

Von zunehmender Bedeutung

Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen

Phosphor wird heute als Rohstoff immer kostbarer. Die abbaubaren Vorkommen sind weltweit begrenzt und befinden sich zudem zu ca. 70 Prozent in politisch sensiblen Regionen (z. B. Westsahara). Zwar reichen die globalen Phosphorreserven voraussichtlich noch ca. 300 Jahre, jedoch steigen die Preise seit 2009 kontinuierlich an [1]. Eine Tatsache, die zu weit-sichtigem Handeln zwingt, denn Phosphor ist ein lebenswichtiger Nährstoff für Mensch und Natur. Die Qualität des Primärphosphors nimmt zudem insbesondere durch den steigenden Urangehalt kontinuierlich ab. Daher kann ein zum Beispiel aus Klärschlammaschen zurückgewonnener Sekundärphosphor qualitativ besser geeignet sein für den Einsatz sowohl für die Lebensmittel-industrie als auch für die chemische Industrie.

Bei den aktuellen Entwicklungen der Klärschlammverwertung tritt die Aussicht auf die Nutzung des Phosphorgehaltes in den Blickpunkt des Interesses, zumal etwa 50 Prozent des Sekundärphosphors in Klärschlämmen vorliegt [2].

Eine Rückgewinnung von Phosphor ist zum einen aus Haupt- oder Nebenströmen einer Kläranlage sowie aus dem Schlamm bzw. Schlammwasser

möglich (in der Regel mit Fällungs- oder Kristallisationsverfahren [3, 4]) oder zum anderen aus der Klärschlammasche nach Verbrennung [3].

Der zurzeit vorliegende Entwurf zur Novelle der Klärschlammverwertung [5] orientiert sich an den strengeren Grenzwerten der Düngemittelverordnung [6] und zielt durch schärfere Grenzwerte für anorganische und organische Schadstoffe auf eine deut-

liche Begrenzung des Schadstoffeintrages in die Böden durch die stoffliche Verwertung ab, jedoch sieht er dabei auch eine Grenzwertdifferenzierung nach dem Phosphorgehalt vor: Ab einem Phosphorgehalt von 5 % (m/m) (als P_2O_5) sind Erleichterungen, das heißt höhere Grenzwerte bei dem Gehalt an Schwermetallen vorgesehen, um die stoffliche Verwertung des Nährstoffs Phosphor zur Bodenverbesserung sicherzustellen (siehe Tab. 1).

Tab. 1: Grenzwerte für im Klärschlamm enthaltene Schwermetalle [8]

	Grenzwert	Vorgesehene Grenzwerte je nach P-Anteil (als P_2O_5) [mg/kg TS]	
		<5 % (m/m) P_2O_5	≥5 % (m/m) P_2O_5
Schwermetall	bisher [7]	<5 % (m/m) P_2O_5	≥5 % (m/m) P_2O_5
Blei	900	120	150
Cadmium	10	2,5	3
Chrom	900	100	120
Kupfer	800	700	850
Nickel	200	80	100
Quecksilber	8	1,6	2
Zink	2 500	1 500	1 800

Ronald Orawetz

Ingenieurbüro
R. Orawetz, Weilheim
(www.ronora.de)



Dr. Alfons Ahrens

Leiter Forschungs-institut für Wasser- und Abwassertechnik (FIWAT) der VLB Berlin (www.vlb-berlin.org)

„Parallelverordnung“ zur Klärschlammverordnung

Parallel zu dieser Entwicklung plant das BMU eine Verordnung zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen der thermischen Verwertung („Phosphatrückgewinnungsverordnung“) [1]. Demnach sollen nährstoffreiche Klärschlämme – neben Phosphor sind ggf. auch Grenz- bzw. Mindestwerte für Stickstoff und Magnesium vorgesehen – zukünftig nur noch in Monoverbrennungsanlagen verbrannt werden und die entstehende Asche separat zur Ermöglichung einer (zukünftigen) Phosphor-Rückführung gelagert werden. Zudem soll es ein Vermischungs- und Verdünnungsverbot geben, um eine Umgehung dieser Anforderung durch ein „Zurechtmischen“ verschiedener Klärschlämme zu vermeiden.

Hintergrund dieser „Parallelverordnung“ zur Klärschlammverordnung ist das Dilemma der derzeitigen Klärschlammverwertung: Die stoffliche Verwertung von Klärschlämmen durch die landwirtschaftliche Verwertung als Dünger (zurzeit ca. 30 % des kommunalen Klärschlammes, [9], siehe auch Tab. 2) sichert zwar die Verwendung des Nährstoffs Phosphor, führt aber auch zur Versäuerung der Böden, weil Ammoniak emittiert wird.

Zudem belasten Bleiemissionen die Böden und das Grundwasser [1]. Auf der anderen Seite wird bei der quantitativ dominierenden thermischen Verwertung (52 % des kommunalen Klärschlammes, [9], Tab. 2) aufgrund der Mitverbrennung von Klärschlämmen mit Primärbrennstoffen wie zum Beispiel Kohle der Phosphorgehalt in der Mischasche für eine wirtschaftliche Phosphor-Rückgewinnung zu stark verdünnt.

Auch eine Mitverbrennung in Müllverbrennungsanlagen und/oder Zementwerken führt nicht zu einer effektiven Phosphornutzung. Nur bei der Verbrennung phosphorreicher Klärschlämme in Monoverbrennungsanlagen ist mit einem Phosphorgehalt von ca. 10 % (m/m) in der Asche zu rechnen, sodass eine wirtschaftliche Phosphorrückführung möglich ist [1].

Nach [10] ist bei Ansetzung von 0,03 kg Phosphor pro Einwohner und Tag in der Asche von thermisch behandelten kommunalen Klärschlämmen ca. 64 g Phosphor pro kg Asche möglich (6,4 % (m/m)). Das ist – bezogen auf den Kläranlagenzulauf – ein Rückgewinnungspotenzial an

Tab. 2: Klärschlammverwertung aus kommunalen Kläranlagen, Deutschland 2009 [9]

Entsorgung/ Verwertung insgesamt [t TS]	Stoffliche Verwertung [%]				
	in der Land- wirtschaft	bei landschafts- baulichen Maßnahmen	sonstige stoffliche Verwertung	Verbrennung (thermische Verwertung)	Deponie
1956 447	30,1	14,4	2,9	52,5	0,0

diesem chemisch gebundenen Phosphor von ca. 90 %, dem ein technologisch maximal möglicher Rückgewinnungsgrad aus der Asche von noch 80 % zugeordnet wird.

Die dabei anfallenden Kosten werden zurzeit noch bei 3 bis 6 Euro/kg Phosphor angesetzt – bei einem derzeitigen Weltmarktpreis von knapp 2 Euro/kg Phosphor. Es wird jedoch erwartet, dass sich diese Differenz in Zukunft aufgrund der knapper werdenden Phosphorreserven verringern wird.

Was bedeutet diese Situation für die Lebensmittelindustrie? Von den ca.

78 000 Tonnen Phosphor im Zulauf der kommunalen Kläranlagen, die zu zwei Drittel aus häuslichem Abwasser und zu einem Drittel aus industriellem/gewerblichem Abwasser stammen [10], trägt die Lebensmittelindustrie mit ca. 1 000 Tonnen deutlich mehr bei als andere Industriesektoren und die chemische Industrie und die Metallindustrie [11].

Tabelle 3 zeigt am Beispiel einer Brauerei mit einer anaeroben-aeroben Abwasserbehandlungsanlage die Zusammensetzung des dabei entstehenden Überschussschlammes [12]. Dabei ist auf den Aschegehalt nach thermischer Behandlung ein Phos-

Tab. 3: Beispiel eines Überschussschlammes aus einer anaeroben-aeroben Abwasserbehandlungsanlage einer Brauerei [12]

Nährstoffe	[%] in TS
N _{ges}	2,32
NH ₄ -N	17 mg/100 g
NO ₃ -N	0,2 mg/100 g
P _{ges}	1,24
P _{ges} als P ₂ O ₅	5,7
P _{ges} nach Verbrennung (Asche, berechnet)	1,7
K _{ges}	0,1
Mg _{ges}	0,34
Organische Substanz	27,8
Basisch wirksame Bestandteile (CaO)	27,6
Schwermetalle	[mg/kg TS] Gehalt
Cadmium Cd	1
Kupfer Cu	194
Chrom Cr	94
Nickel Ni	25
Blei Pb	11
Zink Zn	119
Quecksilber Hg	0,1



Klärschlamm bei Anlieferung



Asche aus der Verbrennung

phoranteil von unter 2 % (m/m) zu erwarten, der für eine effektive Phosphorrückgewinnung aus heutiger Sicht eher als zu gering anzusetzen ist (s.o.). Damit ergibt sich zwar nicht die Chance einer effektiven Phosphorrückgewinnung, auf der anderen Seite sind aber auch keine Beschränkungen bei der zukünftigen thermischen Verwertung im Sinne der Monoverbrennung und Getrenntlagerung zu erwarten.

Auf Trockensubstanz bezogen ergibt sich aus Tabelle 3 zudem ein Phosphorgehalt von 5,7 % (m/m), als P_2O_5 dargestellt. Damit wäre die zu erwartende Schwelle von 5 % (m/m) [als P_2O_5] bei der Phosphordifferenzierung in der zukünftigen Klärschlammverordnung überschritten. Das wiederum eröffnet Erleichterungen bei der Grenzwertansetzung in Bezug auf Schwermetalle. Wie das

Beispiel Chrom in Tabelle 3 zeigt (94 mg/kg TS), kann die Ansetzung eines Grenzwertes von 120 mg/kg TS anstelle von 100 mg/kg TS (siehe Tab. 1) bedeutsam sein.

Darstellung und Funktion einer Monoverbrennung

Etwa die Hälfte der in Deutschland anfallenden Klärschlamm-trockenmasse wird thermisch behandelt. Die Verbrennung bietet bei relativ hohen Kosten die beste Entsorgungssicherheit. Klärschlamm enthält den nicht substituierbaren Nährstoff Phosphor sowie Stickstoff und eine Vielzahl weiterer Mikronährstoffe.

Vor dem Hintergrund, dass die abbaubwürdigen Phosphorressourcen knapp werden, sollte eine Nutzung des im Klärschlamm enthaltenen

Phosphors ermöglicht werden. Die Verbrennung soll nur noch in Monoverbrennungsanlagen erlaubt sein. Bei der Mitverbrennung in Kraftwerken ist eine Rückgewinnung des Phosphors aus der Verbrennungsasche nicht möglich.

Klärschlamm ist ein guter Brennstoff, wenn er trocken genug ist. Dann ist eine ökologische und nachhaltige Klärschlammverbrennung sinnvoll. Das Prinzip bei der Klärschlammverbrennung ist ein geringer Einsatz fossiler Energie, Abscheidung von Schadstoffen und keine Belastung der Umwelt.

Die Klärschlämme mit einer Trockensubstanz von mindestens 25 % werden in einem Vorlagebunker gestapelt und mittels Trogkettenförderer auf Trocknerlinien verteilt. Die Klärschlamm-Masse trennt sich hier über ein Kaskadenprinzip in Feststoff und Dampf. Das verdampfende Wasser (Brüden) wird kondensiert und gesammelt.

Die so getrockneten Klärschlämme können mit solar getrocknetem Material vermischt und aufbereitet werden. Der Stoffstrom gelangt nun in gleichmäßigem Eintrag in die Brennkammern, ohne das Glutbett zu zerstören. Schadstoffe befinden sich in der Flugasche, Phosphoranteile in der Rostasche. Heiße Abgase dienen zur Versorgung der Trocknungsanlage. So wird eine optimale Energieeffizienz erreicht.

Die beschriebene Anlage liefert seit mehreren Jahren die Asche an einen Hersteller von Bio-Phosphat-Dünger. Alternativ dazu gibt es aber weitere Verfahren zur Herstellung von Phosphor in wasserlöslicher Form. Diese Verfahren mit mechanischem oder chemischem Aufschluss sind noch nicht vollständig ausgereift und übersteigen die Kosten des Importpreises von Rohphosphat.



Kesselansicht bei Emter GmbH, Altenstadt



Aschesilo

Fazit

In Zukunft wird aufgrund abnehmender globaler Phosphorreserven die Rückgewinnung von Phosphor aus der Asche thermisch behandelter Klärschlämme an Bedeutung zunehmen. Zur Sicherstellung der Wirtschaftlichkeit dieser Verfahren werden der Verbrennung vorgelagerte energiesparende und effektivere Verfahrensschritte zur Entwässerung bzw. Trocknung immer wichtiger.

Dazu kann zum Beispiel die Entwicklung eines effektiven Trocknungsextruders unter Ausnutzung des Feuchtetransports in kapillarporösen Stoffen wie zum Beispiel Zellulosefasern (als Abprodukt aus anderen industriellen Prozessen) beitragen (aktuelles ZIM-KF-Forschungsprojekt unter Beteiligung der VLB Berlin) [13].

Während die Phosphorrückgewinnung aus heutiger Sicht in erster Linie phosphorreiche, kommunale Schlämme betrifft, ist der Gehalt an Phosphor jedoch auch im Falle von Klärschlämmen aus industriellen Abwasseranlagen von zunehmender Bedeutung. Das ergibt sich daraus, dass bei der stofflichen Verwertung nach Maßgabe der Klärschlamm-

verordnung eine Differenzierung der Schwermetallanforderungen nach dem Phosphorgehalt zu erwarten ist.

Klärschlämme aus der Abwasserbehandlung von Lebensmittelbetrieben (insbesondere auch der Getränkeindustrie wie Brauereien) haben durchaus gute Chancen, durch Überschreitung einer zu erwartenden Phosphorschwelle in den Genuss von Erleichterungen zu gelangen bei der Erfüllung der Voraussetzungen für eine stoffliche Verwertung wie der Einsatz als Dünger in der Landwirtschaft. □

Quellen

- [1] EUWID 40.2012, Seite 1 bis 2
- [2] Baudirektion Kanton Zürich, AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft (2009): Phosphor im Klärschlamm – Information zur künftigen Rückgewinnung
- [3] Roskosch, Adam, Krüger, Wiechmann (2012/2013): Modernisierungsreport Seite 23, Klärschlamm – Potenziale alternativer Verwertungswege
- [4] Lengemann (2012/2013): Modernisierungsreport Seite 27, Phosphor-Rückgewinnung – eine zukunftsorientierte Strategie in der Schlammbehandlung
- [5] EUWID Klärschlamm-Report 2011, Seite 11, Grenzwertdifferenzierung nach Phosphor-Gehalt
- [6] Düngemittelverordnung DüMV 2008: Zitat aus Modernisierungsreport 2012/2013 Seite 26
- [7] Klärschlammverordnung (AbfKlärV) 1992: Seite 4 Schwermetallgrenzwerte
- [8] BMU 2011: Neufassung der Klärschlammverordnung – Anlage 1 Grenzwerte für im Klärschlamm enthaltene Schadstoffe
- [9] EUWID Klärschlamm-Report 2011, Seite 6: Klärschlamm wurde 2009 überwiegend verbrannt
- [10] EUWID Klärschlamm-Report 2011, Seite 25 bis 26
- [11] EUWID Wasser Special 2011, Seite 56: Unterschiedlichste Schadstoffprofile der verschiedenen Industriesektoren
- [12] DWA-M 732, Tab. 31, Seite 44: Inhaltsstoffe des Überschussschlammes
- [13] AiF ZIM-Projekt KF 21 32 321 WZ1: Entwicklung eines Trocknungsextruders für Klärschlamm unter Ausnutzung des Feuchtetransports in kapillarporösen Stoffen. AiF-ZIM-KF-Projekt: VLB Berlin, Empl-Anlagen GmbH & Co. KG, Schwindegg; Kompetenzzentrum Tribologie der Fachhochschule Mannheim, seit 2011