

# Neue Wege des Phosphorrecyclings aus Klärschlammmaschen

Sebastian Petzet und Peter Cornel (Darmstadt)

## Zusammenfassung

Derzeit werden etwa 21 Prozent der jährlich in Deutschland anfallenden 2,1 Millionen Mg Trockenmasse kommunalen Klärschlamm in Mono-Klärschlammverbrennungsanlagen thermisch verwertet. Nur ein verschwindend geringer Anteil des darin enthaltenen Phosphors wird genutzt. Je nach Aschezusammensetzung stehen mittlerweile unterschiedliche Optionen zur Phosphorrückgewinnung zur Verfügung. Eisenarme Klärschlammmaschen können direkt als Ersatz für Rohphosphat in der elektrothermischen Phosphatindustrie verwertet werden. Aschen mit niedrigen Schwermetallgehalten können ohne weitere Schwermetallabtrennung gegebenenfalls mit Aufschluss direkt als Dünger verwendet werden. Aschen, die nicht direkt verwertbar sind, können durch das thermochemische Verfahren zu schwermetallarmen P-Düngern aufbereitet werden. Kläranlagenbetreiber können durch Wahl der Fällmittel und durch Einleiterkontrolle die Aschezusammensetzung beeinflussen und den für sie günstigsten Rückgewinnungspfad wählen. Für Klärschlämme, die in Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen oder in der Zementindustrie mitverbrannt werden, entfallen jegliche Phosphorrückgewinnungsoptionen.

**Schlagwörter:** Klärschlamm, Phosphor, Recycling, Klärschlammasche, Verbrennung, Düngemittelverordnung, Schwermetall

DOI: 10.3242/kae2010.04.004

## Abstract

### New Ways of Phosphorus Recycling From Sewage Sludge Ashes

Currently, about 21 % of Germany's total municipal sewage sludge amounting to 2.1 million Mg dry matter is incinerated in mono-incineration facilities. Almost none of the phosphorus contained in the sludge is recycled. Depending on the composition of the sewage sludge ash, various phosphorus recovery options are available. Low-iron sewage sludge ashes can be used directly as substitutes for phosphate rock in the electro-thermal phosphorus process. Sewage sludge ashes with low heavy metal contents can be directly used as fertilizers, if necessary after pulping, without prior separation of heavy metals. Ashes not suitable for direct use can be recycled through thermo-chemical processes to produce phosphorus fertilizers with low heavy metal contents. Operators of wastewater treatment plants can influence the ash composition via the selection of precipitants and the control of dischargers. In this way, they can choose the most suitable phosphorus recovery option. For sewage sludge which is co-incinerated in power plants, municipal waste incinerators or cement kilns, phosphorus recovery is not possible.

**Key words:** sewage sludge, phosphorus, recycling, sewage sludge ash, incineration, fertilizer ordinance, heavy metal

## 1 Einführung

Während der Abwasserreinigung kommt es zur Einbindung und Aufkonzentrierung nicht abbaubarer Stoffe in den Klärschlamm. So finden sich unter anderem im Klärschlamm die eliminierte Phosphat- und Schwermetallfracht sowie nicht oder unvollständig abgebaute organische Schadstoffe wieder.

Bei der Klärschlammverbrennung bei üblichen 800 bis 900 °C werden sowohl der Phosphor als auch die nicht flüchtigen Metalle in der entstehenden Klärschlammasche aufkonzentriert. Die im Klärschlamm enthaltenen organischen Schadstoffe sowie sämtliche Krankheitserreger werden bei der Verbrennung restlos oxidiert. Klärschlammaschen enthalten bis zu 90 % der Phosphor-Zulaufmenge einer Kläranlage und sind je nach Zusammensetzung wegen ihres hohen Phosphorgehalts von durchschnittlich sieben Gewichtsprozent P (Tabelle 1) ein guter Ausgangspunkt für unterschiedliche Phosphorrecyclingverfahren [1].

### 1.1 Phosphor

Phosphor ist für die Lebensmittelproduktion der Weltbevölkerung ebenso unersetzlich wie Wasser und Boden. Dennoch wird die sich abzeichnende Verknappung der wirtschaftlich abbaubaren und schadstoffarmen Phosphorvorräte bislang nur in Fachkreisen diskutiert.

Die weltweiten Phosphatreserven werden derzeit mit 15 Milliarden Mg angegeben (wirtschaftlich abbaubar bei 40 \$/Mg), die gesamte weltweite „Reserve Base“ beträgt 47 Milliarden Mg. Im Jahr 2008 wurden 167 000 Millionen Mg Phosphat abgebaut [2]. Die Prognose, wie lange die vorhandenen Reserven ausreichen werden, ist unsicher und Gegenstand wissenschaftlicher Kontroversen, da sowohl Neuexplorationen als auch der zukünftige Verbrauch nicht sicher vorausgesagt werden können. Geht man von einem jährlichen Wachstum des Phosphorverbrauchs von 2,5 bis 3 %, bezogen auf den heutigen Verbrauch, aus, so würden die derzeit bekannten Gesamtreserven noch für etwa 130 Jahre ausreichen. Die leicht zugänglichen und schadstoffarmen Lagerstätten könnten Schätzungen zufolge jedoch bereits in 50 Jahren erschöpft sein [3].

Eine globale Phosphatverknappung wird die Menschen armer Länder besonders hart treffen, da sie einen relativ großen Anteil ihres verfügbaren Einkommens für Lebensmittel aufwenden müssen, und hätte auch für reiche Importländer erhebliche sicherheitspolitische Implikationen.

Sowohl bei der Verwendung von Mineräldüngern aus Rohphosphat als auch bei der landwirtschaftlichen Nutzung von Klärschlamm und Klärschlammaschen werden unerwünschte Schadstoffe auf die Böden ausgebracht. Bei Mineräldüngern auf Rohphosphatbasis sind dies in erster Linie im Rohphosphat enthaltene Schwermetalle. Dabei werden je nach Herkunft erhebliche Frachten an Cadmium und Uran in die Böden eingetragen und dort angereichert. Dies gilt besonders für die überwiegend nach Deutschland eingeführten Rohphosphatsorten aus sedimentären Lagerstätten, die den größten Anteil der weltweiten Phosphatreserven ausmachen. Deutschland importierte 2007 115 109 Mg Phosphat, von denen 73,6 % aus Israel, 7,7 % aus Russland und 6 % aus Marokko stammten [4]. Nach Schätzungen des Gustav-Kühn-Instituts für Pflanzenbau und Bodenkunde kann der jährliche Uraneintrag auf landwirtschaftliche Nutzflächen in Abhängigkeit vom Phosphatdüngemittel bis zu 15 g U/(ha × a) betragen [5]!

Bei Klärschlämmen und Klärschlammaschen sind insbesondere die Schwermetalle Zink, Kupfer, Blei und Nickel relevant, die höchsten Konzentrationen treten bei Zink und Kupfer auf (Tabellen 1 und 2). Dabei ist zu beachten, dass die spezifischen, das heißt auf den P-Gehalt bezogenen Schwermetallgehalte, durch die Verbrennung unverändert bleiben (mit Ausnahme des Quecksilbers, das während der Verbrennung überwiegend in die Gasphase überführt wird). Klärschlammaschen weisen im Vergleich zu Rohphosphaten deutlich niedrigere Uran- und Cadmiumkonzentrationen auf als die in Deutschland verwendeten Phosphordünger aus sedimentären Lagerstätten (Tabelle 3).

Wenn über die Nutzung von recyceltem Phosphor und die damit verbundenen Schadstoffeinträge diskutiert wird, sollte dies unter Einbeziehung der vermiedenen Schadstoffeinträge durch die vorwiegend aus sedimentären Lagerstätten stammenden Rohphosphate erfolgen.

Asche Nr.	P g/kg <sub>Asche</sub>	g/kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		mg/kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
		Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni	U
1	80,2	5,72	9,75	746	27	307	252	53
2	110	3,60	8,81	314	15	226	174	30
3	78,6	4,69	21,17	1328	25	1411	530	20
4	78,6	9,50	8,61	861	17	396	262	12
5	98,8	2,41	5,83	332	17	225	131	27
6	88,4	4,59	14,42	697	21	627	293	38
7	90,7	10,93	15,21	583	17	361	276	16
8	67,3	4,61	12,91	1512	29	1447	811	25
9	41,5	4,30	12,84	838	22	2220	1136	38
19	30,9	4,08	12,51	673	20	831	642	61
11	43,8	6,74	20,24	2054	47	1805	1685	26
12	64,5	4,00	2,34	67	<13	422	150	179
13	83,2	5,88	12,02	1622	22	510	388	16
14	27,9	10,63	34,90	236	<31	2301	1163	30
15	42,4	8,28	97,43	1699	27	3121	1092	43
<b>Mittel alle Aschen</b>	68,5	6,0	19,3	904	24	1081	599	41
<b>Aschen die DüMV Grenzw. einhalten</b>	88,8	5,2	9,4	456	19	361	213	57

Tabelle 1: Phosphorgehalte und Schwermetallgehalte, bezogen auf den Phosphatgehalt von 15 untersuchten Klärschlammaschen. Die braun markierten Aschen halten die Schadstoffgrenzwerte der Düngemittelverordnung ein, Arsen wurde nicht bestimmt.

1.2 Aufkommen von Klärschlammasche in Deutschland

Von den 2056486 Mg TM/a anfallenden kommunalen Klärschlamm in Deutschland werden etwa 49 % thermisch verwertet (1015010 Mg TM/a). Davon entfallen etwa 44 % auf die Monoverbrennung, 44 % auf die Mitverbrennung, 3 bis 4 % auf die Mitverbrennung in Müllverbrennungsanlagen und 8 bis 9 % auf Zementwerke. Der Anteil der thermischen Klärschlammverwertung hat in dem Zeitraum von 1995 bis 2007 von 12 % auf 49 % zugenommen [6].

Die technisch maximal verfügbare Kapazität der Monoverbrennungsanlagen beträgt in Deutschland derzeit 560000 Mg TM/a, was etwa 27 % des in Deutschland anfallenden kommunalen Klärschlamm entspricht [7]. Weiterhin werden 592552 Mg TM/a in der Landwirtschaft und 386906 Mg TM/a im Landschaftsbau stofflich verwertet, weitere 75371 Mg TM/a gelangen in die sonstige stoffliche Verwertung [8]. Damit werden in Deutschland derzeit ca. 51 % des kommunalen Klärschlamm stofflich verwertet und somit

auch 51 % des darin enthaltenen Phosphors (= 31600 Mg/a) [9].

Durch die zu erwartende Verschärfung der Grenzwerte im Zuge der geplanten Novellierung der Klärschlammverordnung [10] und durch steigende Vorbehalte gegen eine landwirtschaftliche Klärschlammverwertung muss zukünftig mit einem steigenden Anteil der thermischen Verwertung gerechnet werden. Dies wird dazu führen, dass der Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen eine größere Bedeutung zukommt. Es ist offensichtlich, dass dies nur bei der Monoverbrennung von Klärschlämmen möglich ist. Bei der Mitverbrennung in Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen oder in Zementwerken ist der Phosphor durch Einbindung ins Produkt bzw. durch die Verdünnung in den entstehende Aschen unwiederbringlich verloren. Dies betrifft derzeit etwa 27 % des deutschen Klärschlamm und den darin enthaltenen Phosphor (= 17000 Mg P/a). Weitere 21 % sind in den anfallenden Mono-Klärschlammaschen enthalten (= 13360 Mg P/a), was einem Rückgewinnungspotenzial von etwa 11,6 % der

Asche Nr.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [%]	Cu [mg/kg]	Zn [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cd [mg/kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]	Ni [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Fe [g/kg]	Fe/P [molar]	Direktes Recycling
1	18,4	1050	1790	137	27	46	56	24	0,17	A, C
2	25,2	907	2220	79	15	44	57	15	0,07	A, C
3	18,0	844	3810	239	25	95	254	130	0,92	nicht mgl.
4	18,0	1710	1550	155	17	47	71	138	0,97	nicht mgl.
5	22,6	545	1320	75	17	30	51	114	0,64	B, C
6	20,2	929	2920	141	21	59	127	91	0,57	C
7	20,8	2270	3160	121	17	57	75	106	0,65	C
8	15,4	710	1990	233	29	125	223	117	0,96	nicht mgl.
9	9,5	409	1220	79,6	22	108	211	134	1,79	nicht mgl.
10	7,1	289	885	47,6	20	45	59	25	0,45	nicht mgl.
11	10,0	676	2030	206	47	169	181	99	1,25	nicht mgl.
12	14,8	591	346	9,89	<14	22	62	21	0,18	A, B, C
13	19,1	1120	2290	309	22	74	97	95	0,63	nicht mgl.
14	6,4	679	2230	15,1	<31	74	147	57	1,12	nicht mgl.
15	9,7	804	9460	165	27	106	303	106	1,38	nicht mgl.
	10% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> für P-Dünger	200	200	150	50	80	Grenzwert DüMV			
		700	5000	150	50	80	Düngemittel mit Spurennährstoffen			
A	ggf. geeignet für Thermphos			Fe/P [molar] Verhältnis von < 0,2 erforderlich						
B	direkt als Düngemittel mit Spurennährstoffen geeignet			200 mg/kg < Cu < 700 mg/kg und 200 mg/kg < Zn < 5000 mg/kg						
C	geeignet als Ausgangsstoff für Düngemittel			Cu und Zn Gehalte zu hoch --> Verdünnung erforderlich						
nicht mgl.	Direkte Verwertung nicht mgl.			z.B. Aufarbeitung mit dem Ashdec Verfahren, andere P-Rückgewinnung						

Tabelle 2: Verwendungsmöglichkeiten der 15 untersuchten Klärschlammaschen

	sedimentär						magmatisch				Klärschlammaschen, die die Grenzwerte der DüMV einhalten	
	USA		Marokko		China		Mittlerer Osten		Russland (Kola)		von	bis
mg/kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	von	bis	von	bis	von	bis	von	bis	von	bis	von	bis
As	22	76	28	40	26	76	6	107	3	26	31	136
Cd	19	290	46	116	<6	7	5	107	0,26	3	<14	27
Cr	189	2011	229	852	53	97	77	705	33	77	225	627
Cu	30	73	3	67			15	95	38	77	2409	10929
Hg	0,16	0,916	0,122	3	0,015	0,62	0,006	0,06	0,010	0,026	1	nur 1 Asche
Ni	60	117		79			61	245	5	38	131	293
Pb	15	54	21	43	4	18	3	101	5	84	67	746
V	73	2428	266	611	24	235	181	929	256		222	nur 1 Asche
Zn	644	1206		797			89	1931	49	59	2343	15214
U	205	568	238	473	68	91	123	521	26	74	17	179
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [%]	32 *		33 *		34 *		33 *		39 *		21	

Tabelle 3: Vergleich der Schwermetallgehalte in Klärschlammaschen und Rohphosphat, bezogen auf den Phosphorgehalt, verändert nach [28]

deutschen Phosphorimporte von 115 000 Mg P/a entspricht [6, 9].

Die anfallenden Klärschlammaschen werden größtenteils unter Tage verbracht oder in der Zement- und Asphaltindustrie verwertet [6]. Eine stoffliche Verwertung bzw. Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen findet in Deutschland nur in geringem Umfang statt.

### 1.3 Phosphorrecycling aus Klärschlammaschen

Als die Forschung zur Phosphorrückgewinnung vor etwa zehn Jahren diskutiert und initiiert wurde, standen keine direkten Verwertungsmöglichkeiten für Klärschlammaschen zur Verfügung. Die unterschiedlichen Verfahrensentwicklungen konzentrierten sich daher auf die Schwermetallentfrachtung und anschließende Überführung des Wertstoffs Phosphor in eine als Dünger oder als Rohstoffersatz verwertbare Form.

Da der Phosphor in Klärschlammaschen hauptsächlich als schwerlösliche Calcium-(Whitlockit) und Aluminiumphosphate vorliegt, ist die Trennung von Phosphor und Schwermetallen grundsätzlich chemikalien- und/oder energieintensiv. Eine Möglichkeit ist der nasschemische Aufschluss der Aschen mit Säure oder Base – gefolgt von einer Trennung der gelösten (Schwer-) Metallionen vom Phosphor – etwa durch Fällungsverfahren (pH-Anhebung, sulfidisch [11, 12]), durch Nanofiltration [13], durch Flüssig-flüssig-Extraktion (PASH-Verfahren) [14] oder durch Ionentauscher (BioCon-Verfahren) [15]. Keiner dieser nasschemischen Ansätze wurde bisher im Pilotmaßstab realisiert, unter anderem deshalb, weil absehbar war, dass das resultierende Produkt teurer würde als der am Markt verfügbare Phosphor. Großtechnische Erfahrungen und belastbare Wirtschaftlichkeitsberechnungen liegen deshalb nicht vor.

Technisch umgesetzt und erprobt wurde hingegen die thermochemische Abtrennung der Schwermetalle als Schwermetallchloride [16]. Bei diesem durch ein Konsortium im Rahmen des EU-Forschungsprojektes SUSAN entwickelten Verfahren werden Klärschlammaschen unter Zugabe von Magnesium- und/oder Calciumchlorid in einem erdgasbefeierten Drehrohröfen auf ca. 1000 °C erhitzt. Dabei bilden sich flüchtige Schwermetallchloride, die mit dem Abgasstrom entweichen und in der Rauchgasreinigung abgetrennt werden. Durch die Erhitzung kommt es außerdem zu einer Phasenumwandlung der Phosphorverbindungen von Whitlockit und Aluminiumphosphat zu besser löslichen Magnesiumphosphat und Calcium-Magnesium-Phosphatverbindungen [17]. Eine Pilotanlage wurde von der Firma Ashdec Umwelttechnik GmbH in Leoben (Österreich) gebaut und 2008 in Betrieb genommen [18].

## 2 Recyclingoptionen für Klärschlammaschen

Durch die Änderung der Düngemittelverordnung (DüMV) [19], die ein direktes Recycling geeigneter, schwermetallarmer Klärschlammaschen ermöglicht, durch den möglichen Einsatz von eisenarmen Klärschlammaschen in der thermischen Phosphatindustrie [20] sowie durch die Entwicklung des thermochemischen Verfahrens rückt ein vollständiges Recycling des Phosphors aus Klärschlammaschen in greifbare Nähe. Dabei kristallisieren sich je nach Zusammensetzung der Klärschlammasche unterschiedliche Recyclingoptionen heraus. Einige Klärschlammaschetypen können ohne vorherige Abtrennung

der Schwermetalle direkt als Dünger oder als Ersatz für Rohphosphat in der elektrothermischen Phosphatindustrie verwertet werden. Klärschlammaschen, deren Zusammensetzung eine derartige direkte Verwertung nicht zulässt, können durch das thermochemische Verfahren zu schwermetallarmen P-Düngern aufbereitet werden.

### 2.1 Verwertung im elektrothermischen Phosphorprozess

Die direkte Substitution von Rohphosphat durch Klärschlammaschen im elektrothermischen Phosphorprozess scheint für eisenarme Aschen die einfachste Möglichkeit der Phosphorrückgewinnung zu sein.

Das Recycling von Klärschlammaschen wird bei der Firma Thermphos in Vlissingen (Niederlande) in Zusammenarbeit mit der größten europäischen Klärschlammverbrennungsanlage Slibverwerking Noord-Brabant (SNB) in Moerdijk (Niederlande), die mit 95 000 Mg/a etwa 27 % des niederländischen Klärschlamm-aufkommens verbrennt, umgesetzt [21]. Hintergrund ist das Bestreben von Thermphos, in einem ersten Schritt bis zu 20 % seines Rohphosphatbedarfs durch Klärschlammaschen zu ersetzen. Bei einem jährlichen Rohphosphateinsatz von 600 000 Mg/a wären dies ca. 120 000 Mg/a, was bei einem Klärschlamm-scheeaufkommen von etwa 30 g/(EW × d) einem Recyclingpotenzial von ca. 11 Millionen EW entspricht. Die selbst gesteckte Recyclingquote von 20 % ist allerdings keine technische Obergrenze. Bei einem vollständigen Ersatz von Rohphosphat durch Klärschlammaschen läge das Gesamtrecyclingpotenzial der Anlage in Vlissingen bei 600 000 Mg/a (54 Millionen EW). Dies ist mehr als die jährliche Klärschlamm-schemenge der Niederlande (150 000 Mg/a) und Deutschland (300 000 Mg/a) zusammen.

Die elektrothermische Erzeugung von Phosphor ist ein energieintensiver Prozess (13 kWh/kg P), bei dem Phosphor aus Rohphosphat bei 1500 °C unter Zugabe von Koks zu weißem Phosphor (P<sub>4</sub>) reduziert wird. Der Phosphor, der den Ofen zusammen mit dem Kohlenmonoxid über die Gasphase verlässt, wird anschließend unter Luftabschluss als P<sub>4</sub> kondensiert [22]. Durch Zugabe von SiO<sub>2</sub> wird zusammen mit dem im Rohphosphat enthaltenen Calciumoxid eine flüssige Schlacke erzeugt, die als Reststoff abgezogen und im Straßenbau eingesetzt wird. Im Rohphosphat enthaltenes Eisen bildet Ferrophosphor (25 % Phosphatanteil), das in der Stahlproduktion Verwendung findet. Wegen der damit verbundenen reduzierten Ausbeute an reinem Phosphor dürfen die eingesetzten Klärschlammaschen einen Eisengehalt von 0,2 Fe/P [mol/mol] nicht überschreiten. Die bei den hohen Temperaturen flüchtigen Metalle, wie Zink, Cadmium und Blei, gelangen in die Gasphase und werden als Staub in der Rauchgasreinigung abgetrennt und in den Prozess zurückgeführt. Die Schwermetalle reichern sich im System an und müssen abgezogen und entsorgt werden. Auch hohe Kupfergehalte in der Klärschlammasche sind unerwünscht, da Kupfer in das Ferrophosphat gelangt und dessen Verwendbarkeit in der Stahlindustrie einschränkt [23].

Voraussetzungen für den Einsatz von Klärschlammaschen bei Thermphos

Damit die Aschen in diesem Prozess eingesetzt werden können, muss die Zusammensetzung eine Reihe von Voraussetzungen erfüllen. Tabelle 2 zeigt, dass das geforderte molare Verhältnis

von Eisen zu Phosphor von  $< 0,2$  nur von drei der 15 untersuchten Klärschlammaschen unterschritten wird. Bei all diesen Aschen wurden Aluminiumsalze als Fällmittel zur P-Elimination eingesetzt. Ob diese Aschen tatsächlich bei Thermphos einsetzbar sind, hängt jedoch auch von anderen Inhaltsstoffen ab und muss im Einzelfall geprüft werden.

#### Umstellung von Eisen- auf Aluminiumfällung

Falls keine zu hohen Eiseneinträge durch das Abwasser (Fremdwasser) vorliegen, kann ein niedrigerer Eisengehalt bei den meisten Klärschlammaschen durch den Verzicht auf eisenhaltige Fällmittel – sowohl in der biologischen Reinigungsstufe, als auch in der Faulung – erreicht werden. Die Umstellung auf aluminiumhaltige Fällmittel oder ausschließliche biologische Phosphorelimination verursacht gegebenenfalls höhere Kosten (höhere Fällmittelpreise, externe Biogasentschwefelung, falls eine Faulung betrieben wird, schlechtere Entwässerungsergebnisse), andererseits können Einsparungen bei der Entsorgung/Verwertung der Klärschlammaschen erzielt werden. Zukünftig könnten Betreiber von Monoverbrennungsanlagen, die Fremdschlämme annehmen und über die Möglichkeit einer getrennten Verbrennung/Annahme von Klärschlämmen verfügen, zum Beispiel die niedrigeren Verwertungskosten der eisenarmen Aschen an die Kläranlagenbetreiber weiterreichen.

Die SNB verbrennt Klärschlämme je nach Herkunft getrennt und erzeugt so eine eisenarme Asche, die bei Thermphos verwertet wird. Die SNB will den Anteil eisenarmer Klärschlämme bis zum Jahr 2013 von derzeit 20 % auf 50 % erhöhen und unterstützt die Kläranlagenbetreiber bei der Umstellung auf Aluminiumfällmittel oder ausschließliche biologische Phosphorelimination [24].

Die eisenreiche Fraktion könnte zukünftig beispielsweise mit dem thermochemischen Verfahren zu Dünger aufgearbeitet werden, womit ein 100-%iges Phosphorrecycling aus Klärschlammaschen gewährleistet wäre.

Der erhebliche Vorteil dieses Recyclingweges besteht für die Betreiber von Kläranlagen und Klärschlammverbrennungen darin, dass keinerlei Investitionskosten für Rückgewinnungsanlagen erforderlich sind. Hinsichtlich einer direkten Verwertung von Klärschlammaschen erscheint der Aufwand, die Zusammensetzung der Klärschlammaschen durch abwasserseitige Maßnahmen und getrennte Verbrennung in geeigneter Weise zu beeinflussen, leichter zu realisieren als die meisten Rückgewinnungsverfahren.

## 2.2 Die direkte Verwendung von Klärschlammaschen als Dünger

### Die neue Düngemittelverordnung

Mit der im Dezember 2008 in Kraft getretenen Düngemittelverordnung hat der Gesetzgeber die Grundlage für die direkte Verwertung von Klärschlammaschen in der Düngemittelindustrie geschaffen und Klärschlammaschen als Hauptbestandteile für Düngemittel zugelassen. Die Grenzwerte für Schadstoffe in Düngemitteln gelten grundsätzlich für alle der Verordnung unterliegenden Endprodukte sowie für die zur Herstellung verwendeten Ausgangsstoffe (also auch für die Klärschlammaschen), wodurch sich ein Verdünnungsverbot für die Schadstoffe ergibt.

### Kupfer und Zink

Die Schwermetalle Kupfer und Zink, die in Klärschlammaschen in Konzentrationen von durchschnittlich 0,9 g Cu/kg und

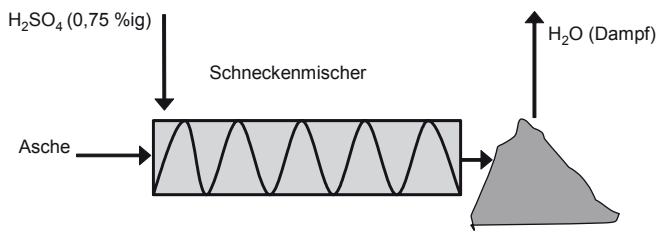


Abb. 1: Direkter Aufschluss von Klärschlammasche

2,5 g Zn/kg auftreten (Tabelle 2), werden in der Düngemittelverordnung als (Spuren-) Nährstoffe betrachtet und sind in der Liste der Schadstoffe nicht aufgeführt. Mit dieser Regelung wird der Tatsache Rechnung getragen, dass Kupfer und Zink erst ab bestimmten Konzentrationen pflanzenschädliche Auswirkungen haben.

Düngemittel müssen ab einem Gehalt von 0,02 % Cu (200 mg/kg) und 0,02 % Zn (200 mg/kg) als „Düngemittel mit Spurennährstoffen sowie Spurennährstoffdünger“ gekennzeichnet werden. Die Höchstgehalte dürfen dann 700 mg/kg für Cu und 0,5 % (5 g/kg) für Zink nicht überschreiten. Da sich diese Kennzeichnungsgrenzwerte für Kupfer und Zink auf das Endprodukt beziehen, können die zulässigen Höchstgehalte – anders als bei den Schadstoffen – durch eine Verdünnung mit kupfer- und zinkarmen Hauptbestandteilen (zum Beispiel Rohphosphat) unterschritten werden.

#### Schwermetallgehalte von Klärschlammaschen und Rohphosphat

Klärschlammaschen enthalten im Vergleich zu den in Deutschland verwendeten Rohphosphatsorten deutlich weniger Uran

und Cadmium. Nach Angaben des Julius-Kühn-Instituts (JKI) weisen die in Deutschland verwendeten Phosphatdünger, die vorwiegend aus Israel, Marokko und Algerien stammen, durchschnittlich 100 bis 130 mg U/kg Rohmaterial auf [5], dies entspricht bei einem  $P_2O_5$ -Gehalt von 32 % 312–406 mg U/kg  $P_2O_5$ . Bei den 15 untersuchten Klärschlammaschen liegt dieser Wert im Mittel sieben- bis zehnmal niedriger (41 mg U/kg  $P_2O_5$ , Tabelle 1). Auch hinsichtlich des Cadmiumgehalts weisen Klärschlammaschen mit durchschnittlichen Konzentrationen von 23,5 mg Cd/kg  $P_2O_5$  deutlich geringere Werte als die meisten Rohphosphate auf (Tabelle 3). Von 15 untersuchten Aschen die in der neuen Düngemittelverordnung festgelegten Schadstoffgrenzwerte für Hauptkomponenten ein (Tabelle 2). Der hohe Aufwand einer Abtrennung der Schwermetalle ist für diese Aschen gesetzlich nicht mehr erforderlich; das Material kann direkt als Ausgangsstoff für die Herstellung von Düngern verwendet werden. Zwei Aschen (Nr. 10 und 14) halten zwar die Grenzwerte der Düngemittelverordnung ein, weisen jedoch zu niedrige Phosphorgehalte für eine direkte Verwertung als Phosphordünger auf (mindestens 10 %  $P_2O_5$ ).

Die Grenzwerte der übrigen sieben Aschen werden jeweils bei den Schwermetallen Blei und Nickel überschritten.

Klärschlammasche wird bereits jetzt als P-Dünger oder mit Kalk vermischt als P-haltiger Kalkdünger vermarktet (Konverterkalk mit Phosphatdünger, kohlenaurer Kalk mit Phosphat) [25]. Die direkte Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors spielt bei den kalkhaltigen Phosphatdüngern eine untergeordnete Rolle.

Es ist davon auszugehen, dass ein hohes Fe/P-Verhältnis in Klärschlammaschen die Phosphorverfügbarkeit reduziert, so-

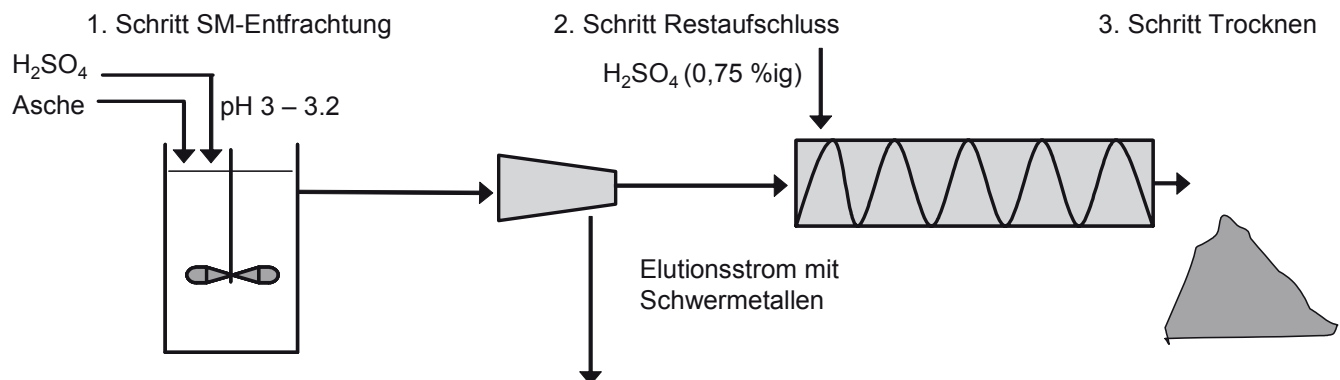


Abb. 2: Direkter Aufschluss von Klärschlammasche mit Schwermetall-Entfrachtung

	Na	Mg	Al	P	$P_2O_5$	K	Ca	Cr	Fe	Mn
	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[%]	[g/kg]	[g/kg]	[mg/kg]	[g/kg]	[g/kg]
Asche	n.g.	11,0	121	85	19,5	11,0	107	64	25	n.g.
Asche + $H_2SO_4$	2,5	6,2	60	43	9,9	5,7	54	38	8	0,7
Asche SM-entfrachtet	1,3	3,2	57	43	9,8	3,9	52	33	8	0,3
	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Cd	Tl	Pb	U	
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	mgCd/kg $P_2O_5$	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	
Asche	53	1120	2100	n.g.	4,8	25	n.g.	145	9,8	
Asche + $H_2SO_4$	32	601	1178	13,6	2,9	292	0,209	114	5,3	
Asche SM-entfrachtet	28	345	887	12,6	1,1	117	< BG	110	5,2	

Tabelle 4: Zusammensetzung der Ausgangsasche, der aufgeschlossenen Asche sowie der von Schwermetallen entfrachteten Asche

dass ebenso wie bei der Verwertung in der elektrothermischen Phosphatindustrie auch für diesen Verwertungsweg niedrige Eisengehalte anzustreben sind [26].

#### Einfache Aufbereitungsverfahren für Klärschlammaschen

Da der Phosphor in Klärschlammaschen im Wesentlichen als wasserunlösliches Calciumphosphat (Whitlockit) und Aluminiumphosphat vorliegt und daher nicht kurzfristig pflanzenverfügbar ist, wurden in Zusammenarbeit mit der Firma ICL Fertilizers Deutschland GmbH (Ludwigshafen) unterschiedliche Klärschlammaschen in Anlehnung an die Herstellung von Superphosphat im Labormaßstab mit Schwefelsäure aufgeschlossen.

Bei der Herstellung von Superphosphat aus Rohphosphat verbleiben die Schwefelsäure und sämtliche in dem Rohphosphat enthaltenen Ausgangsstoffe – und damit auch die Schadstoffe – in dem Produkt. Üblicherweise sind etwa 80 % des Phosphors in Superphosphat wasserlöslich. Im Rahmen der Versuche wurde je eine eisen- und aluminiumhaltige Klärschlammasche mit unterschiedlichen Mengen an Schwefelsäure aufgeschlossen (Abbildung 1).

Beim Aufschluss der reinen Aluminiumaschen ließ sich der Aufschlussgrad durch Erhöhung der Schwefelsäurezugabe von 48 % auf bis zu 90,6 % erhöhen. Der Aufschlusskuchen zeigte eine gute Konsistenz, trocknete schnell und war nicht klebrig. Im Fall der eisenhaltigen Klärschlammaschen war die Konsistenz schmierig und klebrig, das Material trocknete nicht. Der Aufschlussgrad lag bei nur etwa 60 % und konnte auch durch eine Erhöhung der Schwefelsäurezugabe nicht weiter gesteigert werden. Dieses Ergebnis bestätigt die negative Rolle, die dem Eisen auch bei der Bindung von Phosphat im Boden zugeschrieben wird [24]. Die Zusammensetzung der so aufgeschlossenen Klärschlammasche ist in Tabelle 4 angegeben.

#### Variation des Verfahrens zur Abreicherung von Schwermetallen

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde ein abgewandeltes Aufschlussverfahren entwickelt, bei dem die Schwefelsäure in zwei Teilschritten zugegeben wird. Im ersten Schritt wird ein Teil der Schwefelsäure in verdünnter Form in einem hohen Flüssig-fest-Verhältnis zu den Aschen gegeben und diese eluiert. Bei dem sich einstellenden pH-Wert von etwa 3 bleibt der Phosphor in der Asche gebunden, wobei ca. 60 % des Cadmiums, 60 % des Kupfers und 30 % des Zinks in Lösung gehen. Die Schwermetalle können mit der Säure abgetrennt werden. Danach wird die so eluierte und schwermetallentfrachtete Asche mit der restlichen Schwefelsäure aufgeschlossen (Abbildung 2). Die Gesamteinsatzmenge an Schwefelsäure ist gleich wie beim direkten Aufschluss. Zusätzlich ist noch der saure Abwasserstrom zu neutralisieren, um die gelösten Schwermetalle zu fällen. Die Zusammensetzung des so entstehenden Düngers ist in Tabelle 4 angegeben.

Um zu klären, ob sich die Phosphatverfügbarkeit durch den Säureaufschluss verbessern lässt, werden derzeit Pflanzversuche am Institut für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt. Weitere Feldversuche an der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock sind geplant.

### 3 Fazit

Knapp 50 % der jährlich in Deutschland anfallenden 2,1 Millionen Mg TM kommunalen Klärschlamm werden thermisch behandelt bzw. entsorgt. Nur ein verschwindend geringer Anteil des darin enthaltenen Phosphors werden derzeit genutzt. Mittlerweile stehen aber unterschiedliche Optionen zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen von Monoverbrennungsanlagen zur Verfügung:

(1) Der einfachste Weg ist die Nutzung von eisenarmen Klärschlammaschen in der elektrothermischen Phosphatindustrie, wobei Rohphosphat direkt substituiert wird. Hohe Eisengehalte lassen sich durch abwasserseitige Maßnahmen und getrennte Verbrennung von Klärschlämmen reduzieren.

**Vorteile:** direkte Nutzung von ca. 90 % der im Kläranlagenzulauf vorhandenen Phosphatfracht, keine zusätzlichen technischen Maßnahmen notwendig.

**Nachteile:** europaweit nur ein Abnehmer. Nur für eisenarme Aschen nutzbar.

(2) Direkte Verwendung von Klärschlammaschen als Düngerohstoff oder Düngemittelzusatzstoff. Die Klärschlammasche kann zusätzlich durch Zugabe von Schwefelsäure aufgeschlossen und der Phosphor in eine pflanzenverfügbare Form überführt werden. Gegebenenfalls kann der Schwermetallgehalt durch eine zweistufige Säurezugabe mit Zwischenelution weiter reduziert werden.

Die direkte Nutzung von aufgeschlossenen Klärschlammaschen führt – bezogen auf den Phosphorgehalt – zu den gleichen Schwermetalleinträgen wie die landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung. Die organischen Schadstoffe werden hingegen restlos zerstört, das heißt, die im Klärschlamm aufkonzentrierten organische Schadstoffe werden nicht recycelt, sondern endgültig beseitigt.

Klärschlammaschen enthalten deutlich weniger Uran und Cadmium als Rohphosphat – allerdings wesentlich höhere Konzentrationen an Zink, Kupfer Nickel und Blei. Derzeit kommt nur für einen Teil der Aschen eine direkte Verwertung als Dünger in Frage.

**Vorteile:** direkte Nutzung des Phosphors als Dünger, keine zusätzlichen Rückgewinnungstechniken erforderlich.

**Nachteile:** keine Schwermetallausschleusung (das heißt, Schwermetallverfrachtung entspricht der direkten landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung).

Für Monoverbrennungsanlagen besteht die Möglichkeit, durch eine gezielte Beeinflussung der Aschenzusammensetzung ein Phosphorrecycling zu ermöglichen und Entsorgungskosten einzusparen, ohne dass Investitionen in Rückgewinnungsanlagen erforderlich sind. Die Aschezusammensetzung kann für beide direkte Verwertungswege durch eine getrennte Verbrennung von Schlämmen, abwasserseitige Maßnahmen sowie eine konsequente Einleiterüberwachung und Reduktion unerwünschter Abwasserinhaltsstoffe an der Quelle positiv beeinflusst werden.

(3) Mit dem thermochemischen Verfahren der Ashdec Umwelttechnik AG steht darüber hinaus ein für alle Aschetypen geeignetes Rückgewinnungsverfahren zur Verfügung, mit dem die Schwermetallgehalte der Klärschlammaschen sicher reduziert und ein schadstoffarmer Phosphordünger erzeugt wird.

**Vorteil:** geringe Qualitätsanforderungen für die verwertbaren Klärschlammaschen.

**Nachteil:** zusätzlicher Aufbereitungsschritt, hoher Energieverbrauch von ca. 600 bis 800 kWh/Mg [27].

### Dank

Die Autoren bedanken sich bei *Markus Heene* und *Ullrich Burkart* von der Firma ICL Fertilizers Deutschland GmbH (Ludwigshafen) für die gute Zusammenarbeit bei der Entwicklung des Klärschlammaschenaufschlusses. Weiterer Dank geht an das Bundesministerium für Forschung und Bildung (BMBF) für die Unterstützung der wissenschaftlichen Arbeit im Rahmen des BMBF-Verbundprojekts ProPhos „Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser, Klärschlamm und Rückständen thermischer Klärschlammverwertung“.

### Literatur\*)

- [1] P. Cornel: Prinzipielle Möglichkeiten zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammasche, in: Verein zur Förderung des Instituts WAR (Hrsg.): *Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammasche*, 66. Darmstädter Seminar –Abwassertechnik – am 7. November 2002 in Darmstadt

\*) Hier sind lediglich die wichtigsten Literaturstellen genannt. Eine vollständige Liste kann per E-Mail beim Korrespondenzautor *Sebastian Petzet* angefordert werden.

- [2] *USGS Mineral Commodity Summaries: Phosphate Rock*, U. S. Geological Survey (USGS), 2009  
[http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate\\_rock/mcs-2009-phosp.pdf](http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/mcs-2009-phosp.pdf)
- [3] N. Gilbert: Environment: The disappearing nutrient, *Nature*, 2009, 461 (7265), 716–718
- [4] H. Elsner: Stand der Phosphat-Reserven weltweit, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Hannover (BGR), Vortrag, Braunschweiger Nährstofftage, am 10. Dezember 2008  
[www.jki.bund.de/cln\\_045/nn\\_1269000/DE/veroeff/bs\\_\\_naehrstofftage/2\\_\\_Elsner.pdf.html](http://www.jki.bund.de/cln_045/nn_1269000/DE/veroeff/bs__naehrstofftage/2__Elsner.pdf.html)
- [5] Uran in Phosphatdüngemitteln, Uran im Düngemittel-, Bodenschutz- und Wasserrecht, *Bundestags-Drucksache* 16/10968 vom 5. Januar 2009  
<http://dip21.bundestag.de/dip21/btd/16/115/1611539.pdf>
- [6] M. Jasper, F. Lehrmann, K. Steier: Stand und Perspektiven der thermischen Klärschlammbehandlung, *KA*, 2009 (56), Nr. 10, 1014–1026
- [9] 21. DWA-Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen 2008, *KA*, 2009 (56), 996–1000
- [11] C. A. Schaum: *Verfahren für eine zukünftige Klärschlammbehandlung, Klärschlammkonditionierung und Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammmasche*, Dissertation, TU Darmstadt, 2007, WAR-Schriftenreihe, Band 185
- [13] C. Niewersch, S. Petzet, J. Henkel, T. Wintgens, T. Melin, P. Cornel: Phosphorus recovery from eluated sewage sludge ashes by nanofiltration, in: Ashley, K., Mavinic, D, Koch, F. (Hrsg.): *International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams*, 10. bis 13. Mai 2009, Vancouver, Kanada, S. 159–167, IWA Publishing, London
- [14] D. Montag: The PASH process for P-recovery and overview of the German Funding Programme "Recycling management of plant nutrients, especially phosphorus, BALTIC 21 Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice, Joint conference by Julius Kühn-Institut (JKI) and BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 28. bis 30. September 2009
- [16] G. Kley, P. Köcher, R. Brenneis: Möglichkeiten zur Gewinnung von Phosphor-Düngemitteln aus Klärschlamm-, Tiermehl- und ähnlichen Aschen durch thermochemische Behandlung, Tagungsband „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abfällen“, S. 7/1–7/16; Berlin, 6./7. Februar 2003, RWTH Aachen und Umweltbundesamt, Berlin
- [21] W. J. Schipper, L. Korving: Full-scale plant test using sewage sludge ash as raw material for phosphorus production, in: Ashley, K., Mavinic, D, Koch, F. (Hrsg.): *International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams*, 10. bis 13. Mai 2009, Vancouver, Kanada, S. 159–167. IWA Publishing, London
- [27] C. Adam: Techniques for P-recovery from wastewater, sewage sludge and sewage sludge ashes – an overview, BALTIC 21 Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice, Joint conference by Julius Kühn-Institut (JKI) and BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 28. bis 30. September 2009
- [28] S. Kratz: Schwermetalle in P-Düngemitteln, Vortrag 2003 – Phosphor-Informationstag – Was Sie schon immer über Phosphordüngung wissen wollten! 27. November 2003, Braunschweig  
[www.fal.de/cln\\_044/nn\\_787874/SharedDocs/01\\_\\_PB/DE/Downloads/Naehrstofftage/P-Tag/P-Tag-download-6.html](http://www.fal.de/cln_044/nn_787874/SharedDocs/01__PB/DE/Downloads/Naehrstofftage/P-Tag/P-Tag-download-6.html)

## Autoren

Dipl.-Ing. Sebastian Petzet, Prof. Dr.-Ing. Peter Cornel  
Technische Universität Darmstadt  
Institut IWAR  
Fachgebiet Abwassertechnik  
Petersenstraße 13, 64287 Darmstadt

E-Mail: [s.petzet@iwar.tu-darmstadt.de](mailto:s.petzet@iwar.tu-darmstadt.de)

