS Internationales Institut für Nachhaltigkeitsanalyse und -strategien.
- Montag, D., 2008: Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung - Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunalen Kläranlagen. Dissertation an der Fakultät für Bauingenieurwesen der Rheinischen-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.
- ProBas, 2011: Prozessorientierte Basisdaten für Umweltmanagement Instrumente. Umweltbundesamt und Ökoinstitut <http://www.probas.umweltbundesamt.de/php/index.php>.
- Reuvers, J., 2011: Aufbereitung von P aus natürlichen Lagerstätten. Braunschweiger Nährstofftage 2008. Vortrag im Rahmen des Symposiums „Ressourcen schonender Einsatz von Phosphor in der Landwirtschaft“. 10.-11. November 2008. Braunschweig.
- USGS, 2012: Geological Survey, Mineral commodity summaries 2012. U.S. Geological Survey.
- Van Kauwenbergh, S.J., 2002: Cadmium content of phosphate rocks and fertilizers. IFA Technical Conference. 24.9.-27.9.2002. Chennai, India. International Fertilizer Industry Association.

