

P-Rückgewinnungsverfahren

Die Rückgewinnung von Phosphaten aus Sekundärrohstoffen wird inzwischen vielfach diskutiert. Große Potenziale liegen im Abwasserbereich. Der durchschnittliche P₂O₅-Gehalt in Klärschlamm beträgt 4 bis 6 %, in Klärschlammaschen sind es rund 14 %. In Phosphaterzen liegt der P₂O₅-Gehalt in Abhängigkeit von den Herkünften zwischen 7 und 30 %.

Ressourcen- und Klimaschutz sind die vorrangigen Ziele der Umweltpolitik. Aufgrund begrenzter Ressourcen und der Tatsache, dass Phosphor (P) als Pflanzennährstoff nicht substituierbar ist, kommt dem P-Recycling in Zukunft eine zentrale Bedeutung zu.

- Beim P-Recycling können im Grundsatz folgende zwei Wege/Verfahren unterschieden werden:
- Direkte Verwertungsverfahren, bei denen Düngemittel aus der Kreislaufwirtschaft wie Klärschlamm, Kompost, Gärprodukte u.a. auf Flächen direkt eingesetzt werden, sowie
- Rückgewinnungsverfahren, bei denen aus Klärschlamm, Aschen u.a. P-haltigen Stoffen Phosphor herausgelöst wird, um ihn in einem zweiten Schritt als Bestandteil von Düngemitteln oder als Düngemittel selbst einzusetzen.

Dieser Beitrag gibt einen Überblick über Rückgewinnungsverfahren. Das Interesse an diesen steigt, weil die Möglichkeiten der direkten Verwertungsverfahren stoffspezifisch begrenzt sind und weitere Quellen erschlossen werden müssen.

Einsatzstellen in der Abwasserreinigung

Die Gewinnung von phosphathaltigen Sekundärrohstoffdüngern kann an vier verschiedenen Einsatzstellen der Abwasserreinigung erfolgen. Die Ansatzpunkte unterscheiden sich hinsichtlich der P-Konzentration und P-Bindungsform, dem P-Rückgewinnungspotential sowie dem Volumenstrom.

Der Kläranlagenablauf und das Prozesswasser liefern Möglichkeiten zur Rückgewinnung aus der flüssigen Phase. Der maximale Rückgewinnungsgrad ist mit etwa 50 % jedoch relativ gering.

Entwässerter Klärschlamm oder Klärschlammasche weisen dagegen Rückgewinnungspotentiale von über 90 % auf. Der tatsächliche Rückgewinnungsgrad ist gegenüber dem Schlamm (50-70 %) bei der Asche mit bis zu 80 % am höchsten.

Tabelle 1: Phosphorkonzentrationen und -frachten an einzelnen Einsatzstellen zum P-Recycling in der Kläranlage (Quelle: Montag, 2008)

Einsatzstelle	Volumen/Massenstrom	P-Konzentration	Bindungsform	Rückgewinnungspotential [%] ¹	Maximaler Rückgewinnungsgrad [%]
Kläranlagenablauf	200 l/(E·d)	< 5 mg/l	gelöst	max. 55	50
Schlammwasser	1-10 l/(E·d)	20-100 mg/l	gelöst	max. 50	45
Entwässerter Faulschlamm	0,15 l/(E·d)	~ 10 g/kg FS	biologisch/chemisch gebunden	~ 90	50-70
Klärschlammasche	0,03 kg/(E·d)	64 g/kg	chemisch gebunden	~ 90	80

¹ bezogen auf die Zulauffracht der Kläranlage

Neben Stoffströmen aus dem Abwasserbereich, ist auch die Rückgewinnung aus Tier- und Fleischknochenmehlen bedeutsam. Diese weisen sehr hohe P₂O₅-Gehalte von teilweise über 30 % auf. Die P-Rückgewinnung erfolgt allgemein auf thermochemischem Wege.

Rückgewinnung von Phosphor

Ziel der Rückgewinnungsverfahren ist die Aufkonzentrierung von Phosphor und weiteren Nährstoffen bei gleichzeitiger Abscheidung von Schadstoffen. Generell lassen sich nasschemische von thermochemischen Behandlungsverfahren unterscheiden.

Nasschemische Verfahren setzen sich in der Regel aus mehreren hintereinandergeschalteten Säurebehandlungen und Laugungsprozessen zusammen. Sie finden meist bei der Rückgewinnung aus Abwasser oder Klärschlamm Anwendung. Thermochemische Verfahren werden überwiegend zur Behandlung von Klärschlammaschen eingesetzt. Nach der chemischen Vorbehandlung wird das Aschematerial zusätzlich thermisch aufgeschlossen.

Neben den vorgenannten Verfahren ist auch eine biologische P-Rückgewinnung mit Hilfe von Mikroorganismen möglich. Eine großtechnische Anwendung dieser Verfahren findet bisher allerdings nicht statt.

Rückgewinnungsverfahren

In den vergangenen 10 Jahren wurden durch gezielte Fördermaßnahmen weltweit zahlreiche Forschungsvorhaben realisiert, in denen rund 25 verschiedene P-Rückgewinnungsverfahren entwickelt wurden.

Die Bundesregierung hatte bereits 2004 eine BMBF/BMU Förderinitiative mit dem Titel „Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe - insbesondere Phosphor“ auf den Weg gebracht. In den Förderprojekten wurden neue Techniken und Verfahren zum P-Recycling aus Abfallstoffen entwickelt, insbesondere aus kommunalen Abwässern und Klärschlämmen sowie aus anderen geeigneten Stoffen wie Tier- und Fleisch-/Knochenmehl.

Die Ergebnisberichte der Projekte sind auf der [Homepage der BMBF/BMU Förderinitiative](#) veröffentlicht.

Die untersuchten Verfahren werden bisher i.d.R. aber nur im Labor oder im halbertechnischen Maßstab betrieben. Eine großtechnische Umsetzung ist bei den meisten Verfahren aus unterschiedlichen Gründen nicht oder noch nicht erfolgt. Eine Übersicht über die Verfahren ist in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Phosphorrückgewinnungsverfahren aus Abwasser, Klärschlamm, Klärschlammasche				
Abwasser nasschemisch	Klärschlamm		Klärschlammasche	
	nasschemisch	thermochemisch	nasschemisch	thermochemisch
<ul style="list-style-type: none"> ▪ MAP-Fällung ▪ DHV-Crystalactor® ▪ Phostrip ▪ P-RoC ▪ PRISA ▪ Rephos® ▪ RIM NUT ▪ PHOSIEDI 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ MAP-Fällung ▪ Seaborne ▪ Aqua-Reci ▪ Peco ▪ Phosnix ▪ KREPRO ▪ CAMBI ▪ PHOXNAN 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mephrec ▪ ATZ-Verfahren 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ BioCon ▪ Sephos ▪ PASCH 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mephrec ▪ ATZ-Verfahren ▪ SUSAN-Verfahren ▪ Ash-Dec ▪ Thermphos

Die meisten Rückgewinnungsverfahren basieren in mehr oder weniger modifizierter Form auf folgenden Techniken und Grundlagen:

- **MAP-Rückgewinnung aus Abwasser:** Durch Zugabe von Ammoniak bzw. Ammonium-

Salzen und Magnesium (z.B. MgO, Mg(OH)₂, MgCl₂) fällt Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP oder auch Struvit) mit ca. 11 % P aus.

- **Rückgewinnung aus Abwasser mittels Kristallisation:** Werden P-haltige Abwässer über Calcium-Silikat-Hydrat-Oberflächen (CSH) geleitet, wird Phosphat an ihnen adsorbiert, wodurch sich kristalline Ca-Phosphate ausbilden. Diese können durch Waschen von den Oberflächen abgetrennt werden und enthalten ca. 11 % P.
- **Rückgewinnung aus Klärschlamm:** Durch den Einsatz von konzentrierten Säuren (z.B. Schwefelsäure) werden in ausgefautem Klärschlamm sowohl Nährstoffe als auch Schwermetalle in Lösung gebracht. Die Metalle werden anschließend chemisch ausgefällt, meist in Form von Sulfiden. Durch Anhebung des pH-Wertes und Zugabe von gelösten Magnesium-, Calcium- oder Eisen-Salzen können entsprechende Phosphate mit unterschiedlichen P-Gehalten abgetrennt werden.
- **Rückgewinnung aus Klärschlammaschen:** Voraussetzung ist die Verbrennung in Monoverbrennungsanlagen. Daraus resultierende Klärschlammaschen werden mit Chloriden (z.B. KCl, CaCl₂, MgCl₂) gemischt und auf 1000 °C erhitzt, wodurch die enthaltenen Schwermetalle als Chloride in die Gasphase übergehen und weitgehend abgetrennt werden können. Die Asche enthält 6 -11 % P.
- **Rückgewinnung aus Tier-/Fleischknochenmehlen:** Die Tier-/Fleischknochenmehle werden mit Soda/Quarzsand im Drehrohrofen auf 1000 °C erhitzt, wodurch Sinterphosphate mit ca. 11 % P entstehen. Das Behandlungsverfahren dient der physikalischen Aufbereitung (Handhabbarkeit) und Verbesserung der Pflanzenverfügbarkeit des enthaltenen P.
- **Rückgewinnung in Form von Schlacken:** Briketts aus Klärschlamm oder Tier-/Fleischknochenmehlen werden in speziellen Kuploöfen auf ca. 2000 °C erhitzt, wodurch die Metalle schmelzen. Durch Zugabe von Kalk bildet sich P-haltige Schlacke mit ca. 3 % P. Die Schlacke kann als Bestandteil von Düngern oder als Dünger selbst eingesetzt werden.

Wirtschaftlichkeit

Nach aktuellem Stand der Technik erscheint vor allem die Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammmasche zielführend und sich in der Praxis zu etablieren.

Bereits das Ausgangsmaterial Klärschlammmasche weist sehr hohe P₂O₅-Gehalte auf. Darüber hinaus sind der technische/chemische Aufwand und damit die Verfahrenskosten bei der P-Dünger-Herstellung aus Asche mit z.B. 4 €/kg P vergleichsweise günstig.

Insgesamt variieren die Kosten der unterschiedlichen Rückgewinnungsverfahren in einem Bereich von 2 bis 18 € je kg P. Am Markt werden mineralische P-Dünger aktuell mit ca. 1 €/kg P gehandelt. Kostenseitig ist das Recycling von Phosphor aus Rückgewinnungsverfahren daher derzeit noch nicht wirtschaftlich.

Pflanzenverfügbarkeit von P

Die Pflanzenverfügbarkeit von P-Düngern aus Rückgewinnungsverfahren ist nicht nur in den o.g. [Fördervorhaben](#) von BMBF/BMU Gegenstand der Untersuchung gewesen, sie war und ist es auch in anderen Projekten. Neben der Effizienz der P-Rückgewinnung und den Kosten je kg zurückgewonnenen P ist die Pflanzenverfügbarkeit des in den Recyclaten enthaltenen P eines der maßgeblichen Qualitätskriterien.

Die Pflanzenverfügbarkeit (hier: Löslichkeit in verschiedenen Reagenzien) von P aus Rückgewinnungsverfahren variiert bei den verschiedenen Produkten/Recyclaten zwischen 0 und 87 %.

Darüber hinaus spielt die Bodenreaktion eine entscheidende Rolle. Unter üblichen Bedingungen weisen tertiäre und apatitische Phosphatverbindungen - im Gegensatz zu primären und sekundären Verbindungen - sehr schlechte Pflanzenverfügbarkeiten auf. Verfahrensbedingt

bestehen viele P-Recyclate aus tertiären und apatitischen Verbindungen und sind für Pflanzen daher nur eingeschränkt nutzbar.

Fazit

Durch intensive Forschungs- und Entwicklungsarbeiten wurden in den vergangenen Jahren in Deutschland eine Vielzahl von Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Sekundärrohstoffen entwickelt.

Trotz fortgeschrittener Verfahrenstechniken besteht weiterer Optimierungsbedarf. Dies gilt v.a. für die Senkung der Bereitstellungskosten von P-Recyclaten sowie die Verbesserung der Pflanzenverfügbarkeit von P aus Rückgewinnungsverfahren. Schließlich ist davon auszugehen, dass Landwirte bei den P-Recyclaten nicht den Gesamtgehalt an P honorieren, sondern das für die Pflanzenernährung in der Düngebedarfsrechnung tatsächlich auch anrechenbare Phosphat.

Schließlich wird deutlich, dass es zum direkten P-Recycling, wie es etwa mit der Klärschlammverwertung nach der Klärschlammverordnung erfolgt, derzeit am Markt (noch) keine wirklichen Alternativen gibt. Sicher ist aber auch, dass über P-Rückgewinnungsverfahren zusätzliche Wege erschlossen werden müssen und dies schnell, wenn man sich die verbleibende Verfügbarkeit schadstoffarmer P-Lagerstätten vergegenwärtigt. Wie bei den erneuerbaren Energien wird eine schnelle Ausweitung von P-Rückgewinnungsverfahren ohne spezifische Anreize für eine Übergangszeit aber kaum gelingen.

Quelle: H&K aktuell 10/2012, S. 6-8: Dr. Christine Waida (BGK e.V.)