

Kein technisches Verfahren, das alle Vorteile unter einen Hut bringt

Phosphorrecycling: Probleme und Herausforderungen

Phosphor ist weltweit gesehen eine der knappsten lebensnotwendigen Ressourcen. Es ist deshalb nur logisch, dass in der revidierten Technischen Verordnung über Abfälle ein Recycling aus phosphorreichen Abfällen wie beispielsweise Klärschlamm gefordert wird. Aber mit der Umsetzung dieses Gebots sind zahlreiche Probleme und Herausforderungen verbunden.

Von Mathias Breimesser und Jürg Liechti

Das Element Phosphor ist essenzieller Bestandteil allen Lebens auf der Erde. Unter anderem ist Phosphor in den DNA- und RNA-Strängen im Zellkern enthalten und ist Bestandteil von Adenosintriphosphat (ATP), der «Energiewährung» von lebenden Zellen. In natürlichen Ökosystemen geht dieses lebenswichtige Element nicht verloren oder wird verbraucht, sondern ist in einen Zyklus eingebunden. Verrottende Biomasse gibt Phosphor an den Boden ab, wo er für Mikroorganismen und Pflanzen wieder verfügbar ist.

Ständig Verlust

Die gesamte Biomasse ist damit an den biologisch verfügbaren Phosphor gekoppelt. Will man die Menge an biologischer Materie erhöhen, so muss man der Umwelt Phosphor zuführen. Nichts anderes tut die industrielle Landwirtschaft, indem sie mineralischen Phosphor als Dünger einsetzt. Dies ermöglichte bisher die notwendigen Ertragssteigerungen um die

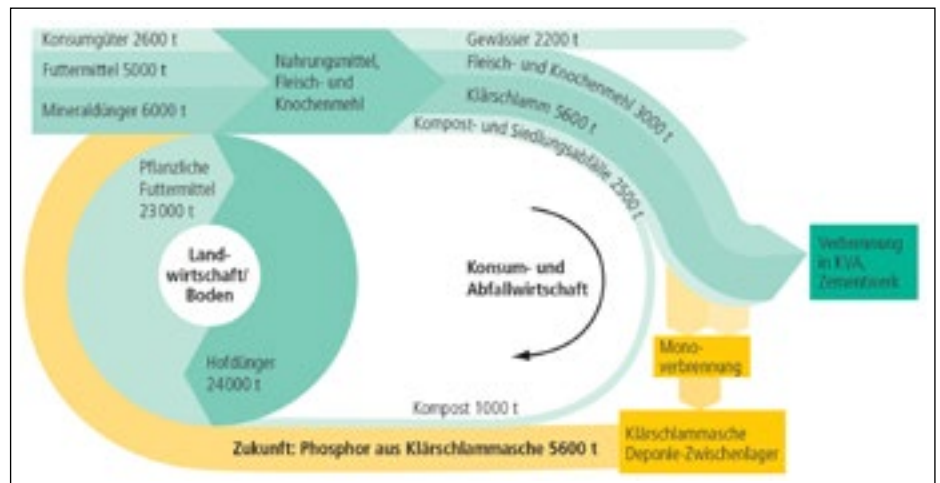


Abbildung 1 zeigt den Phosphor-Stofffluss heute und wie er geplant ist.

Quelle: AWEL, Kt. Zürich

stetig wachsende Weltbevölkerung zu ernähren. Im Gegensatz zu einem natürlichen Ökosystem treten im Phosphorkreislauf der modernen Landwirtschaft aber ständig Verluste auf: Phosphor wird über Lebensmittel und Schlachtabfälle dem System laufend entzogen und verschiedenen Abfallströmen zugeführt. Auch diese Verluste müssen mit mineralischem Phosphor kompensiert werden. Die globalen Phosphorlagerstätten sind jedoch begrenzt und auf wenige Gebiete weltweit beschränkt, Engpässe sind bereits absehbar, man spricht vom «Peak Phosphorus» analog zum «Peak Oil». Durch die Erschliessung qualitativ schlechterer Lagerstätten kommt zudem Phosphor auf den Markt, der stärker mit Schwermetallen wie zum Beispiel Uran belastet ist.

In der Schweiz landen beträchtliche Phosphormengen nach dem Konsum in der Kanalisation und schliesslich in der Kläranlage, zusammen mit den Abwässern aus Gewerbe und Industrie (insbesondere Lebensmittelindustrie, Holz- und Papierindustrie). Dieser Phosphor wird dem Abwasser entzogen (chemisch gefällt) und im Klärschlamm angereichert, um eine Überdüngung der Gewässer zu verhindern. Dieser Schlamm wird heute zum grössten Teil (85%) vergoren, das heisst ausgefault,

wobei Biogas und gefaulter Klärschlamm entstehen. Das Biogas trägt dabei etwa einen Drittel der enthaltenen Energie mit sich. Seit dem Verbot, Klärschlamm landwirtschaftlich auf Felder auszubringen, wird der Phosphor nicht mehr genutzt, sondern verbrannt respektive deponiert. In Abbildung 1 ist der Stofffluss des Phosphors in der Schweiz grafisch festgehalten. Würden diejenigen Phosphormengen recycelt, die heute durch Deponierung oder (unerwünschtem) Einbau in den Zement verloren gehen, könnte damit praktisch dieselbe Menge substituiert werden, die heute in Form von Mineraldüngern importiert werden muss. Es ist zweifellos ein Gebot der Nachhaltigkeit, dieses Recycling vorzunehmen und den Stoffkreislauf zu schliessen.

Das Phosphorrecycling ist alles andere als einfach. Nebst der eigentlichen technischen Realisierung sind zahlreiche weitere Herausforderungen zu bewältigen:

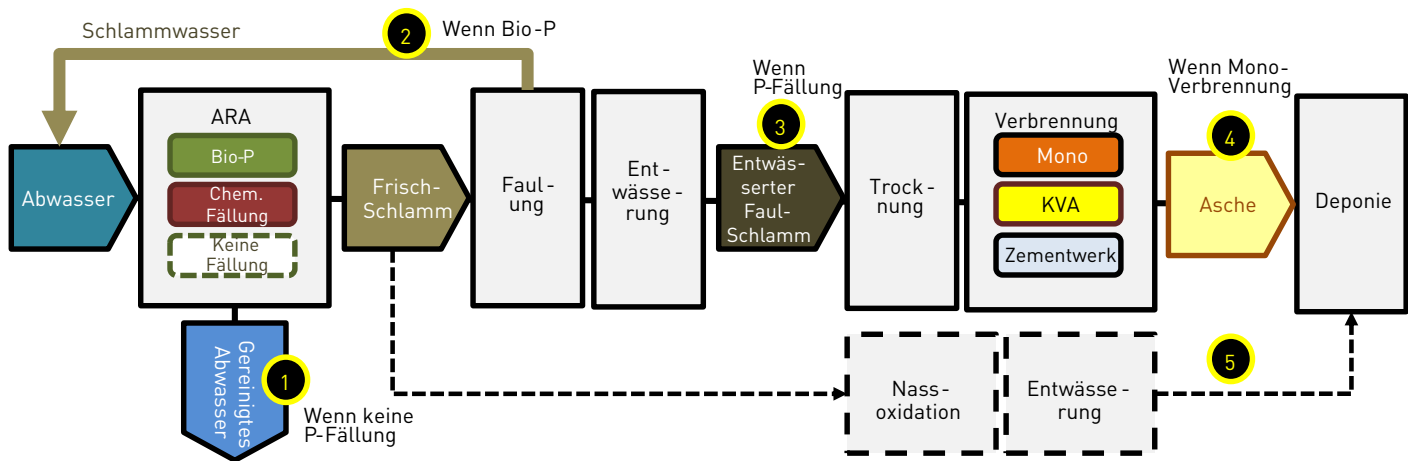
- Das Recycling muss wirtschaftlich tragbar sein, d.h. der zurückgewonnene Phosphor darf nicht massiv teurer sein als in Mineraldüngern importierter Phosphor
- Schadstoffe, die auf dem Abfallweg in den Phosphorstoffkreislauf mit hinein

MATHIAS BREIMESSER

Dr.-Ing., Chemiker, Gefahrgutbeauftragter, Neosys AG, Gerlafingen.

JÜRGEN LIECHTI

Dr. sc.nat., Physiker, CEO, Neosys AG, Gerlafingen.



NR.	PRINZIP, BEDINGUNGEN	VORTEILE	NACHTEILE
1	Rückgewinnung aus dem gereinigten Abwasser: Kristallisation oder Adsorption von Phosphor(-verbindungen). Dies ist nur möglich, wenn in der ARA der Phosphor nicht schon ausgefällt wird.	Kein Einsatz von Fällungsmittel in der ARA nötig. Der Klärschlamm ist P-frei, kann ohne Rücksicht auf P verbrannt werden und enthält weniger Schwermetalle / Salze	Geringe Rückgewinnungsquoten. Teure Verfahren weil sehr grosse Abwasserströme behandelt werden müssen
2	Rückgewinnung aus dem Schlammwasser. Auskristallisation als Magnesiumammoniumphosphat. Dies erfordert eine Aufkonzentration der Phosphorgehalte im Schlammwasser, was mit Hilfe eines Bio-P Verfahrens erreichbar ist. Der Schlamm darf nicht chemisch gefällt werden.	Kein Einsatz von Fällungsmittel in der ARA nötig. Der Klärschlamm ist P-frei, kann ohne Rücksicht auf P verbrannt werden und enthält weniger Schwermetalle / Salze. Es sind geringere Abwassermengen zu behandeln.	Sehr geringe Rückgewinnungsquoten. Technische Probleme in den ARAs wegen der Bio-P-Verfahren
3	Rückgewinnung aus dem Faulschlamm. Dafür muss der Schlamm in der ARA chemisch gefällt worden sein. Phosphor sowie Schwermetalle werden wieder eluiert und aus dem Eluat (möglichst separat) abgetrennt.	Der Klärschlamm ist nachher P-frei und kann ohne Rücksicht auf P verbrannt werden. Die zu behandelnden Volumina sind viel kleiner als bei 2. Die Rückgewinnungsquoten sind höher (70%).	Der rückgewonnene Phosphor ist mit Schwermetallen verunreinigt.
4a	Rückgewinnung aus der Asche nach einer Verbrennung des Klärschlammes. Dafür ist eine Mono-Verbrennung nötig, weil sonst die Asche nicht mehr auffindbar ist. Abtrennung der Schwermetalle pyrometallurgisch (Abdampfung als Schwermetall-Halogene).	Hohe Rückgewinnungsraten	Energienutzung ist schlecht, weil der Klärschlamm nicht bis zu hohen TS-Konzentrationen getrocknet werden kann. Hoher Energieeinsatz für die pyrometallurgische Behandlung.
4b	Rückgewinnung aus der Asche nach einer Verbrennung des Klärschlammes. Dafür ist eine Mono-Verbrennung nötig, weil sonst die Asche nicht mehr auffindbar ist. Abtrennung der Schwermetalle hydrometallurgisch (Aufschluss der Asche und gestaffelte Fällung von SM und Phosphor).	Hohe Rückgewinnungsraten	Energienutzung ist schlecht, weil der Klärschlamm nicht bis zu hohen TS-Konzentrationen getrocknet werden kann. Hoher Chemikalieneinsatz für die hydrometallurgische Behandlung.
4c	Rückgewinnung aus der Asche nach einer Verbrennung des Klärschlammes. Dafür ist eine Mono-Verbrennung nötig, weil sonst die Asche nicht mehr auffindbar ist. Keine Abtrennung der Schwermetalle. Aufschluss der Asche mit Phosphorsäure.	Sehr hohe Rückgewinnungsraten. Gute Bioverfügbarkeit des rezyklierten Phosphors.	Energienutzung ist schlecht, weil der Klärschlamm nicht bis zu hohen TS-Konzentrationen getrocknet werden kann. Starke Schwermetallbelastung des rezyklierten Phosphors.
5	Rückgewinnung aus dem Rückstand nach einer Nassoxidation des Klärschlammes. Dafür muss der Schlamm in der ARA chemisch gefällt worden sein. Phosphor sowie Schwermetalle können hydro- oder pyrometallurgisch abgetrennt werden (letzteres nur nach Trocknung).	Hohe Rückgewinnungsraten. Keine Energieverluste durch die Notwendigkeit, den Schlamm vor der Verbrennung zu Trocknen.	Hoher Chemikalienbedarf für die Nassoxidation. Schlechte Energiebilanz, wegen der grauen Energie in den Hilfsstoffen. Hohe Investitionskosten.

Abbildung 2/Tabelle: Aufgezeigt werden die möglichen Flüsse in der Abwasser- und Klärschlammwirtschaft. Die Tabelle verschafft einen Überblick über die Verfahrenstypen.

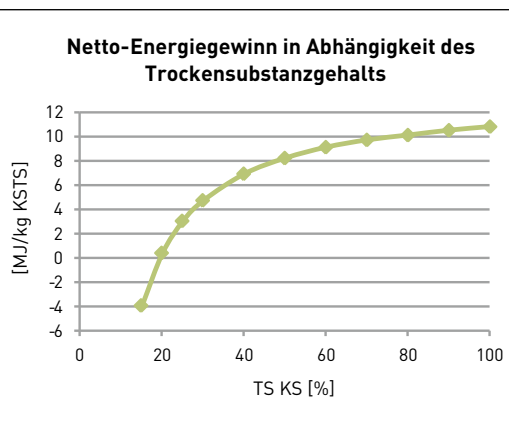


Abbildung 3: Netto-Energieinhalt von Klärschlamm in Abhängigkeit des Trocknungszustands.

geraten sind (z.B. Schwermetalle aus dem Klärschlamm), müssen abgetrennt werden

- Mit der im Klärschlamm enthaltenen Energie muss vernünftig umgegangen werden

Überblick über die Verfahren

Eine Phosphorrückgewinnung kann an mehreren Punkten ansetzen: Man kann entweder zuerst den Klärschlamm verbrennen und dann den aufkonzentrierten Phosphor aus der Asche zurückgewinnen, oder man kann zunächst den Phosphor aus dem Abwasser oder aus dem wässri-

gen Schlamm extrahieren und danach den Schlamm verbrennen. Die Verbrennung kann trocken oder als Nassoxidation erfolgen. Bei der Rückgewinnung des Phosphors aus der Verbrennungasche können pyrochemische oder nasschemische Verfahren zu Anwendung kommen. Je nach Verfahren variiert dabei der maximal mögliche Wirkungsgrad, es sind unterschiedliche Infrastrukturen und Aufwände von Energie oder Chemikalien notwendig, und schliesslich variiert die Qualität des Endproduktes in Bezug auf Schadstoffgehalt und biologische Verfügbarkeit des Phosphors.

Abbildung 2 in der Tabelle zeigen die möglichen Flüsse in der Abwasser- und Klärschlammwirtschaft und geben eine Übersicht über die Verfahrenstypen und ihre jeweiligen Vor- und Nachteile.

Es gibt leider noch kein Verfahren, welches alle Vorteile unter einen Hut bringt und keinen gravierenden Nachteil aufweist. Die Verfahrenswege mit einer Phosphorextraktion aus dem wässrigen Milieu weisen hohe Kosten und zu kleine Rückgewinnungsgrade auf. Die Nassoxidationsverfahren scheitern daran, dass gesamthaft tragbare Investitionskosten eine zentrale grosse Anlage bedingen. Ein Transport zu einer zentralen Anlage ist aber nur für entwässerte oder getrocknete Schlämme sinnvoll, aber nicht für Abwässer oder Dünnschlämme. Die Verbrennung in einem separaten Monoverbrennungssofen hat das Problem, dass die Energienutzung schlecht beziehungsweise nicht vorhanden ist, weil die Klärschlämme nicht genügend vorgetrocknet werden können (Verleimung). Zudem ist es noch nicht gelungen, die Schwermetalle bei einer Rückgewinnung aus der Asche so effizient abzutrennen, dass der rezyklierte Phosphor bedenkenlos als Dünger eingesetzt werden kann. Der Kanton Zürich plant deswegen, dass die phosphorreichen Aschen aus einer geplanten Klärschlamm-Monoverbrennung vorerst zwischengelagert werden, bis ein in allen Punkten überzeugendes Verfahren bereit steht.

Herausforderung 1: guter Recyclingwirkungsgrad

Erstes Ziel eines Rückgewinnungsverfahrens ist eine möglichst hohe Effizienz, es soll möglichst viel Phosphor aus dem Klärschlamm entnommen und dem Kreislauf

wieder zugeführt werden. Unter diesem Gesichtspunkt schneiden Verfahren auf Basis von Klärschlammmasche bereits sehr gut ab, es können 90% Effizienz erreicht werden. Zum Vergleich: Für Methoden auf Basis von entwässertem Klärschlamm werden 70% erwartet, während Entnahmeverfahren aus wässrigen Phasen noch unter 50% liegen.

Neben dem Recyclingwirkungsgrad ist zusätzlich noch entscheidend, in welcher Form der Phosphor vorliegt. Je nach chemischer Verbindungsart ist er mehr oder weniger verfügbar für Pflanzen. Bei schlecht verfügbarem Phosphor muss entsprechend mehr Dünger eingesetzt werden, oder über zusätzliche chemische Verfahrensschritte muss er in eine besser verfügbare Form gebracht werden.

Herausforderung 2: guter Energienutzungsgrad

Die in den Klärschlämmen netto enthaltene Energie wird in Zementwerken zu 70 bis 80% genutzt und in KVA zu 30 bis 80%. Dabei hängt die verfügbare Nettoenergie aber sehr vom Trocknungszustand des Schlamms ab, wie die Abbildung 3 zeigt. Die Feuchtigkeit in den Schlämmen muss im Verbrennungsprozess nämlich als Wasser verdampft werden, was einen grossen Teil der in den Schlämmen vorhandenen Energie absorbieren kann. «Verbrennungen» von Klärschlämmen mit weniger als etwa 20% Trockensubstanzgehalt sind deswegen nicht mehr exotherm, sondern brauchen mehr Energie als sie selber einbringen.

Eine Trocknung der Klärschlämme kann zwar mit Sonnenenergie oder mit nicht anderweitig nutzbarer Niedertemperaturabwärme gemacht werden. Praktische Anwendung findet dies heute aber nur in Zementwerken. Die «Verbrennung» in KVA und in Monoverbrennungsanlagen geschieht derzeit praktisch ohne externen energetischen Nutzeffekt, weil die Anlagenbetreiber aus technischen Gründen (Verklumpungen und Verklebungen der Schlämme) oder aus Angst vor Geruchsemissionen die Klärschlämme nicht vortrocknen. Das Unbefriedigende an dieser Situation ist offensichtlich.

Herausforderung 3: schadstoffarmes Phosphorprodukt

Mineralischer Phosphor ist immer auch mit Schadstoffen befrachtet, wobei die je-

TVA-Revisionsentwurf

Art. 15: Phosphorreiche Abfälle

- 1 Aus kommunalem Abwasser, aus Klärschlamm zentraler Abwasserreinigungsanlagen oder aus der Asche aus der thermischen Behandlung von solchem Klärschlamm ist Phosphor nach dem Stand der Technik zurückzugewinnen und stofflich zu verwerten.
- 2 In Tier- und Knochenmehl enthaltener Phosphor ist nach dem Stand der Technik stofflich zu verwerten.
- 3 Soll der phosphorhaltige Rückstand als Dünger verwendet werden, so sind bei der Rückgewinnung des Phosphors Schadstoffe so weit zu entfernen, dass der Dünger die Anforderungen von Anhang 2.6 Ziffer 2.2 der Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung (ChemRRV) erfüllt.

weilige Zusammensetzung von der Lagerstätte abhängt. Ebenso können Phosphate aus Abfallströmen mit Schadstoffen belastet sein: In Klärschlamm und insbesondere in der Asche werden Schwermetalle wie Cadmium, Quecksilber oder Blei aufkonzentriert. Chemische Aufbereitungsverfahren müssen deshalb dahingehend optimiert werden, dass ein möglichst geringer Teil dieser Schwermetalle mit aufgeschlossenen Schwermetalle über selektive Fällung oder thermisches Austreiben aus dem Endprodukt entfernt werden. Die meisten Verfahren, welche den Phosphor aus Verbrennungaschen zurückgewinnen, sind diesbezüglich noch am Optimieren.

Die Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung (ChemRRV) gibt Grenzwerte für das Inverkehrbringen von Phosphordüngern vor und die revidierte Technischen Verordnung über Abfälle (TVA) bezieht sich beim Gebot der Phosphorverwertung auf diese Düngergrenzwerte (vgl. Kasten

«TVA-Revisionsentwurf»). Damit entsteht aber heute die spezielle Situation, dass sich das Gesetz selber im Wege steht: Einerseits wird eine Verwertung des Phosphors gesetzlich vorgeschrieben. Andererseits verhindern die ChemRRV-Düngergrenzwerte, welche auf Komposte und nicht auf die Rückgewinnung aus Klärschlamm ausgelegt wurden, genau die geforderte Verwertung, weil die Grenzwerte (z.B. für Kupfer) technisch noch nicht erreichbar sind. Es ist wichtig für die Ressourceneffizienz, dass hier auch der Gesetzgeber die Zielkonflikte erkennt und die Grenzwertregimes entsprechend anpasst.

Und schliesslich: vernünftige Wirtschaftlichkeit

Am Ende ist die Kombination von Wirkungsgrad, nötiger Infrastruktur, Hilfsstoff- und Energiebedarf entscheidend, ob die Rückgewinnung von Phosphor ökonomisch machbar ist. Den resultierenden Kosten für ein rezykliertes Produkt steht der Weltmarktpreis von mineralischem Phosphordünger gegenüber. Es

gibt bereits Rückgewinnungsverfahren welche wirtschaftlich konkurrenzfähig sind. Leider erfüllen diese andere Kriterien (wie z.B. die obenerwähnten Schadstoffgrenzwerte) noch nicht. Die preisliche Entwicklung des mineralischen Phosphors ist unabsehbar, steigende Preise und stärker werdende Preisschwankungen sind jedoch wahrscheinlich. Dagegen ist zu erwarten, dass die Rückgewinnungsverfahren weiter verfeinert werden. Somit besteht die Möglichkeit, dass die grossflächige Phosphorrückgewinnung in naher Zukunft nicht nur ökologisch, sondern auch ökonomisch sinnvoll wird.

Das Phosphorrecycling ist ein Modellfall für eine moderne Ressourcenwirtschaft wie sie mit Blick auf die nachhaltige Entwicklung nötig ist. Es zeigt aber auch exemplarisch auf, wie schwierig es ist, gesetzliche Regulierungen auf den Stand der Technologie so abzustimmen, dass insgesamt positive Entwicklungen gefördert und nicht behindert werden. ■

Inserat