

Interkommunales Pilotprojekt zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen in Baden-Württemberg

Phase 1

**Bearbeitet von:
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und
Abfallwirtschaft
der Universität Stuttgart**

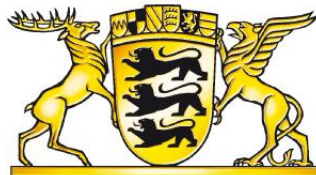
Lehrstuhlinhaberin: Prof. Dr.-Ing. Heidrun Steinmetz
Projektkoordination: Dipl.-Ing. RBM Carsten Meyer
Projektbearbeitung: Dipl.-Ing. Tobias Reinhardt

- GEKÜRZTE UND ÜBERARBEITETE FASSUNG -

Juli 2014

(Originalfassung vom November 2013)

Gefördert durch:



Baden-Württemberg

MINISTERIUM FÜR UMWELT, KLIMA UND ENERGIEWIRTSCHAFT

Inhalt

Abbildungsverzeichnis.....	iv
Tabellenverzeichnis.....	v
Abkürzungsverzeichnis.....	vi
1. Zusammenfassung.....	1
2. Einleitung.....	2
2.1 Hintergrund und Motivation	2
2.2 Gekürzte und überarbeitete Fassung.....	3
3. Aufgabenstellung.....	4
3.1 Projektstruktur	4
3.2 Projektbeteiligte	6
3.3 Vorgehensweise	7
3.3.1 Bewertung der Eignung von Phosphorrückgewinnungsverfahren in Bezug auf deren Anwendung auf baden-württembergische Klärschlammaschen	7
3.3.2 Aus- und Bewertung vorhandener Daten der Klärschlammaschen aus den baden- württembergischen Monoverbrennungsanlagen	7
3.3.3 Diskussion von potenziellen Rückgewinnungskonzepten und Übergangslösungen.....	8
3.3.4 Identifikation von weiteren Akteuren.....	8
3.3.5 Qualität der Aschen und Rückgewinnungsprodukte.....	8
3.3.6 Berichterstellung und Präsentation	9
4. Datengrundlage.....	10
4.1 Klärwerk Karlsruhe	10
4.1.1 Allgemeine Betreiberangaben.....	10
4.1.2 Ascheanalysen der Betreiber	11
4.1.3 Ascheanalysen der BAM.....	16
4.2 Klärwerk Steinhäule (Neu-Ulm).....	17
4.2.1 Allgemeine Betreiberangaben.....	17

4.2.2	Ascheanalysen der Betreiber	18
4.2.3	Ascheanalysen der BAM	23
4.3	Klärwerk Stuttgart	24
4.3.1	Allgemeine Betreiberangaben.....	24
4.3.2	Ascheanalysen der Betreiber	25
4.3.3	Ascheanalysen der BAM	30
4.4	Ergebnisse der Auswertungen.....	31
4.4.1	Bundesweiter Vergleich der Aschequalitäten	31
4.4.2	Vergleich der Analysen von BAM und Betreibern.....	33
4.4.3	Substitutionspotential mineralischer Düngemittel durch Sekundärphosphor	33
4.4.4	Grenzwertüberschreitungen	34
4.4.5	Direktverwertung der Aschen	35
5.	Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen.....	36
5.1	Überblick	36
5.1.1	Internationale Forschung	37
5.2	Bewertete Verfahren.....	37
5.2.1	Ash Dec.....	38
5.2.2	Mephrec	39
5.2.3	PASCH	41
5.2.4	Leachphos.....	42
5.2.5	Inocre P-bac.....	43
5.3	Ungewichtete Verfahrensbewertung.....	44
5.3.1	Betriebsweise	46
5.3.2	Verfahrenskomplexität.....	46
5.3.3	Schwermetall-/Metallentfrachtung.....	47
5.3.4	Neue Stoffströme	51
5.3.5	Ausbeute	52

5.3.6	Pflanzenverfügbarkeit des Produkts	52
5.3.7	Chemikalienverbrauch.....	54
5.3.8	Energieverbrauch	55
5.3.9	Spezifische Kosten	56
5.3.10	Marktreife.....	56
5.3.11	Entwicklungspotential	57
5.4	Gewichtete Verfahrensbewertung.....	58
6.	Szenarien	60
6.1	Szenario 1: Zwischenlagerung	60
6.1.1	Transportberechnungen.....	61
6.2	Szenario 2: Teilstrom dezentral.....	62
6.3	Szenario 3: Vollstrom dezentral	62
6.4	Szenario 4: Kombination aus Szenario 2 und 3	63
6.5	Szenario 5: Vollstrom zentral	63
6.6	Szenario 6: Keine Handlung.....	64
6.7	Diskussion.....	64
7.	Fazit und Ausblick.....	66
	Literatur.....	68

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ablauf der Projektphasen sowie Projektbeteiligte und externe Akteure.....	5
Abbildung 2: Schwankungsbreite Nährstoffe und Fällmittel - Karlsruhe.....	14
Abbildung 3: Schwankungsbreite Schadstoffe - Karlsruhe.....	15
Abbildung 4: Schwankungsbreite Nährstoffe - Neu-Ulm	21
Abbildung 5: Schwankungsbreite Schadstoffe - Neu-Ulm	22
Abbildung 6: Schwankungsbreite Nährstoffe und Fällmittel - Stuttgart.....	28
Abbildung 7: Schwankungsbreite Schadstoffe - Stuttgart	29
Abbildung 8: Prinzipskizze Ash Dec [20].....	38
Abbildung 9: Schema Mephrec [23].....	40
Abbildung 10: Schema PASCH (Mitteilung per E-Mail von David Montag am 18.06.2014).....	41
Abbildung 11: Schema Leachphos [27]	42
Abbildung 12: Mechanismus der mikrobiellen Phosphatspeicherung (links) und Lösung von Schwermetallen (rechts) [29].....	43

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Betreiberangaben Karlsruhe.....	11
Tabelle 2: Ascheanalysen der Betreiber - Karlsruhe	12
Tabelle 3: Ascheanalysen der BAM - Karlsruhe.....	16
Tabelle 4: Betreiberangaben Neu-Ulm.....	17
Tabelle 5: Ascheanalysen der Betreiber - Neu-Ulm	19
Tabelle 6: Ascheanalysen der BAM - Neu-Ulm.....	23
Tabelle 7: Betreiberangaben Stuttgart.....	25
Tabelle 8: Ascheanalysen der Betreiber - Stuttgart	26
Tabelle 9: Ascheanalysen der BAM - Stuttgart.....	30
Tabelle 10: Bundesweiter Vergleich - Mono-KSA (kommunal und industriell).....	33
Tabelle 11: Substitutionspotential in Baden-Württemberg.....	34
Tabelle 12: Überblick Verfahren.....	36
Tabelle 13: Bewertungsmatrix	45
Tabelle 14: Schwermetall-/Metallentfrachtung.....	48
Tabelle 15: Vergleich der Rückgewinnungsprodukte mit TSP, Rohphosphat und Ausgangsmatrix	49
Tabelle 16: Pflanzenverfügbarkeit Römer [35]	53
Tabelle 17: Bewertung ohne Gewichtung.....	59
Tabelle 18: Bewertung mit Gewichtung.....	59

Abkürzungsverzeichnis

BAM	Bundesanstalt für Materialforschung
BG	Bestimmungsgrenze
DepV	Deponieverordnung
DSP	Doppelsuperphosphat
DümV	Düngemittelverordnung
k. A.	keine Angabe
KA	Karlsruhe
KSA	Klärschlammasche
n. b.	nicht bestimmbar
n. n.	nicht nachweisbar
n. u.	nicht untersucht
NU	Neu-Ulm
REE	Rare earth elements (Seltene Erden)
S	Stuttgart
TSP	Tripelsuperphosphat

1. Zusammenfassung

Phosphor ist ein essentielles Element für alle Lebewesen, jedoch sind die natürlichen Lagerstätten endlich und Phosphor ist nicht durch andere Stoffe substituierbar. Schätzungen besagen, dass die statistische Reichweite der natürlichen Vorkommen, bei gleichbleibender Abbaurate, etwa 320 Jahre beträgt [1]. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass die Abbaurate zukünftig weiter ansteigen [2] und sich die Qualität der Phosphatvorkommen verschlechtern wird [3].

Die Klärschlammaschen der Betreiber der Monoverbrennungsanlagen in Karlsruhe und Stuttgart werden momentan als Bergversatz entsorgt, ebenso 20 % der Klärschlammaschen aus Neu-Ulm. Der Phosphor wird somit dem natürlichen Kreislauf entzogen.

In den betrachteten Monoverbrennungsanlagen fielen im Jahr 2012 etwa 17.500 Mg Klärschlammaschen an. In diesen Klärschlammaschen waren etwa 1.400 Mg Phosphor enthalten. Unter der Annahme, dass es möglich ist hiervon 100 % des Phosphors rückzugewinnen, könnte man damit über 13 % des jährlich als Düngemittel in Baden-Württemberg abgesetzten Phosphors substituieren.

Die Qualitäten der Klärschlammaschen der drei Monoverbrennungsanlagen unterscheiden sich größtenteils nur gering vom bundesweiten Durchschnitt. Die Klärschlammaschen halten die Grenzwerte der Düngemittelverordnung, bis auf Ausnahme einiger Einzelproben der Klärschlamm-
aschen aus Karlsruhe (Nickel und Blei), ein.

Insgesamt wurden fünf Phosphorrückgewinnungsverfahren, die mindestens im Technikumsmaßstab erprobt sind, näher betrachtet und anhand von zehn Kriterien bewertet. Die Verfahrensbewertung wurde so durchgeführt, dass die verschiedenen Bewertungskriterien unterschiedlich gewichtet werden können. Unter den Randbedingungen in Baden-Württemberg kann zum jetzigen Zeitpunkt jedoch keines der Verfahren unter rein monetär-wirtschaftlichen Gesichtspunkten betrieben werden.

Es wurden beispielhafte Szenarien zum Umgang mit den in Baden-Württemberg anfallenden Klärschlammaschen betrachtet. Die großtechnische Umsetzung eines Phosphorrückgewinnungsverfahrens im Vollstrom wird momentan als verfrüht eingeschätzt, sodass eine Pilotanlage für einen Teilstrom zu bevorzugen wäre. Bei einer Teilstrombehandlung käme auch eine gleichzeitige Zwischenlagerung der nicht behandelten Klärschlammaschen in Betracht. Eine Pilotanlage würde einen großen Erfahrungsgewinn bedeuten und die Vorreiterrolle des Landes Baden-Württemberg in der Phosphorrückgewinnung weiter ausbauen.

2. Einleitung

Phosphor wird derzeit fast ausschließlich durch Ausbeutung geogener Lagerstätten gewonnen, was zu einer Reduzierung der abbauwürdigen Gesteine führt und damit dem Gebot der Nachhaltigkeit widerspricht. Seit einigen Jahren werden daher Alternativen zur Phosphorgewinnung aus Phosphat-Erz untersucht. Bei Betrachtung der organischen Siedlungsabfälle in Deutschland liegt dabei das weitaus größte Potential zur Rückgewinnung im Klärschlamm [4].

2.1 Hintergrund und Motivation

Phosphor ist für alle Lebewesen essentiell. Im menschlichen Körper befindet sich Phosphor als Baustein in den Knochen, in der DNS sowie als Energiespeicher in den Zellen. In der Natur findet sich Phosphor in Phosphatgestein, welches bergmännisch abgebaut wird. Aktuelle Schätzungen sagen, dass es Reserven von etwa 67 Milliarden Mg Phosphaterz gibt. Die geschätzte Abbaumenge für 2012 beträgt 210 Millionen Mg Phosphaterz, woraus sich bei gleichbleibender Abbaumenge eine statistische Reichweite von etwa 320 Jahren ergibt [1]. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass die Abbaumenge bis zum Jahr 2050 um 50 bis 100 % zunehmen wird und die Reserven daher früher verbraucht sein werden [2]. Des Weiteren wird die Qualität des Rohphosphats vermutlich abnehmen, insbesondere die Uran- und Cadmiumbelastungen steigen an [3].

Phosphor ist eine nicht-erneuerbare Ressource und kann nicht substituiert werden. Da die Phosphorvorkommen hauptsächlich von drei Ländern – China, USA und Marokko – kontrolliert werden, ist dies auch ein politisch brisantes Thema. Aufgrund dieses Ungleichgewichts spricht Vaccari geostrategisch sogar von einer tickenden Zeitbombe [5].

Da Phosphor ein wichtiges Düngemittel ist fließen etwa 90 % des weltweiten Bedarfs an Phosphor in die Nahrungsmittelindustrie [2]. Phosphor ist meist der limitierende Faktor beim Wachstum von Pflanzen und trägt hierdurch stark zur Eutrophierung der Gewässer bei. Aus diesem Grund haben größere Kläranlagen das Ziel den Phosphor größtenteils zu eliminieren, wodurch der Phosphor in den anfallenden Klärschlamm verlagert wird. Der Phosphor geht durch die Verbrennung nicht verloren, sondern verbleibt in der Klärschlammasche. Diese wird häufig als Bergversatz entsorgt oder findet in der Zementindustrie Verwendung, folglich ist der natürliche Phosphorkreislauf nicht mehr geschlossen.

Die direkte landwirtschaftliche Ausbringung der Klärschlammasche ist umstritten, da diese eine Senke für die im Abwasser enthaltenen anorganischen Schadstoffe, insbesondere Schwermetalle, ist. Die Ausbringung der Klärschlammasche, sofern sie den Grenzwerten der Düngemittelverordnung

entspricht, ist rechtlich erlaubt, vom Land Baden-Württemberg zum Schutz von Boden und Grundwasser jedoch nicht erwünscht.

Das Land Baden-Württemberg hat sich zum Ziel gesetzt, in den kommenden Jahren einen signifikanten Anteil seines Phosphorbedarfs durch sekundäre Ressourcen zu decken. Um nach wie vor das hohe Phosphorpotenzial von Klärschlamm nutzen zu können, ohne die bekannten Risiken, die mit einer direkten landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung verbunden sind, einzugehen, kommt der Rückgewinnung „sauberer“ und direkt nutzbarer Phosphorrückgewinnungsprodukte eine wichtige Rolle zu [6].

Die Betreiber der drei baden-württembergischen Kläranlagen, deren Klärschlämme derzeit zwar thermisch in eigenen Monoverbrennungsanlagen verwertet werden, der darin enthaltene Phosphor größtenteils aber noch nicht stofflich verwertet wird, möchten im Rahmen eines interkommunalen Pilotprojekts die Initiative zur Rückgewinnung von Phosphor aus den in Baden-Württemberg anfallenden Klärschlammaschen ergreifen.

Nachdem in Offenburg bereits eine Pilotanlage zur Rückgewinnung von Phosphor aus Faulschlamm in Betrieb genommen wurde, könnte sich das Land Baden-Württemberg nun mit einer weiteren Pilotanlage zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen breiter aufstellen und damit eine Vorreiterrolle bei der Phosphorrückgewinnung einnehmen.

2.2 Gekürzte und überarbeitete Fassung

Bei dem hier vorliegenden Dokument handelt es sich um eine gekürzte und überarbeitete Fassung der Originalstudie vom November 2013. Es fehlen hierbei die Analysen der Klärschlammaschen bezüglich Nickel aus der Monoverbrennung in Karlsruhe sowie die Eluatanalysen aller drei Betreiber. Diese Daten liegen dem Institut für Siedlungswasserbau-, Wassergüte und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart vor und sind Teil der nicht veröffentlichten Originalfassung. Darüber hinaus wurde die Originalfassung hinsichtlich der Aktualisierung von Daten und Fakten der Phosphorrückgewinnungsverfahren überarbeitet.

3. Aufgabenstellung

Übergeordnetes Ziel des interkommunalen Pilotprojekts ist die großtechnische Umsetzung der Phosphorrückgewinnung aus den Klärschlammaschen der drei Monoverbrennungsanlagen in Karlsruhe (KA), Neu-Ulm (NU) und Stuttgart (S).

Das rückgewonnene, phosphathaltige Rückgewinnungsprodukt soll im Sinne einer nachhaltigen Ressourcenbewirtschaftung als Sekundärrohstoff entsprechenden Verwertungswegen zugeführt werden. Damit kann letztlich das Ziel einer stofflichen Verwertung des Klärschlammes – in diesem Fall nach dessen Verbrennung – erreicht werden.

3.1 Projektstruktur

Die grundlegende Struktur des Pilotvorhabens zur Phosphorrückgewinnung aus baden-württembergischen Klärschlammaschen umfasst folgende drei Projektphasen:

Phase 1: Voruntersuchungen/Machbarkeitsstudie/Konzepte

Phase 2: Planung/Ausschreibung, ggf. mit begleitenden Versuchen

Phase 3: Realisierung unter wissenschaftlicher Begleitung

Die Projektphasen 2 und 3 sind für die Kläranlagen- bzw. Monoverbrennungsanlagenbetreiber mit erheblichen Planungs- und Investitionskosten verbunden. Die Durchführung von Voruntersuchungen und einer Machbarkeitsstudie mit konzeptionellen Ansätzen (Phase 1) sowie eine anschließende Erfolgsbewertung sind daher zwingend notwendig, um Fehlinvestitionen zu vermeiden. Die Fortführung des Projekts nach Phase 1 hängt dementsprechend von einer positiven Erfolgsbewertung ab.

Abbildung 1 veranschaulicht den inhaltlichen Ablauf des Projekts und zeigt die in die jeweiligen Projektphasen eingebundenen Akteure.

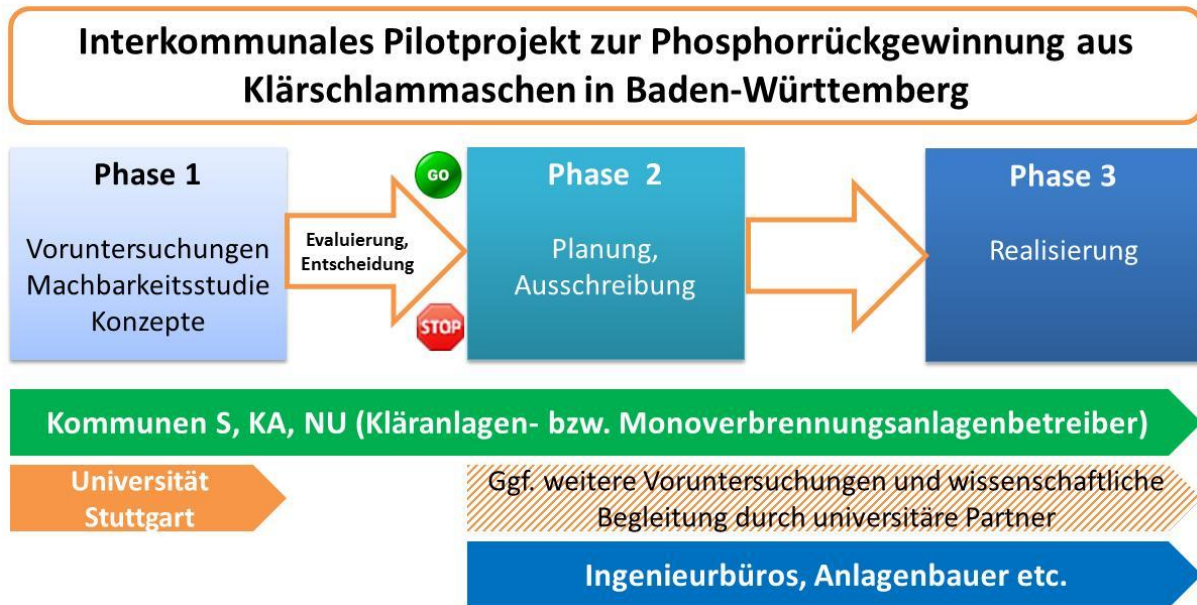


Abbildung 1: Ablauf der Projektphasen sowie Projektbeteiligte und externe Akteure

In Projektphase 1 erfolgt durch die Universität Stuttgart

- die wissenschaftliche Bewertung vorhandener Phosphorrückgewinnungsverfahren aus Klärschlammaschen unter den betreiber- bzw. landesspezifischen Randbedingungen
- die Aus- und Bewertung von Betreiberdaten zu Aschenmengen und -qualitäten im Vergleich zu Referenzdaten
- in Vorbereitung auf Projektphase 2: die Diskussion der potenziellen Rückgewinnungskonzepte unter Berücksichtigung von logistischen Aspekten und Übergangslösungen sowie der Einbindung weiterer Akteure
- die Bewertung möglicher Rückgewinnungsprodukte und deren Verwertung auf Basis von Literaturdaten.

Für Projektphase 1 lässt sich folgende Arbeitshypothese aufstellen: Sind die derzeit vorhandenen Randbedingungen und Strukturen (u. a. Standortbedingungen, Quantität und Qualität der Klärschlammaschen) geeignet, um mit den bekannten bzw. erprobten Rückgewinnungsverfahren eine unter technischen Aspekten sinnvolle Phosphorrückgewinnung durchführen zu können, bzw. in welcher Weise müssten ggf. Randbedingungen und Strukturen geändert werden, um das Projektziel zu erreichen?

Alle nachfolgenden Ausführungen beziehen sich auf Projektphase 1.

3.2 Projektbeteiligte

Folgende Kommunen bzw. deren ausführende Behörden und Kläranlagenbetreiber bzw. Betreiber der Klärschlamm-Monoverbrennungsanlagen sind am Vorhaben beteiligt.

Tiefbauamt Landeshauptstadt Stuttgart

Eigenbetrieb Stadtentwässerung Stuttgart (SES)

Herr Klein, Abteilungsleiter Klärwerke und Kanalbetrieb

Herr Haslwimmer, Sachgebietsleiter Klärschlammverwertung

Herr Rütten, Projektleiter Klärwerksplanung

Tiefbauamt Karlsruhe

Bereich Stadtentwässerung

Herr Kissel, Leiter Stadtentwässerung

Herr Maurer, Leiter Klärwerk

Frau Wunsch, Leiterin Zentrallabor

Zweckverband Klärwerk Steinhäule, Neu-Ulm

Herr Hiller, stellv. techn. Geschäftsführung, Betriebsleitung

Wissenschaftliche Durchführung

Universität Stuttgart

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft

Arbeitsbereich Abwassertechnik

Frau Heidrun Steinmetz, Lehrstuhlinhaberin Siedlungswasserwirtschaft und Wasserrecycling

Herr Carsten Meyer, Abteilungsleiter Abwassertechnik

Herr Tobias Reinhardt, wissenschaftlicher Mitarbeiter

3.3 Vorgehensweise

Im Rahmen der Studie wurden die relevanten Daten der drei Monoverbrennungsanlagen in Karlsruhe, Neu-Ulm und Stuttgart ausgewertet und das Phosphor-Rückgewinnungspotenzial aus den Klärschlammaschen abgeschätzt.

Es wurden Verfahrenstechniken zur gezielten Herstellung phosphorhaltiger Produkte auf Basis einer Literaturstudie beschrieben und unter Berücksichtigung der betreiber- und landesspezifischen Randbedingungen bewertet. Auch wurden Ansätze zu Rückgewinnungskonzepten unter Berücksichtigung von logistischen Aspekten und Übergangslösungen diskutiert. Des Weiteren wurden die erzielbaren Produkte einer kritischen Überprüfung anhand von Literaturdaten und vorliegenden Messwerten unterzogen. So wurden die Zusammensetzung, die Phosphorverfügbarkeit und mögliche Schadstoffbelastungen in den Rückgewinnungsprodukten mit denen der Aschen sowie mit denen konventioneller Dünger und Rohphosphate verglichen.

Nachfolgend wird das Arbeitsprogramm, unterteilt in mehrere Arbeitspakete mit inhaltlichen Schwerpunkten, dargestellt.

3.3.1 Bewertung der Eignung von Phosphorrückgewinnungsverfahren in Bezug auf deren Anwendung auf baden-württembergische Klärschlammaschen

Im Rahmen dieses Arbeitsschritts wurden die bislang bekannten und zumindest im Technikumsmaßstab erprobten Verfahren erfasst und hinsichtlich ihrer technischen Eignung – mit spezifischem Bezug auf die baden-württembergischen Klärschlammaschen – bewertet.

Es wurde auf die Nutzbarkeit aber auch auf die endgültige Entsorgung bzw. weitere Verwertung der bei der Phosphorrückgewinnung entstehenden Stoffströme gelegt.

In die Bewertung der Verfahren flossen Aspekte wie Wirkungsgrad, Entwicklungsreife, verfahrensspezifische Vorteile/Nachteile, Verwertbarkeit der Produkte etc. mit ein.

3.3.2 Aus- und Bewertung vorhandener Daten der Klärschlammaschen aus den baden-württembergischen Monoverbrennungsanlagen

Den Betreibern der drei Monoverbrennungsanlagen liegen umfassende Analysedaten der Klärschlammaschen aus der Monoverbrennung über mehrere Jahre vor.

In diesem Arbeitspaket wurden diese Daten gesichtet und unter den Aspekten Mengen und Qualität ausgewertet. Soweit die Datenlage es erlaubte, wurden diese Daten einem bundesdeutschen Vergleich (Basis hierfür Literaturwerte) unterzogen.

Dadurch ließen sich Rückgewinnungspotentiale abschätzen und wichtige Schlüsse auf eine zukünftig sinnvolle Vorgehensweise ziehen.

3.3.3 Diskussion von potenziellen Rückgewinnungskonzepten und Übergangslösungen

Auf Grundlage der Ergebnisse aus den in 3.3.1 und 3.3.2 genannten Arbeitspaketen wurden in Abhängigkeit der technischen Randbedingungen der möglichen Behandlungsverfahren strukturelle und logistische Konzepte zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen diskutiert. Hierbei kamen unterschiedliche Varianten in Betracht, sowohl Lösungen für den jeweils eigenen Standort als auch Verbundlösungen, d. h. es erfolgte eine Betrachtung von dezentralen versus zentralen Rückgewinnungsanlagen.

Darüber hinaus stellte sich die Frage, ob der Bau und Betrieb von Rückgewinnungsanlagen auf eigene Kosten sinnvoll ist, wie zeitnah Technologien umgesetzt werden können, und ob in diesem Zusammenhang Übergangslösungen wie z. B. die mittelfristige Zwischenlagerung von Klärschlammaschen bedacht werden sollten.

Die vollständige Beantwortung der oben genannten Fragestellungen, speziell die Konkretisierung von Standorten, Transportwegen und Deponietechniken war nicht Gegenstand von Projektphase 1, da diese Fragen bereits einen starken Bezug zur Planungsphase (Phase 2) haben.

3.3.4 Identifikation von weiteren Akteuren

In Vorbereitung auf die sich anschließende Projektphase wurden inhaltliche Schnittstellen zwischen den Projektphasen 1 und 2 sowie weitere, zur Projektzielerreichung erforderliche Akteure identifiziert.

3.3.5 Qualität der Aschen und Rückgewinnungsprodukte

Sowohl die Aschen als auch die erzeugten Rückgewinnungsprodukte müssen, wenn sie in der Landwirtschaft eingesetzt werden sollen, bestimmten Qualitätskriterien entsprechen.

Daher wurde anhand der ausgewerteten Daten sowie anhand von Literaturlauswertungen beurteilt, ob prinzipiell eine direkte landwirtschaftliche Verwertung möglich ist.

Dafür wurden insbesondere folgende Kriterien herangezogen:

- Qualität der Aschen und der aufgrund vorhandener Literaturwerte beurteilten Rückgewinnungsprodukte im Vergleich zu den Anforderungen nach der Düngemittelverordnung
- Pflanzenverfügbarkeit der vorliegenden Phosphorverbindungen

Die Rückgewinnungsprodukte bzw. die Aschen wurden im Vergleich zu üblichen Handelsdüngern und ggf. Rohphosphaten bewertet. Hierbei wurden anhand von Literaturwerten auch zu erwartende Veränderungen in der Rohphosphatqualität berücksichtigt.

In die Betrachtungen ist auch eingeflossen, in wie weit das vordringliche Ziel der Abwasserreinigung, Schadstoffe aus dem Stoffkreislauf zu entnehmen, erreicht wird.

3.3.6 Berichterstellung und Präsentation

Die Ergebnisse aus den o. g. Arbeitspaketen wurden zusammengestellt, sowohl getrennt nach den drei Verbrennungsanlagen als auch in Summe bewertet und in diesem Bericht zusammengefasst.

4. Datengrundlage

Sämtliche betreiberspezifischen Daten wie Aschequalitäten und -inhaltsstoffe, wurden von den Betreibern zur Verfügung gestellt, es wurden keine eigenen Analysen durchgeführt. Des Weiteren wurden Ascheanalysen von der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) zur Verfügung gestellt.

Die Informationen über die verschiedenen Verfahren wurden in der Literatur recherchiert. Bei den genauer betrachteten Verfahren, siehe 5.2, bestand darüber hinaus ein persönlicher Kontakt zu den Entwicklern.

Die Daten für den bundesweiten Vergleich stammen ebenfalls von der Bundesanstalt für Materialforschung. Hierbei ist anzumerken, dass die BAM nicht nur Monoverbrennungsanlagen betrachtet hat, die kommunalen Klärschlamm verbrennen, sondern auch Anlagen, die rein industriellen Klärschlamm verbrennen. Die Auswertung der BAM war zum Zeitpunkt der Bearbeitung dieser Studie noch nicht vollständig abgeschlossen. Im hier verwendeten Bundesdurchschnitt wurden bereits 67 Proben betrachtet. Davon stammen elf Proben aus Monoverbrennungsanlagen, die ausschließlich kommunalen Klärschlamm verbrennen, 35 Proben aus sechs Anlagen, die sowohl kommunalen als auch industriellen Klärschlamm verbrennen und weitere acht Proben aus einer Anlage, die ausschließlich industriellen Klärschlamm verbrennt. Weitere vier Anlagen standen zum Zeitpunkt der Berichtserstellung noch aus.

4.1 Klärwerk Karlsruhe

Von den Betreibern des Klärwerks Karlsruhe wurden insgesamt elf Asche- und elf Eluatanalysen zur Verfügung gestellt. Bei diesen Proben handelt es sich um Quartalsproben, welche aus Monatsmischproben zusammengestellt wurden. Außerdem wurden sechs Analysen des Klärschlammaschenmonitorings der Bundesanstalt für Materialforschung zur Verfügung gestellt. Bei diesen Proben handelt es sich um Monatsmischproben.

4.1.1 Allgemeine Betreiberangaben

Die Monoverbrennungsanlage in Karlsruhe hat eine Kapazität von 20.000 Mg TS/a. Tabelle 1 zeigt die anfallende Schlammmenge am Standort sowie die zusätzlich angelieferte Fremdschlammmenge pro Jahr.

In Karlsruhe wird der anfallende Überschussschlamm in einem Wirbelschichtofen verbrannt.

Tabelle 1: Betreiberangaben Karlsruhe

	KA 2010	KA 2011	KA 2012
Schlammfall Mg TS/a	6915	7517	6413
Fremdschlamm Mg TS/a	3320	2882	3040
Anteil Fremdschlamm	48,0 %	38,3 %	47,4 %
Auslastung MVA	ca. 51 %	ca. 52 %	ca. 47 %

Etwa 6 % des Fremdschlammes werden über eine Entfernung von unter 20 km angeliefert, ca. 14 % kommen aus Klärwerken im Umkreis von 21-30 km, ca. 37 % werden 31-40 km transportiert und etwa 42 % des Fremdschlammes werden über eine Distanz von 41-50 km befördert.

Das Klärwerk Karlsruhe hat eine Ausbaugröße von 875.000 EW, die Klärwerke, die den Fremdschlamm liefern, haben eine Ausbaugröße von 356.000 EW. In den Jahren 2010 bis 2012 befanden sich durchschnittlich etwa 305 Mg Phosphor pro Jahr in der anfallenden Klärschlammasche, hierzu wurde die Menge der anfallenden Klärschlammasche mit dem durchschnittlichen Phosphorgehalt der Klärschlammasche am jeweiligen Standort multipliziert. Hieraus ergibt sich rechnerisch ein Phosphoranfall in der KSA von 247,7 g pro Einwohner und Jahr bzw. 0,68 g pro Einwohner und Tag.

Die anfallende Klärschlammasche wird momentan von einer Entsorgungsfirma als Bergversatz entsorgt.

4.1.2 Ascheanalysen der Betreiber

In Tabelle 2 werden die von den Betreibern des Klärwerks Karlsruhe zur Verfügung gestellten Daten, sowohl der Mittelwert als auch der Median, mit dem Bundesdurchschnitt verglichen.

Tabelle 2: Ascheanalysen der Betreiber - Karlsruhe

	Einheit	[7]			[8]		KA 2010-2012		Durchschnitt BRD [9]	
		BG	GW DepV	GW DüMV	Mittelwert	Median	Mittelwert	Median		
Ag	[mg/kg]	-	-	-	-	-	12,8	11,1		
Al	[g/kg]	-	-	-	37,36	36,00	58,5	55,7		
As	[mg/kg]	-	-	40	15,51	14,75	19,4	13,6		
B	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-		
Ba	[mg/kg]	-	-	-	-	-	1590	1013		
BTEX	[mg/kg]	-	-	-	n. b.	n. b.	-	-		
C	% der TS	-	-	-	-	-	-	-		
Ca	[g/kg]	-	-	-	96,56	94,00	137	104		
Cd	[mg/kg]	-	-	50	2,67	2,70	3,47	3,08		
Cl	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-		
Co	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-		
CO₃	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-		
Cr	[mg/kg]	-	-	-	88,18	92,00	233	178		
Cr^{VI}	[mg/kg]	-	-	2	-	-	-	-		
Cu	[mg/kg]	-	-	-	881,73	830,00	875	861		
EOX	[mg/kg]	1	-	-	n. b.	n. b.	-	-		
extrahierbare lipophile Stoffe	[%]	0,01	0,8	-	n. b.	n. b.	-	-		
Fe	[g/kg]	-	-	-	155,18	152,00	84,1	84,8		
Glühverlust	[%]	-	5	-	-	-	-	-		
Hg	[mg/kg]	-	-	1	0,21	0,22	-	-		
K	[g/kg]	-	-	-	6,90	7,00	-	-		
KW (C10-C40)	[mg/kg]	100	-	-	n. b.	n. b.	-	-		
LHKW	[mg/kg]	-	-	-	n. b.	n. b.	-	-		
Mg	[g/kg]	-	-	-	10,40	9,90	13,1	12,6		
Mn	[mg/kg]	-	-	-	-	-	1715	1188		

Mo	[mg/kg]	-	-	-	-	-	23,7	19,5
N	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-
Na	[g/kg]	-	-	-	3,26	3,20	6,8	5,2
P	[g/kg]	-	-	-	83,15	83,80	70,9	73,5
PAK 16 Summe	[mg/kg]	-	-	-	n. b.	n. b.	-	-
Pb	[mg/kg]	-	-	150	141,45	126,00	129	113
PCB Summe	[mg/kg]	-	-	-	n. b.	n. b.	-	-
PFT	[mg/kg]	-	-	0,1	-	-	-	-
PO ₄ ³⁻	[g/kg]	-	-	-	-	-	-	-
S	[g/kg]	-	-	-	-	-	12,1	8,5
Se	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-
Sn	[mg/kg]	-	-	-	-	-	102	86,15
Tl	[mg/kg]	0,5	-	1	n. b.	n. b.	-	-
TOC	[%]	0,1	3	3	n. b.	n. b.	-	-
Trockenrückstand	[%]	-	-	-	-	-	-	-
V	[mg/kg]	-	-	-	-	-	97,03	48,63
Zn	[mg/kg]	-	-	-	3165,1	3300	2479	2670
SiO ₂	[%] des TR	-	-	-	-	-	28,45	29,09
CaO	[%] des TR	-	-	-	13,51	13,15	19,17	14,55
Al ₂ O ₃	[%] des TR	-	-	-	7,06	6,80	11,05	10,52
P ₂ O ₅	[%] des TR	-	-	-	19,05	19,20	16,25	16,84
Fe ₂ O ₃	[%] des TR	-	-	-	22,19	21,73	12,02	12,12
SO ₃	[%] des TR	-	-	-	-	-	3,02	1,82
MgO	[%] des TR	-	-	-	1,72	1,64	2,17	2,09
K ₂ O	[%] des TR	-	-	-	0,86	0,84	-	-

Die Angaben in Tabelle 2 stellen den Mittelwert und Median aller von den Betreibern des Klärwerks Karlsruhe zur Verfügung gestellten Daten der Jahre 2010 bis 2012 dar.

Um einen besseren Eindruck über die Schwankungsbreite der Analysen zu erhalten, sind in Abbildung 2 einige ausgewählte Nährstoffe und Fällmittel in einem Boxplot abgebildet.

Der obere, schwarze Querstrich gibt jeweils den Maximalwert an, der untere Querstrich den Minimalwert. Die Oberkante der farbigen Box stellt das obere Quartil dar, die Unterkante gibt das untere Quartil an. Der Median befindet sich an der Stelle des Farbübergangs.

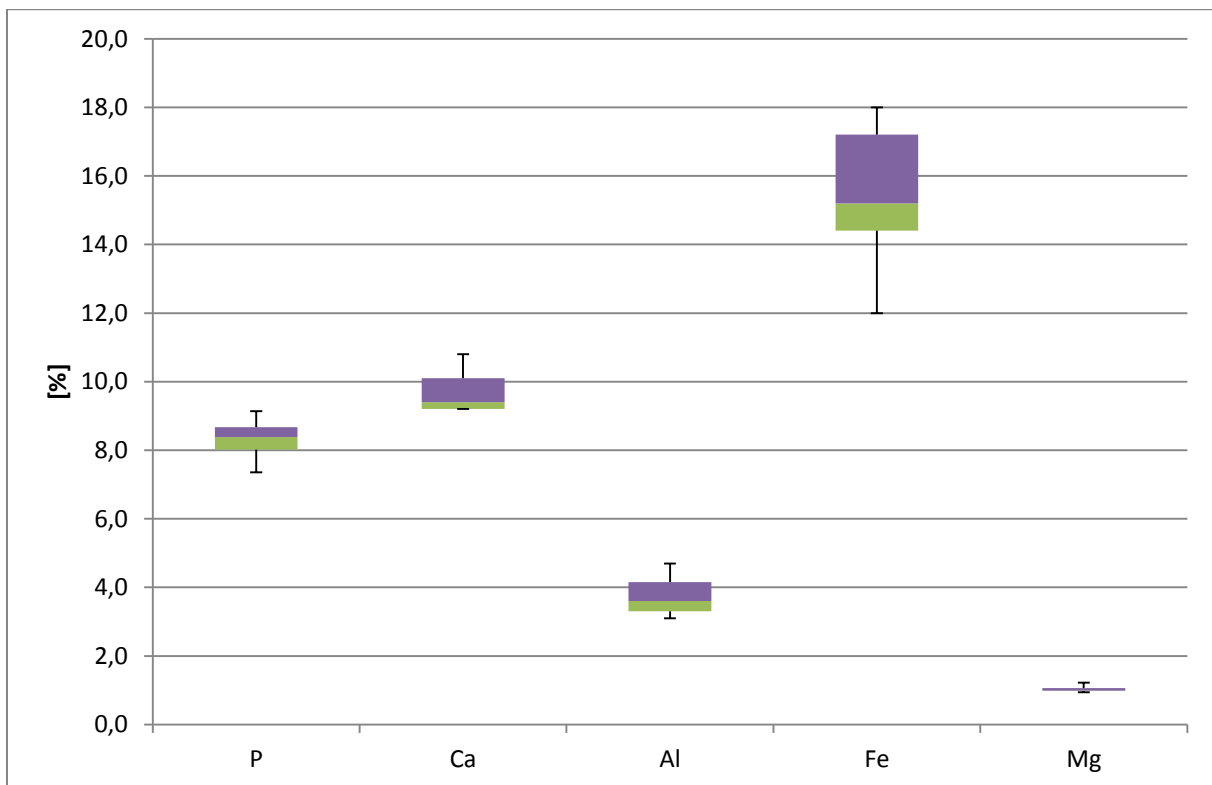


Abbildung 2: Schwankungsbreite Nährstoffe und Fällmittel - Karlsruhe

Abbildung 2 ist zu entnehmen, dass die Analysewerte der einzelnen Elemente teils großen Schwankungen unterliegen. Der Phosphorgehalt schwankt beispielsweise zwischen 7,4 und 9,1 %, der Eisengehalt sogar zwischen 12 und 18 %.

In Abbildung 3 wird die Schwankungsbreite exemplarisch für einige ausgewählte Schadstoffe dargestellt, die roten Querstriche stellen die Grenzwerte der Düngemittelverordnung dar [8].

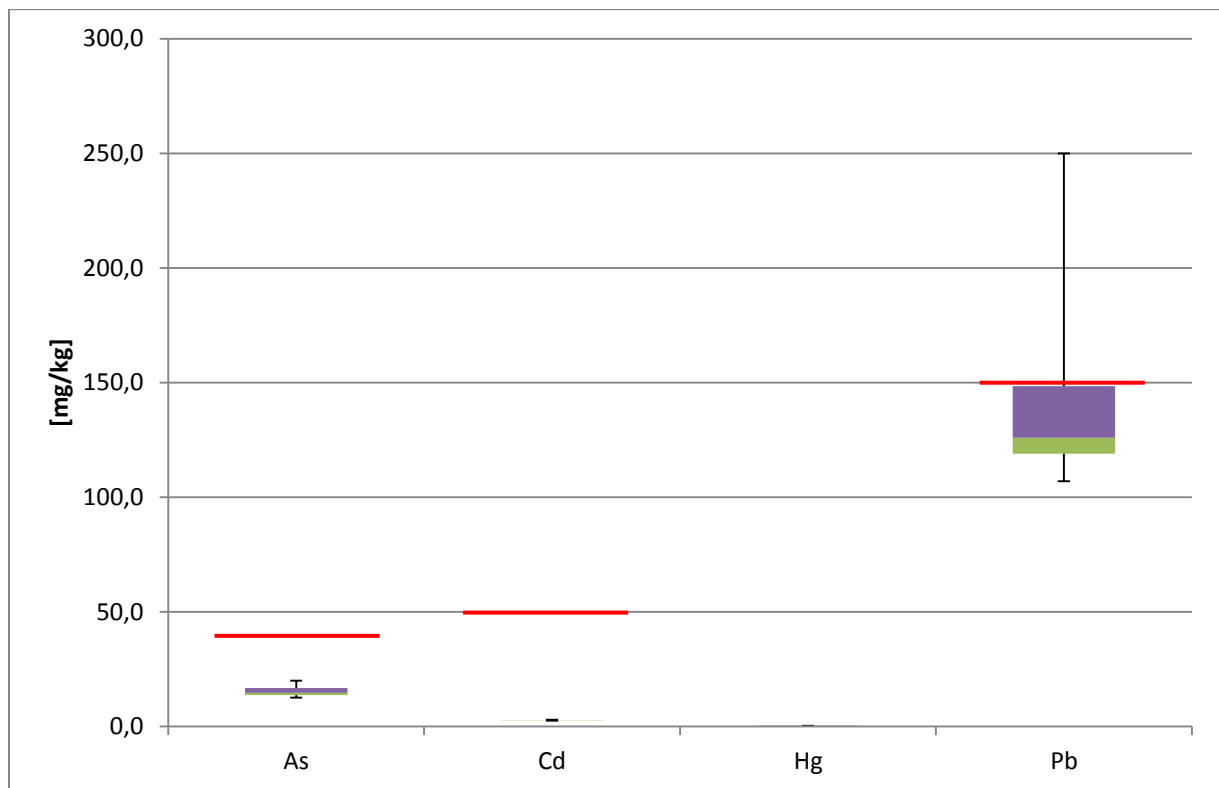


Abbildung 3: Schwankungsbreite Schadstoffe - Karlsruhe

In Abbildung 3 ist zu erkennen, dass die die Grenzwerte der Düngemittelverordnung bezüglich Blei teilweise überschritten werden. Der Bleigehalt in den Klärschlammaschen aus Karlsruhe unterliegt einer großen Schwankung von 107 bis 250 mg/kg.

4.1.3 Ascheanalysen der BAM

Tabelle 3 vergleicht die Werte der Ascheanalysen aus Karlsruhe, die von der BAM durchgeführt wurden, mit den Analyseergebnissen, die von den Betreibern zur Verfügung gestellt wurden. Die von der BAM untersuchten Ascheproben stammen aus dem Zeitraum Februar bis Juli 2012.

Tabelle 3: Ascheanalysen der BAM - Karlsruhe

	Einheit	KA BAM		KA Betreiber 2010-2012	
		Mittelwert	Median	Mittelwert	Median
Ag	[mg/kg]	17,4	17,7	-	-
Al	[%]	3,0	2,6	3,7	3,6
As	[mg/kg]	25,1	13,8	15,51	14,75
Au	[mg/kg]	2,6	1,8	-	-
Ba	[mg/kg]	1039,5	1009,2	-	-
Ca	[%]	8,4	8,2	9,7	9,4
Cd	[mg/kg]	2,8	2,8	2,67	2,70
Cr	[mg/kg]	313,9	314,0	88,18	92,00
Cu	[mg/kg]	709,0	759,0	881,7	830,00
Fe	[%]	16,3	16,2	15,5	15,2
Ga	[mg/kg]	9,1	9,1	-	-
Ge	[mg/kg]	4,9	4,7	-	-
Hf	[mg/kg]	2,5	2,6	-	-
Mg	[%]	0,3	0,3	1,0	1,0
Mn	[mg/kg]	2019,5	1585,0	-	-
Mo	[mg/kg]	17,6	17,5	-	-
Na	[%]	0,5	0,5	0,33	0,32
Nb	[mg/kg]	12,4	12,4	-	-
Ni	[mg/kg]	55,6	59,0	75,45	77,00
P	[%]	8,6	8,6	8,3	8,4
Pb	[mg/kg]	118,7	122,0	141,45	126,00
S	[%]	0,9	1,0	-	-
Sb	[mg/kg]	14,6	15,4	-	-
Si	[%]	13,5	14,2	-	-
Sn	[mg/kg]	62,1	67,1	-	-
Sr	[mg/kg]	640,3	688,0	-	-
Ta	[mg/kg]	1,4	1,4	-	-
Th	[mg/kg]	3,7	3,7	-	-
Ti	[%]	0,1	0,1	-	-
U	[mg/kg]	5,9	6,0	-	-
V	[mg/kg]	30,4	31,4	-	-
W	[mg/kg]	44,9	47,7	-	-
Zn	[mg/kg]	3082,2	3124,0	3165,1	3300
Zr	[mg/kg]	60,7	64,9	-	-
Sc	[mg/kg]	1,1	1,0	-	-

Y	[mg/kg]	2,2	2,3	-	-
La	[mg/kg]	20,8	21,0	-	-
Ce	[mg/kg]	32,9	32,5	-	-
Pr	[mg/kg]	3,5	3,6	-	-
Nd	[mg/kg]	13,7	13,9	-	-
Sm	[mg/kg]	2,4	2,4	-	-
Eu	[mg/kg]	0,6	0,6	-	-
Gd	[mg/kg]	2,1	2,1	-	-
Tb	[mg/kg]	0,4	0,4	-	-
Dy	[mg/kg]	1,6	1,6	-	-
Ho	[mg/kg]	0,5	0,5	-	-
Er	[mg/kg]	0,8	0,8	-	-
Tm	[mg/kg]	0,3	0,3	-	-
Yb	[mg/kg]	0,7	0,7	-	-
Lu	[mg/kg]	0,3	0,3	-	-
ΣREE	[mg/kg]	83,8	84,4	-	-

4.2 Klärwerk Steinhäule (Neu-Ulm)

Von den Betreibern des Klärwerks Steinhäule wurden insgesamt zehn Ascheanalysen und eine Eluatanalyse zur Verfügung gestellt. Bei diesen Proben handelt es sich um Stichproben. Außerdem wurden sechs Analysen des Klärschlammaschenmonitorings der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) zur Verfügung gestellt. Bei diesen Proben handelt es sich um Monatsmischproben.

4.2.1 Allgemeine Betreiberangaben

Die Monoverbrennungsanlage in Neu-Ulm hat eine Kapazität von 20.000 Mg TS/a. Tabelle 4 zeigt die anfallende Schlammmenge am Standort sowie die zusätzlich angelieferte Fremdschlammmenge pro Jahr.

In Neu-Ulm wird der anfallende Primär-, Überschuss- und Faulschlamm in einem Wirbelschichtofen verbrannt.

Tabelle 4: Betreiberangaben Neu-Ulm

	NU 2010	NU 2011	NU 2012
Schlammfall Mg TS/a	9075	9805	9660
Fremdschlamm Mg TS/a	8016	8423	10540
Anteil Fremdschlamm	46,9 %	46,2 %	52,2 %
Auslastung MVA	85 %	91 %	100 %

Etwa 10 % des Fremdschlamms werden über eine Entfernung von unter 20 km angeliefert, ca. 52 % kommen aus Klärwerken im Umkreis von 21-40 km, ca. 15 % werden 41-60 km transportiert und

etwa 10 % des Fremdschlammes werden über eine Distanz von 61-80 km befördert. Weitere 3 % legen eine Strecke von 81-100 km zurück und etwa 10 % werden über 100 km weit transportiert.

An das Klärwerk Steinhäule sind ca. 400.000 EW angeschlossen, an die Klärwerke, die den Fremdschlamm liefern, sind ca. 600.000 EW angeschlossen. In den Jahren 2010 bis 2012 befanden sich durchschnittlich etwa 458 Mg Phosphor pro Jahr in der anfallenden Klärschlammasche, hierzu wurde die Menge der anfallenden Klärschlammasche mit dem durchschnittlichen Phosphorgehalt der Klärschlammasche am jeweiligen Standort multipliziert. Hieraus ergibt sich rechnerisch ein Phosphoranfall in der KSA von 458,3 g pro Einwohner und Jahr bzw. 1,25 g pro Einwohner und Tag.

Die anfallende Klärschlammasche wird momentan zu 20 % von einer Entsorgungsfirma als Bergversatz entsorgt, 80 % der anfallenden KSA werden, nachdem sie mit Kalk vermischt wurden, als Düngemittel abgegeben.

4.2.2 Ascheanalysen der Betreiber

In Tabelle 5 werden die von den Betreibern des Klärwerks Steinhäule zur Verfügung gestellten Daten, sowohl der Mittelwert als auch der Median, mit dem Bundesdurchschnitt verglichen.

Tabelle 5: Ascheanalysen der Betreiber - Neu-Ulm

	Einheit	[7]		[8]	NU 2011-2012		Durchschnitt BRD [9]	
		BG	GW DepV	GW DüMV	Mittelwert	Median	Mittelwert	Median
Ag	[mg/kg]	-	-	-	-	-	12,8	11,1
Al	[g/kg]	-	-	-	32,8 ¹	-	58,5	55,7
As	[mg/kg]	-	-	40	9,42	9,45	19,4	13,6
B	[mg/kg]	-	-	-	67 ¹	-	-	-
Ba	[mg/kg]	-	-	-	174 ¹	-	1590	1013
BTEX	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-
C	% der TS	-	-	-	0,2 ¹	-	-	-
Ca	[g/kg]	-	-	-	116 ¹	-	137	104
Cd	[mg/kg]	-	-	50	2,21	2,30	3,47	3,08
Cl	[mg/kg]	-	-	-	190 ¹	-	-	-
Co	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-
CO₃	[mg/kg]	-	-	-	5000 ¹	-	-	-
Cr	[mg/kg]	-	-	-	88,80	85,50	233	178
Cr^{VI}	[mg/kg]	1	-	2	n. b.	n. b.	-	-
Cu	[mg/kg]	-	-	-	750,50	765,00	875	861
EOX	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-
extrahierbare lipophile Stoffe	[%]	0,03	0,8	-	n. b.	n. b.	-	-
Fe	[g/kg]	-	-	-	37,9 ¹	-	84,1	84,8
Glühverlust	[%]	-	5	-	0,1 ²	0,1 ²	-	-
Hg	[mg/kg]	-	-	1	0,44	0,40	-	-
K	[g/kg]	-	-	-	14 ¹	-	-	-
KW (C10-C40)	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-
LHKW	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-
Mg	[g/kg]	-	-	-	21,9 ¹	-	13,1	12,6
Mn	[mg/kg]	-	-	-	-	-	1715	1188

Mo	[mg/kg]	-	-	-	13 ¹		23,7	19,5
N	[mg/kg]	-	-	-	2260 ¹		-	-
Na	[g/kg]	-	-	-	-	-	6,8	5,2
Ni	[mg/kg]	-	-	80	50,90	50,00	117	69,51
P	[g/kg]	-	-	-	79,19	78,70	70,9	73,5
PAK 16 Summe	[mg/kg]	-	-	-	1,7 ¹		-	-
Pb	[mg/kg]	-	-	150	90,30	91,50	129	113
PCB Summe	[mg/kg]	-	-	-	n. b.	n. b.	-	-
PFT	[mg/kg]	-	-	0,1	-	-	-	-
PO₄³⁻	[g/kg]	-	-	-	-	-	-	-
S	[g/kg]	-	-	-	5,75 ¹		12,1	8,5
Se	[mg/kg]	-	-	-	6,00 ¹		-	-
Sn	[mg/kg]	-	-	-	-	-	102	86,15
Tl	[mg/kg]	0,3	-	1	n. b.	n. b.	-	-
TOC	[%]	0,3	3	3	n. b.	n. b.	-	-
Trockenrückstand	[%]	-	-	-	99,75 ²	99,75 ²	-	-
V	[mg/kg]	-	-	-	-	-	97,03	48,63
Zn	[mg/kg]	-	-	-	2402	2415	2479	2670
SiO₂	[%] des TR	-	-	-	-	-	28,45	29,09
CaO	[%] des TR	-	-	-	16,23 ¹		19,17	14,55
Al₂O₃	[%] des TR	-	-	-	6,20 ¹		11,05	10,52
P₂O₅	[%] des TR	-	-	-	17,88	17,51	16,25	16,84
Fe₂O₃	[%] des TR	-	-	-	5,42 ¹		12,02	12,12
SO₃	[%] des TR	-	-	-	1,44 ¹		3,02	1,82
MgO	[%] des TR	-	-	-	3,63 ¹		2,17	2,09
K₂O	[%] des TR	-	-	-	1,67 ¹		-	-

¹ nur eine Analyse vorhanden; ² nur 2 Analysen vorhanden

Die Angaben in Tabelle 5 stellen den Mittelwert und Median aller von den Betreibern des Klärwerks Steinhäule zur Verfügung gestellten Daten der Jahre 2011 bis 2012 dar.

Um einen besseren Eindruck über die Schwankungsbreite der Analysen zu erhalten, ist in Abbildung 4 Phosphor als ausgewählter Nährstoff in einem Boxplot abgebildet. Die Stoffe Calcium, Aluminium, Eisen und Magnesium konnten nicht dargestellt werden, da für diese Elemente jeweils nur eine Analyse vorliegt.

Der obere, schwarze Querstrich gibt jeweils den Maximalwert an, der untere Querstrich den Minimalwert. Die Oberkante der farbigen Box stellt das obere Quartil dar, die Unterkante gibt das untere Quartil an. Der Median befindet sich an der Stelle des Farbübergangs.

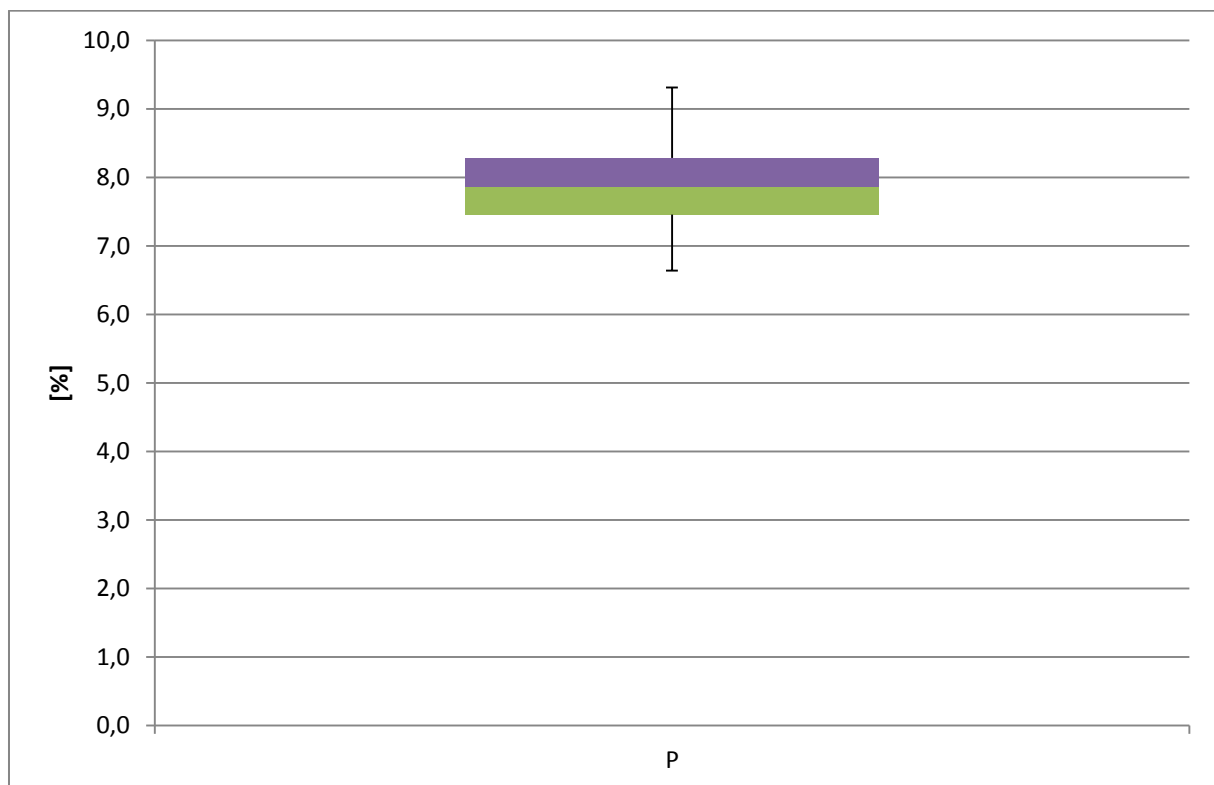


Abbildung 4: Schwankungsbreite Nährstoffe - Neu-Ulm

Abbildung 4 ist zu entnehmen, dass der Phosphorgehalt der Klärschlammaschen aus Neu-Ulm zwischen 6,6 und 9,3 % schwankt. Der Median liegt bei ca. 7,9 %.

In Abbildung 5 wird die Schwankungsbreite exemplarisch für einige ausgewählte Schadstoffe dargestellt, die roten Querstriche stellen die Grenzwerte der Düngemittelverordnung dar [8].

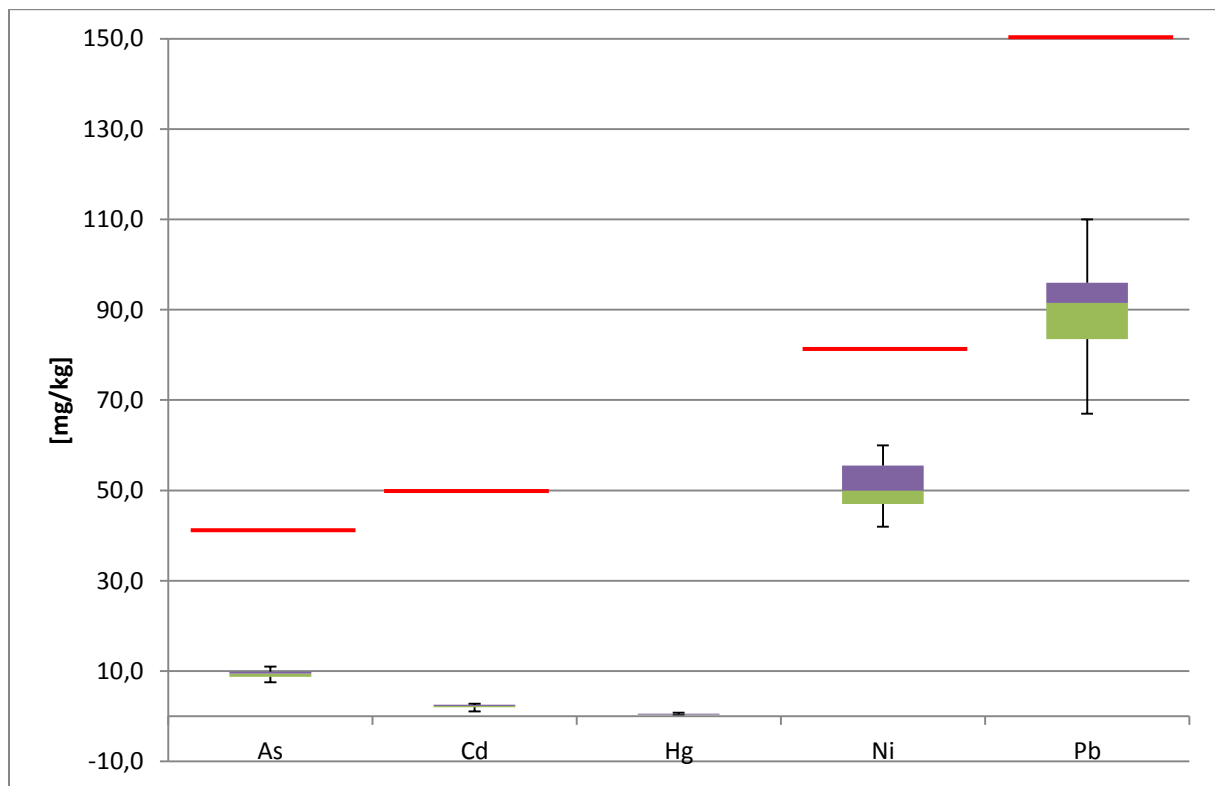


Abbildung 5: Schwankungsbreite Schadstoffe - Neu-Ulm

In Abbildung 5 ist deutlich zu erkennen, dass keiner der dargestellten Schadstoffe die Grenzwerte der Düngemittelverordnung überschreitet.

4.2.3 Ascheanalysen der BAM

Tabelle 6 vergleicht die Werte der Ascheanalysen aus Neu-Ulm, die von der BAM durchgeführt wurden, mit den Analyseergebnissen, die von den Betreibern zur Verfügung gestellt wurden. Die von der BAM untersuchten Ascheproben stammen aus dem Zeitraum März bis August 2012.

Tabelle 6: Ascheanalysen der BAM - Neu-Ulm

	Einheit	NU BAM		NU Betreiber 2011-2012	
		Mittelwert	Median	Mittelwert	Median
Ag	[mg/kg]	9,9	6,0	-	-
Al	[%]	7,4	7,6	3,3 ¹	
As	[mg/kg]	12,6	11,8	9,42	9,45
Au	[mg/kg]	1,3	1,1	-	-
Ba	[mg/kg]	863,2	868,3	174 ¹	
Ca	[%]	12,5	12,6	11,6 ¹	
Cd	[mg/kg]	2,8	2,8	2,21	2,30
Cr	[mg/kg]	211,8	232,1	88,8	85,5
Cu	[mg/kg]	926,7	796,5	750,5	765,0
Fe	[%]	6,2	6,1	3,8 ¹	
Ga	[mg/kg]	13,4	13,4	-	-
Ge	[mg/kg]	6,1	6,5	-	-
Hf	[mg/kg]	2,5	2,3	-	-
Mg	[%]	1,1	0,7	2,2 ¹	
Mn	[mg/kg]	822,2	844,0	-	-
Mo	[mg/kg]	17,6	17,6	13 ¹	
Na	[%]	0,6	0,5	-	-
Nb	[mg/kg]	12,7	12,8	-	-
Ni	[mg/kg]	261,3	72,1	50,9	50,0
P	[%]	8,4	8,1	7,9	7,9
Pb	[mg/kg]	103,2	101,8	90,3	90,5
S	[%]	1,2	1,2	5,75 ¹	
Sb	[mg/kg]	12,3	12,1	-	-
Si	[%]	14,3	13,9	-	-
Sn	[mg/kg]	100,5	101,4	-	-
Sr	[mg/kg]	602,5	655,5	-	-
Ta	[mg/kg]	1,3	1,3	-	-
Th	[mg/kg]	5,8	6,0	-	-
Ti	[%]	0,2	0,1	-	-
U	[mg/kg]	9,0	8,7	-	-
V	[mg/kg]	67,3	69,6	-	-
W	[mg/kg]	114,2	53,2	-	-
Zn	[mg/kg]	2784,3	2818,0	2402	2415
Zr	[mg/kg]	85,0	85,2	-	-
Sc	[mg/kg]	6,6	7,1	-	-

Y	[mg/kg]	12,5	13,4	-	-
La	[mg/kg]	26,0	24,5	-	-
Ce	[mg/kg]	41,5	38,2	-	-
Pr	[mg/kg]	4,5	4,3	-	-
Nd	[mg/kg]	15,4	15,6	-	-
Sm	[mg/kg]	3,1	3,2	-	-
Eu	[mg/kg]	0,8	0,8	-	-
Gd	[mg/kg]	3,2	3,2	-	-
Tb	[mg/kg]	0,6	0,7	-	-
Dy	[mg/kg]	2,4	2,5	-	-
Ho	[mg/kg]	0,7	0,7	-	-
Er	[mg/kg]	1,5	1,5	-	-
Tm	[mg/kg]	0,4	0,4	-	-
Yb	[mg/kg]	1,4	1,5	-	-
Lu	[mg/kg]	0,4	0,4	-	-
ΣREE	[mg/kg]	121,1	118,4	-	-

¹ nur eine Analyse vorhanden

4.3 Klärwerk Stuttgart

Von den Betreibern des Klärwerks Stuttgart wurden insgesamt drei Asche- und drei Eluatanalysen zur Verfügung gestellt. Bei diesen Proben handelt es sich um Mischproben, die jeweils aus fünf Stichproben einer Woche zusammengesetzt sind. Außerdem wurden elf Analysen des Klärschlamm-aschenmonitorings der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) zur Verfügung gestellt. Bei diesen Proben handelt es sich um Monatsmischproben.

4.3.1 Allgemeine Betreiberangaben

Die Monoverbrennungsanlage in Stuttgart hat eine Kapazität von 35.000-40.000 Mg TS/a. Tabelle 7 zeigt die anfallende Schlammmenge am Standort sowie die zusätzlich angelieferte Fremdschlamm-menge pro Jahr.

In Stuttgart wird der anfallende Faulschlamm in einem Wirbelschichtofen verbrannt, wobei erst seit dem Sommer 2012 sowohl der Primär- als auch der Überschussschlamm ausgefault wird.

Tabelle 7: Betreiberangaben Stuttgart

	S 2010	S 2011	S 2012
Schlammfall Mg TS/a	19472	18896	17914
Fremdschlamm Mg TS/a	5845	6301	6732
Anteil Fremdschlamm	30,0 %	33,3 %	37,6 %
Auslastung MVA	ca. 63-72 %	ca. 63-72 %	ca. 62-70 %

Etwa die Hälfte des Fremdschlamms wird über eine Distanz <10 km angeliefert, die andere Hälfte wird über 18-22 km transportiert.

An das Klärwerk Stuttgart sind etwa 1.200.000 EW angeschlossen, an die Klärwerke, die den Fremdschlamm liefern, sind weitere ca. 356.000 EW angeschlossen. In den Jahren 2010 bis 2012 befanden sich durchschnittlich etwa 585 Mg Phosphor pro Jahr in der anfallenden Klärschlammasche, hierzu wurde die Menge der anfallenden Klärschlammasche mit dem durchschnittlichen Phosphorgehalt der Klärschlammasche am jeweiligen Standort multipliziert. Hieraus ergibt sich rechnerisch ein Phosphoranfall in der KSA von 327,2 g pro Einwohner und Jahr bzw. 0,90 g pro Einwohner und Tag.

Die anfallende Klärschlammasche wird momentan von einer Entsorgungsfirma als Bergversatz entsorgt.

4.3.2 Ascheanalysen der Betreiber

In Tabelle 8 werden die von den Betreibern des Klärwerks Stuttgart zur Verfügung gestellten Daten, sowohl der Mittelwert als auch der Median, mit dem Bundesdurchschnitt verglichen.

Tabelle 8: Ascheanalysen der Betreiber - Stuttgart

	Einheit	[7]		[8]	S 2010-2012		Durchschnitt BRD [9]	
		BG	GW DepV	GW DüMV	Mittelwert	Median	Mittelwert	Median
Ag	[mg/kg]	-	-	-	10,43	8,2	12,8	11,1
Al	[g/kg]	-	-	-	59,87	56,5	58,5	55,7
As	[mg/kg]	-	-	40	-	-	19,4	13,6
B	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-
Ba	[mg/kg]	-	-	-	-	-	1590	1013
BTEX	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-
C	% der TS	-	-	-	-	-	-	-
Ca	[g/kg]	-	-	-	106,66	112,9	137	104
Cd	[mg/kg]	-	-	50	3,64	3,2	3,47	3,08
Cl	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-
Co	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-
CO ₃	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-
Cr	[mg/kg]	-	-	-	109,67	113,0	233	178
Cr ^{VI}	[mg/kg]	-	-	2	-	-	-	-
Cu	[mg/kg]	-	-	-	856,00	863,0	875	861
EOX	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-
extrahierbare lipophile Stoffe	[%]	-	0,8	-	-	-	-	-
Fe	[g/kg]	-	-	-	112,89	121,9	84,1	84,8
Glühverlust	[%]	0,1	5	-		0,60 ¹	-	-
Hg	[mg/kg]	0,1	-	1	n. b.	n. b.	-	-
K	[g/kg]	-	-	-	13,25	13,3	-	-
KW (C10-C40)	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-
LHKW	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-
Mg	[g/kg]	-	-	-	19,92	20,6	13,1	12,6
Mn	[mg/kg]	-	-	-	1575	1340	1715	1188

Mo	[mg/kg]	-	-	-	-	-	23,7	19,5
N	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-
Na	[g/kg]	-	-	-	5,49	5,8	6,8	5,2
Ni	[mg/kg]	-	-	80	73,73	73,7	117	69,51
P	[g/kg]	-	-	-	78,84	82,0	70,9	73,5
PAK 16 Summe	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-
Pb	[mg/kg]	-	-	150	118,33	119,0	129	113
PCB Summe	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-
PFT	[mg/kg]	-	-	0,1	-	-	-	-
PO₄³⁻	[g/kg]	-	-	-	-	-	-	-
S	[g/kg]	-	-	-	16,79	15,4	12,1	8,5
Se	[mg/kg]	-	-	-	-	-	-	-
Sn	[mg/kg]	-	-	-	76,47	75,0	102	86,15
Tl	[mg/kg]	-	-	1	-	-	-	-
TOC	[%]	-	3	3	-	-	-	-
Trockenrückstand	[%]	-	-	-	99,61	99,5	-	-
V	[mg/kg]	-	-	-	58,70	59,0	97,03	48,63
Zn	[mg/kg]	-	-	-	2533,3	2550	2479	2670
SiO₂	[%] des TR	-	-	-	34,91	33,1	28,45	29,09
CaO	[%] des TR	-	-	-	14,92	15,8	19,17	14,55
Al₂O₃	[%] des TR	-	-	-	11,31	10,7	11,05	10,52
P₂O₅	[%] des TR	-	-	-	18,07	18,8	16,25	16,84
Fe₂O₃	[%] des TR	-	-	-	16,14	17,4	12,02	12,12
SO₃	[%] des TR	-	-	-	4,19	3,9	3,02	1,82
MgO	[%] des TR	-	-	-	3,30	3,4	2,17	2,09
K₂O	[%] des TR	-	-	-	1,60	1,6	-	-

¹ 2 von 3 Analysen n. b., ein gemessener Wert 0,6

Die Angaben in Tabelle 8 stellen den Mittelwert und Median aller von den Betreibern des Klärwerks Stuttgart zur Verfügung gestellten Daten der Jahre 2010 bis 2012 dar.

Um einen besseren Eindruck über die Schwankungsbreite der Analysen zu erhalten, sind in Abbildung 6 einige ausgewählte Nährstoffe und Fällmittel in einem Boxplot abgebildet.

Der obere Querstrich gibt jeweils den Maximalwert an, der untere Querstrich den Minimalwert. Die Oberkante der Box stellt das obere Quartil dar, die Unterkante der Box gibt das untere Quartil an. Der Median befindet sich an der Stelle des Farbübergangs.

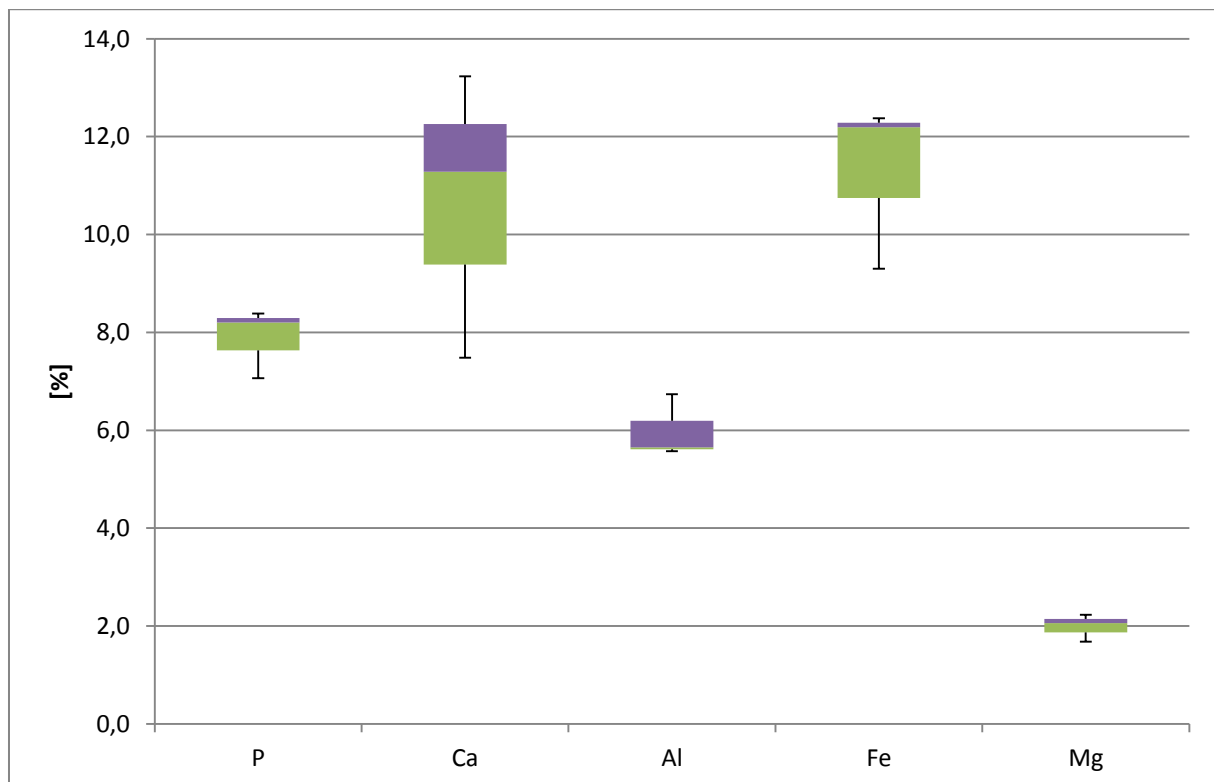


Abbildung 6: Schwankungsbreite Nährstoffe und Fällmittel - Stuttgart

Abbildung 6 ist zu entnehmen, dass der Phosphorgehalt der untersuchten Proben zwischen 7,1 und 8,4 % schwankt. Insbesondere der Calciumgehalt unterliegt großen Schwankungen von 7,5 bis 13,2 %.

In Abbildung 7 wird die Schwankungsbreite exemplarisch für einige ausgewählte Schadstoffe dargestellt, die roten Querstriche stellen die Grenzwerte der Düngemittelverordnung dar [8]. Arsen und Quecksilber konnten nicht dargestellt werden, da für Arsen keine Analysen vorliegen und der Quecksilbergehalt unterhalb der Bestimmungsgrenze liegt.

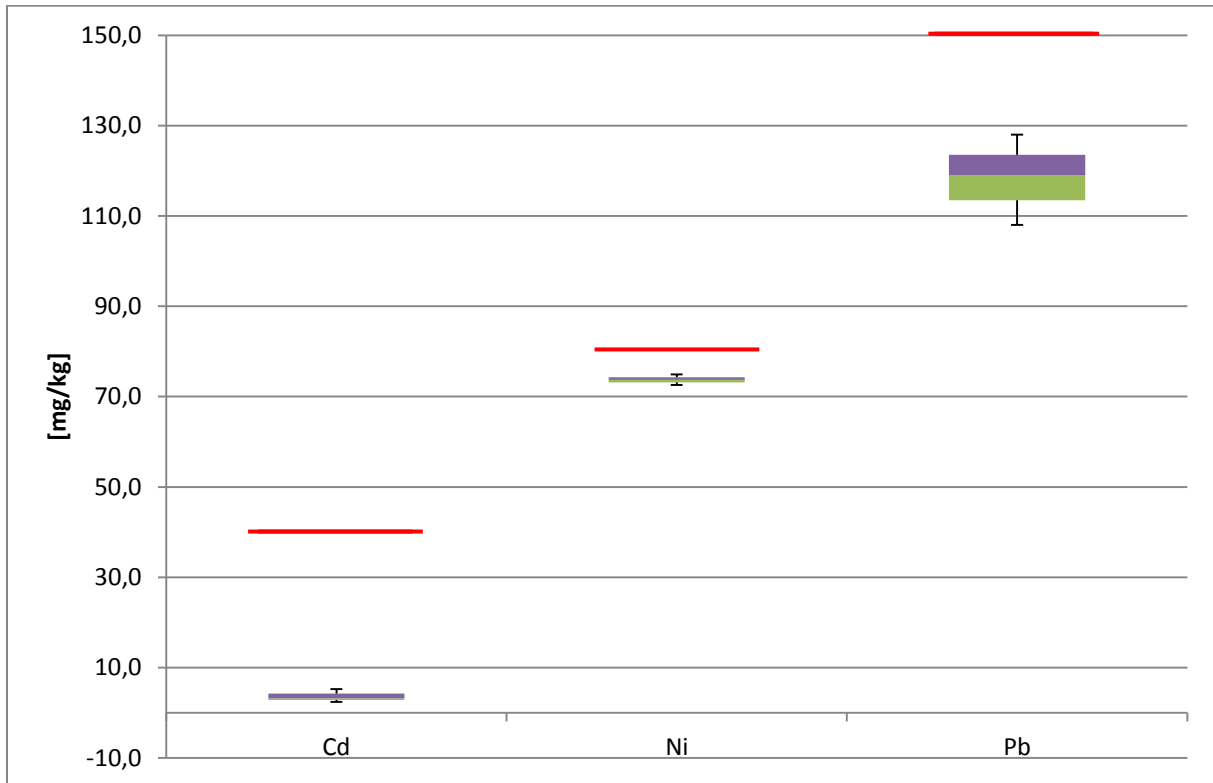


Abbildung 7: Schwankungsbreite Schadstoffe - Stuttgart

In Abbildung 7 ist zu erkennen, dass keiner der dargestellten Schadstoffe die Grenzwerte der Düngemittelverordnung überschreitet.

4.3.3 Ascheanalysen der BAM

Tabelle 9 vergleicht die Werte der Ascheanalysen aus Stuttgart, die von der BAM durchgeführt wurden, mit den Analyseergebnissen, die von den Betreibern zur Verfügung gestellt wurden. Die von der BAM untersuchten Ascheproben stammen aus dem Zeitraum Januar bis Dezember 2012.

Tabelle 9: Ascheanalysen der BAM - Stuttgart

	Einheit	S BAM		S Betreiber 2010-2012	
		Mittelwert	Median	Mittelwert	Median
Ag	[mg/kg]	19,0	18,0	10,43	8,2
Al	[%]	6,4	6,5	6,0	5,7
As	[mg/kg]	12,2	11,9	-	-
Au	[mg/kg]	1,8	1,5	-	-
Ba	[mg/kg]	796,2	802,0	-	-
Ca	[%]	10,4	10,3	10,7	11,3
Cd	[mg/kg]	3,3	2,7	3,64	3,2
Cr	[mg/kg]	179,4	160,7	109,7	113,0
Cu	[mg/kg]	919,8	909,0	856	863
Fe	[%]	10,1	9,8	11,3	12,2
Ga	[mg/kg]	10,6	10,9	-	-
Ge	[mg/kg]	4,5	4,4	-	-
Hf	[mg/kg]	2,2	2,2	-	-
Mg	[%]	2,1	2,1	2,0	2,1
Mn	[mg/kg]	1050,4	1082,0	1575	1340
Mo	[mg/kg]	27,5	25,4	-	-
Na	[%]	0,4	0,4	0,5	0,6
Nb	[mg/kg]	9,8	8,9	-	-
Ni	[mg/kg]	73,9	73,3	73,73	73,7
P	[%]	9,3	9,1	7,9	8,2
Pb	[mg/kg]	111,5	105,6	118,33	119
S	[%]	0,8	0,8	1,7	1,5
Sb	[mg/kg]	13,4	13,1	-	-
Si	[%]	14,9	14,8	16,32	15,47
Sn	[mg/kg]	91,8	88,7	76,47	75,0
Sr	[mg/kg]	805,7	805,0	-	-
Ta	[mg/kg]	0,7	0,7	-	-
Th	[mg/kg]	5,9	6,0	-	-
Ti	[%]	0,5	0,5	0,31	0,42
U	[mg/kg]	9,6	9,6	-	-
V	[mg/kg]	42,8	43,1	58,7	59,0
W	[mg/kg]	44,0	42,3	-	-
Zn	[mg/kg]	2800,5	2830,0	2533,33	2550,0
Zr	[mg/kg]	71,1	70,5	-	-
Sc	[mg/kg]	4,2	4,2	-	-

Y	[mg/kg]	9,5	9,5	-	-
La	[mg/kg]	21,9	22,2	-	-
Ce	[mg/kg]	33,6	34,8	-	-
Pr	[mg/kg]	3,7	3,9	-	-
Nd	[mg/kg]	13,9	14,3	-	-
Sm	[mg/kg]	2,7	2,8	-	-
Eu	[mg/kg]	0,6	0,6	-	-
Gd	[mg/kg]	2,7	2,8	-	-
Tb	[mg/kg]	0,5	0,5	-	-
Dy	[mg/kg]	2,0	2,0	-	-
Ho	[mg/kg]	0,5	0,5	-	-
Er	[mg/kg]	1,1	1,2	-	-
Tm	[mg/kg]	0,3	0,3	-	-
Yb	[mg/kg]	1,1	1,1	-	-
Lu	[mg/kg]	0,2	0,2	-	-
ΣREE	[mg/kg]	98,5	101,0	-	-

4.4 Ergebnisse der Auswertungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Auswertungen der Betreiberdaten dargestellt.

4.4.1 Bundesweiter Vergleich der Aschequalitäten

Zunächst wird auf die einzelnen Monoverbrennungsanlagen eingegangen, anschließend werden die Mittelwerte aller Analysen einiger exemplarisch ausgewählter Stoffe der einzelnen Anlagen untereinander sowie mit dem Bundesdurchschnitt verglichen. Wichtig ist hierbei anzumerken, dass die Proben unterschiedlich aufgeschlossen wurden und daher nicht direkt vergleichbar sind.

4.4.1.1 Karlsruhe

Vergleicht man die Analyseergebnisse aus Karlsruhe mit dem bundesweiten Durchschnitt, finden sich keine extremen Ausreißer, jedoch einige Abweichungen. Betrachtet man den Wert für Phosphor, sieht man zunächst einen erhöhten Phosphorgehalt in den Klärschlammaschen aus Karlsruhe. Jedoch liegt dies daran, dass bei den Daten, die dem bundesweiten Durchschnitt zugrunde liegen, auch Monoverbrennungsanlagen betrachtet wurden, die industriellen Klärschlamm verbrennen, welcher einen relativ niedrigen Phosphorgehalt aufweisen kann. Betrachtet man nur die Anlagen, die kommunalen Klärschlamm verbrennen, liegt der bundesweite Durchschnitt bei 90 g/kg und somit etwas über dem durchschnittlichen Phosphorgehalt in Karlsruhe. Die Nährstoffe Calcium und Magnesium liegen jeweils unterhalb des bundesweiten Durchschnitts. Der Spurennährstoff Natrium liegt unterhalb des Durchschnitts, während der Spurennährstoff Zink oberhalb des Durchschnitts liegt. Die Schadstoffe Cadmium und Nickel liegen etwas unterhalb des Durchschnitts, Chrom sogar sehr deutlich darunter. Der Grund hierfür könnten jedoch wieder die industriellen Klärschlämme

sein. Leicht über dem Durchschnitt liegt der Schadstoff Blei. Die Abweichungen bei Aluminium und Eisen lassen sich durch den Einsatz von Fällmitteln bei der Phosphorelimination begründen, das Klärwerk Karlsruhe verwendet hierzu Eisenverbindungen.

4.4.1.2 Neu-Ulm

Die Klärschlammasche aus Neu-Ulm schneidet im bundesweiten Vergleich bezüglich der Schadstoffbelastungen gut ab. Betrachtet man den Wert für Phosphor, sieht man zunächst einen erhöhten Phosphorgehalt in den Klärschlammaschen aus Neu-Ulm. Jedoch liegt dies wiederum daran, dass bei den Daten, die dem bundesweiten Durchschnitt zugrunde liegen, auch Mono-verbrennungsanlagen betrachtet wurden, die industriellen Klärschlamm verbrennen, welcher einen relativ niedrigen Phosphorgehalt aufweisen kann. Betrachtet man nur die Anlagen, die kommunalen Klärschlamm verbrennen, liegt der bundesweite Durchschnitt bei 90 g/kg und somit etwas über dem durchschnittlichen Phosphorgehalt in Neu-Ulm. Bei Betrachtung der Schadstoffe fällt auf, dass die Klärschlammasche aus dem Klärwerk Steinhäule für die Werte Arsen, Cadmium, Chrom, Nickel und Blei unter dem Durchschnitt liegt, dies spiegelt die sehr gute Qualität der Klärschlammaschen aus Neu-Ulm wider. Die Abweichungen bei Aluminium und Eisen lassen sich durch den Einsatz von Fällmitteln bei der Phosphorelimination begründen, das Klärwerk Steinhäule nutzt eine biologische Phosphorelimination.

4.4.1.3 Stuttgart

Die Klärschlammasche aus Stuttgart ähnelt dem bundesweiten Durchschnitt in vielen Punkten, es gibt nur wenige Abweichungen. So liegt z.B. der Nährstoff Magnesium in nahezu doppelter Menge im Vergleich zum Bundesdurchschnitt vor. Die Schadstoffe Chrom und Nickel liegen unterhalb des Durchschnitts. Bei dem Chromwert sei wieder darauf hingewiesen, dass dieser durch den industriellen Klärschlamm begründet sein könnte. Der erhöhte Eisengehalt ist auf die Verwendung von Eisensalzen bei der Phosphorelimination rückzuführen.

4.4.1.4 Gesamt

In Tabelle 10 wird für jede betrachtete Monoverbrennungsanlage exemplarisch für ausgewählte Elemente der Mittelwert aus allen von den Betreibern zur Verfügung gestellten Analysen dargestellt, auch der bundesweite Durchschnitt ist angegeben. Es ist festzustellen, dass bei jedem betrachteten Element gewisse Schwankungen auftreten, sowohl im Vergleich der betrachteten Anlagen als auch im Vergleich zum Bundesdurchschnitt. Den einzigen großen Ausreißer bildet der Chromwert, welcher vermutlich auf die industriellen Klärschlämme zurückzuführen ist, die im Bundesdurchschnitt mitbetrachtet wurden [9].

Tabelle 10: Bundesweiter Vergleich - Mono-KSA (kommunal und industriell)

Element		Grenzwert DüMV [8]	Asche KA	Asche NU	Asche S	Ø Deutschland [9]
P	g/kg	-	83,15	79,19	78,84	70,9
Mg	g/kg	-	10,40	21,90*	19,92	13,1
Ca	g/kg	-	96,56	116*	106,66	137
Fe	g/kg	-	155,18	37,90*	112,89	84,1
Al	g/kg	-	37,36	32,80*	59,87	58,5
As	mg/kg	40	15,51	9,42	-	19,4
Cd	mg/kg	50 mg/kg P ₂ O ₅	2,67	2,21	3,64	3,47
Hg	mg/kg	1	0,21	0,44	<0,1	n. b.
Pb	mg/kg	150	141,45	90,3	118,33	129
Cu	mg/kg	-	881,73	750,50	856	875
Zn	mg/kg	-	3165,09	2402	2533,33	2479
Cr	mg/kg	-	88,18	88,8	109,67	233
Ni	mg/kg	80	75,45	50,9	73,73	117

* Nur eine Analyse vorhanden

4.4.2 Vergleich der Analysen von BAM und Betreibern

Bei einem Vergleich der Analysen, die von der BAM durchgeführt wurden, mit den Analysen, die von den Betreibern zur Verfügung gestellt wurden, fällt auf, dass diese für die meisten Stoffe nahe beieinander liegen und die Abweichungen im Rahmen der Messungenauigkeit liegen. Einige Messwerte zeigen jedoch deutliche Abweichungen, insbesondere Chrom. Zudem liegen die Messwerte der BAM für die Klärschlammasche aus Karlsruhe für Nickel und Blei unterhalb der Werte, die von den Betreibern zur Verfügung gestellt wurden.

Die Analysen sind jedoch nicht direkt miteinander vergleichbar, da die Proben mit verschiedenen Methoden aufgeschlossen wurden. Während die BAM die Proben mit Perchlorsäure aufschloss, verwendeten die Betreiber, bzw. die durch die Betreiber beauftragten Labore, hierzu Königswasser.

4.4.3 Substitutionspotential mineralischer Düngemittel durch Sekundärphosphor

Im Jahr 2010 sind im Land Baden-Württemberg etwa 247.000 Mg TS Klärschlamm angefallen [6]. In Baden-Württemberg wurden im Jahr 2010 etwa 55.000 Mg TS Klärschlamm monoverbrannt, woraus ca. 17.500 Mg Klärschlammaschen entstanden, welche einen Phosphorgehalt von etwa 1.400 Mg aufwiesen.

Der Phosphorabsatz als Düngemittel betrug im Wirtschaftsjahr 2011/2012 etwa 10.300 Mg [10]. In Tabelle 11 wird das Substitutionspotential in Baden-Württemberg für verschiedene, angenommene

Wirkungsgrade der Rückgewinnungsverfahren dargestellt. Die Angaben beziehen sich auf das Jahr 2012.

Tabelle 11: Substitutionspotential in Baden-Württemberg

angenommener Wirkungsgrad	60 %	80 %	100 %
Substitutionspotential:			
KA	1,74 %	2,32 %	2,9 %
NU	3,0 %	4,0 %	5,0 %
S	3,54 %	4,72 %	5,9 %
gesamt	8,28 %	11,04 %	13,8 %

Aktuell ließe sich somit, wenn von einer Ausbeute von 100 % ausgegangen wird, über 13 % des Phosphorbedarfs als Düngemittel in Baden-Württemberg durch rückgewonnen Phosphor aus Klärschlammaschen ersetzen.

Bei einer Monoverbrennung des gesamten Klärschlamm, der in Baden-Württemberg anfällt, ließe sich das Substitutionspotential auf ca. 60 % steigern, sofern von einem Wirkungsgrad von 100 % ausgegangen wird.

4.4.4 Grenzwertüberschreitungen

Gesetzliche Grenzwerte spielen sowohl bei der Verwertung der Klärschlammaschen als Düngemittel als auch bei der Entsorgung der KSA eine wichtige Rolle. Nachfolgende Grenzwertüberschreitungen beziehen sich ausschließlich auf die Analysen, die von den Betreibern zur Verfügung gestellt wurden.

4.4.4.1 Düngemittelverordnung

Die Klärschlammaschen der Monoverbrennungsanlage in Karlsruhe entsprechen im Durchschnitt zwar den Grenzwerten der Düngemittelverordnung, jedoch überschreiten Einzelanalysen die Grenzwerte für Nickel und Blei [8]. Insbesondere die Grenzwertüberschreitung für das Element Nickel spielt eine wichtige Rolle, da thermische Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen meist eine schlechte Nickelentfrachtung leisten [11].

Die Analysenergebnisse der Monoverbrennungen in Neu-Ulm und Stuttgart liegen allesamt unter den Grenzwerten der Düngemittelverordnung. Die Grenzwerte der Düngemittelverordnung könnten jedoch zukünftig weiter verschärft werden.

4.4.4.2 Deponieverordnung

Anhand der Grenzwerte in der Deponieverordnung wird darüber entschieden auf welcher Deponieklasse der Abfallstoff abgelagert werden muss [7]. Klärschlammaschen fallen üblicherweise

in Deponieklasse II, dies entspricht belasteten, aber nicht gefährlichen Abfällen. Erst ab Deponieklasse III werden Stoffe als gefährlicher Abfall eingestuft.

4.4.5 Direktverwertung der Aschen

Da die Klärschlammaschen der Monoverbrennungsanlagen in Neu-Ulm und Stuttgart die Grenzwerte der Düngemittelverordnung nicht überschreiten, siehe 4.4.4.1, sollte davon ausgegangen werden, dass die Klärschlammaschen als Düngemittel eingesetzt werden können. Jedoch gibt es in der Düngemittelverordnung eine Toleranzgrenze, die besagt, dass der Gesamtphosphatgehalt der Klärschlammaschen nur um 0,8 %-Punkte schwanken darf, um als Düngemittel zugelassen zu werden [8]. Diese Toleranzgrenze hält keine der Klärschlammaschen aus den drei betrachteten Monoverbrennungsanlagen ein, siehe Abbildung 2, Abbildung 4 und Abbildung 6. Es ist darauf hinzuweisen, dass momentan noch keine Abschätzung erfolgen kann, ob eventuelle Rückgewinnungsprodukte diese Toleranzgrenze einhalten können.

Das Klärwerk Steinhäule gibt 80 % seiner Klärschlammaschen an einen Düngemittelhersteller ab. Dort wird die KSA mit Kalk versetzt, um die Toleranzgrenze einzuhalten. Dadurch erfüllt die Klärschlammasche aus Neu-Ulm alle Kriterien der Düngemittelverordnung und ist als Düngemittel zugelassen. Diese Vorgehensweise könnte auch für die Stuttgarter Klärschlammasche angewandt werden, da diese ebenfalls die Grenzwerte der Düngemittelverordnung einhält.

Die direkte, landwirtschaftliche Verwertung der Klärschlammaschen ist somit rechtlich möglich, es ist jedoch zu erwähnen, dass das Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg dies nicht wünscht. Ziel des Ministeriums ist vielmehr durch Minimierung von Begleit- und Schadstoffen ein relativ reines Produkt zu gewinnen. Auch bestehen Zweifel bezüglich der Pflanzenverfügbarkeit der in den Klärschlammaschen vorhandenen Phosphorverbindungen [12].

5. Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen

Im Folgenden wird zunächst ein Überblick über die derzeit in Deutschland bekannten Verfahren gegeben und auch auf weitere internationale Forschungen zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen eingegangen. Anschließend werden die in dieser Studie betrachteten Verfahren vorgestellt bevor schließlich näher auf die Bewertung der Verfahren eingegangen wird.

5.1 Überblick

Tabelle 12 liefert einen Überblick über die in Deutschland allgemein bekannten Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen. Grundsätzlich lassen sich die Verfahren in fünf Kategorien einteilen – nasschemische, thermische und elektrokinetische Verfahren sowie Bioleaching und Verdünnung von Klärschlammaschen.

Tabelle 12: Überblick Verfahren

nasschemisch	thermisch	elektrokinetisch	Bioleaching	Verdünnung
PASCH	Ash Dec	EPHOS	Inocre P-bac	Recophos D
Leachphos	Mephrec			
SEPHOS	ATZ-Eisenbadreaktor			
SESAL-Phos	RecoPhos AT			
BioCon	Thermphos			
Eberhard-Verfahren	KALOGEO			

Beim RecoPhos D Verfahren handelt es sich um das Verfahren der reco-phos Consult GmbH mit Sitz in Deutschland, das RecoPhos AT Verfahren wird im Rahmen eines europäischen Forschungsprojekts unter Führung der Montana-Universität in Leoben, Österreich, entwickelt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die nasschemischen und thermischen Verfahren am stärksten vertreten sind.

Werden die Verfahren zum bisher umgesetzten Maßstab zugeordnet, sieht dies wie folgt aus:

- Vorversuche: Recophos AT
- Laborversuche: SEPHOS, SESAL-Phos, Eberhard-Verfahren, ATZ-Eisenbadreaktor, KALOGEO, EPHOS
- Technikum: PASCH, Inocre P-bac, BioCon
- Pilotanlage: Leachphos, Ash Dec, Mephrec
- Großtechnik: Thermphos, Recophos D

5.1.1 Internationale Forschung

Auch international wird am Thema Phosphorrückgewinnung geforscht, daraus resultieren einige Verfahren, die in Deutschland weniger bekannt sind.

So gibt es in Europa z. B. Forscher am Imperial College London in England (saure Laugung mit anschließendem Ionenaustaucher, Produkt: Phosphorsäure) [13] und am Royal Institute of Technology in Stockholm, Schweden (Laugung in zwei Schritten, erst mit Säure, dann mit Lauge, keine Schwermetallabtrennung) [14], die sich mit der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen beschäftigen.

In Asien wird am Mie Prefecture Institute of Public Health and Environmental Science in Sakura, Japan (zunächst saure Laugung, dann Schwermetallentfernung mit Waschwasser, Produkt: Aluminiumphosphat) [15], an der Saga Universität in Japan (saure Laugung mit anschließender Adsorption des Phosphors an einem Gel) [16] sowie an der Tongji Universität in Shanghai, China (saure Laugung, Schwermetallabtrennung mit Lösemittel, Produkt: MAP) [17] an der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen geforscht.

All diese Verfahren sind bisher jedoch erst im Labormaßstab erprobt.

5.2 Bewertete Verfahren

Im Rahmen dieser Studie wurden die Verfahren bewertet, die schon mindestens im Technikumsmaßstab erprobt wurden. Dies sind in diesem Fall PASCH, Inocre P-bac, BioCon, Leachphos, Ash Dec, Mephrec, Thermphos und Recophos D. Drei dieser Verfahren wurden nicht bewertet, auf die verschiedenen Gründe hierfür wird im Folgenden kurz eingegangen.

Die Entwicklung des BioCon Verfahrens zur Phosphorrückgewinnung wurde bereits eingestellt, vielmehr besteht das BioCon Verfahren heute nur noch aus einer Klärschlamm-trocknung mit anschließender Verbrennung [18]. Die Firma Thermphos ist insolvent, und die Anlage wurde aufgrund der hohen Uranbelastung im Umfeld der Anlage stillgelegt. Das Recophos Verfahren aus Deutschland wurde in dieser Studie nicht bewertet, da es sich hierbei lediglich um einen Aufschluss mit Phosphorsäure handelt. Ziel dieser Studie ist es aber Phosphor rückzugewinnen und dabei die Schadstoffbelastung zu senken, was hierdurch nicht erfüllt wird.

Somit blieben fünf Verfahren übrig, die in dieser Studie bewertet wurden. Hierbei handelt es sich um zwei nasschemische Verfahren, PASCH und Leachphos, zwei thermische Verfahren, Ash Dec und

Mephrec, sowie ein Verfahren, das auf Bioleaching beruht, Inocre P-bac. Diese werden im Folgenden näher erläutert.

5.2.1 Ash Dec

Im Jahr 2003 wurde von der Bundesanstalt für Materialforschung ein Verfahren zur thermochemischen Behandlung von Klärschlammaschen vorgestellt [19]. Im Jahr 2004 begann die BAM eine Zusammenarbeit mit der Ash Dec Umwelt AG aus Österreich. Gemeinsam mit weiteren Partnern wurde das Verfahren im Rahmen des EU FP6 Projekts SUSAN (Sustainable and Safe Re-Use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery) weiterentwickelt und optimiert. Die Aktivitäten der Ash Dec Umwelt AG werden heute von der Outotec GmbH weitergeführt [20].

In Abbildung 8 ist das Ash Dec Verfahren schematisch dargestellt.

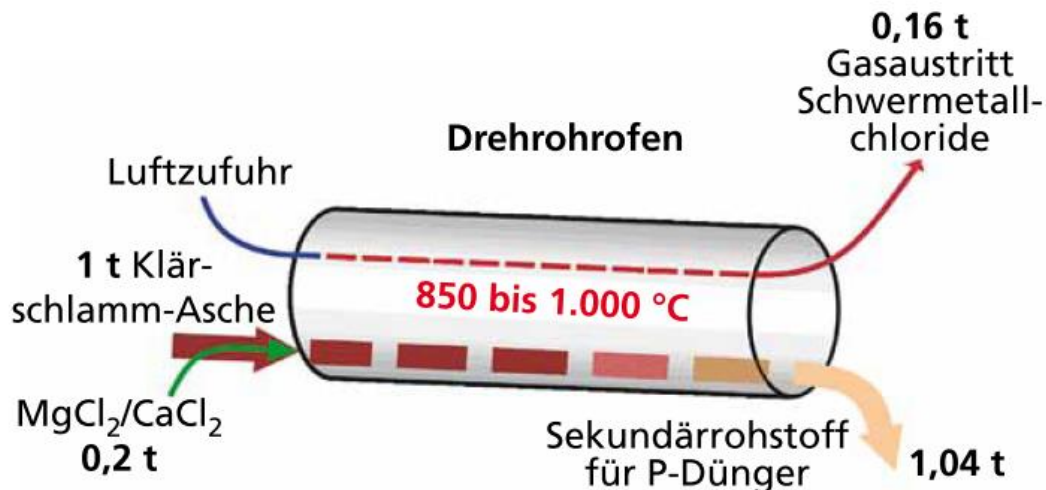


Abbildung 8: Prinzipskizze Ash Dec [20]

Das Verfahren besteht hauptsächlich aus drei Schritten:

- Die Klärschlammasche wird mit chloridhaltigen Additiven wie Magnesium- oder Calciumchlorid vermischt und pelletiert.
- Die Pellets werden einem Drehrohrofen zugeführt und darin etwa 30 Minuten auf 850 - 1000 °C erhitzt. Dabei reagieren bis zu 99 % der in der Klärschlammasche enthaltenen Schwermetalle zu Schwermetallchloriden, welche über die Gasphase ausgeschieden und in einem mehrstufigen Rauchgasreinigungssystem zurückgehalten werden. Gleichzeitig bilden sich neue mineralische Phosphatphasen wie Magnesium- und Calcium-Magnesium-

phosphate, welche besser pflanzenverfügbar sind als die in der Klärschlammasche enthaltenen Aluminium- und Calciumphosphate [20].

- Das entstehende Düngemittel kann durch die Zugabe von zusätzlichen Phosphaten oder anderen Nährstoffen wie Stickstoff, Kalium, Magnesium und Schwefel auf die regionalen Bedürfnisse des Marktes angepasst werden [21].

Die Outotec GmbH hat inzwischen eine weitere Modifikation des Verfahrens entwickelt. Hierbei werden anstelle der Chloride reaktive (Na-/K-)Alkaliverbindungen zugegeben, wobei Rhenianaphosphat entsteht. Vorteile dieser Modifikation sind, dass die Alkali-Additive weniger korrosiv sind als die Chloride und die Kapitalkosten rund 20 % unter denen des klassischen Ash Dec Verfahrens liegen. Der Nachteil jedoch ist, dass Kupfer durch die Alkali-Additive nicht entfrachtet wird und die Entfrachtung von Blei und Zink weniger effektiv ist [22].

Das Ash Dec Verfahren wurde in Leoben, Österreich, als Pilotanlage mit einem Durchsatz von etwa 300 kg KSA pro Stunde erprobt. Eine großtechnische Umsetzung einer Anlage mit einem Durchsatz von 30.000 Mg KSA pro Jahr ist in Planung [20].

Zur Nutzung der bereits heißen Klärschlammaschen und der vorhandenen Abgasreinigung sollte das Ash Dec Verfahren in die Monoverbrennungsanlage integriert werden.

5.2.2 Mephrec

Das Mephrec Verfahren der Ingitec GmbH kombiniert die Nutzung des Energiepotentials von Klärschlamm mit der Rückgewinnung von Phosphor. Hierzu wird der Klärschlamm brikettiert und anschließend unter reduzierenden Bedingungen bei Temperaturen bis zu 2.000 °C einer Sauerstoff-Schmelzvergasung unterzogen. Im Prozess entsteht ein Synthesegas, welches zur Stromerzeugung genutzt werden kann [18].

In Abbildung 9 ist eine Mephrec Anlage schematisch dargestellt.

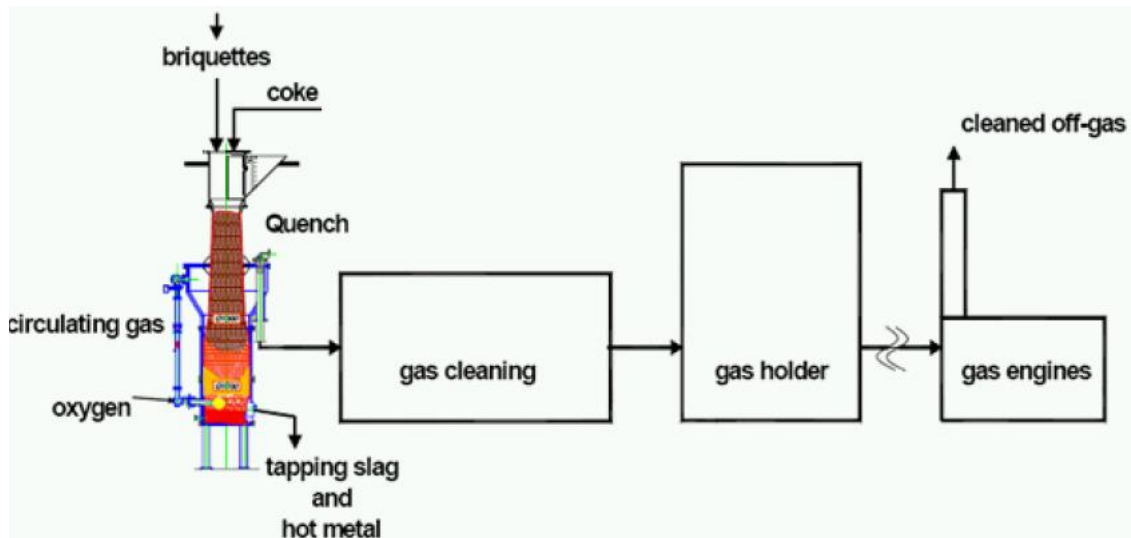


Abbildung 9: Schema Mephrec [23]

Eine Modifikation des Verfahrens sieht auch die Behandlung von reiner Klärschlammasche vor. Dabei wurde das energetische Potential des Klärschlamm bereits in der Monoverbrennungsanlage verbraucht, somit lässt sich aus der Klärschlammasche kein Strom mehr gewinnen.

Die Klärschlammasche wird brikettiert und in den Mephrec-Reaktor weitergeleitet. Dort werden die mineralischen Bestandteile der Klärschlammasche im Gegenstrom mit den heißen Gasen aus der Koksverbrennung erhitzt und geschmolzen, dabei entsteht eine phosphorhaltige Schlacke ähnlich dem Thomasmehl. Niedrig schmelzende Schwermetalle (wie Zink, Cadmium und Quecksilber) verdampfen im Schacht des Reaktors und werden in der Abgasreinigung abgeschieden. Höher schmelzende Schwermetalle (wie Kupfer, Chrom und Nickel) legieren sich in einer Metallschmelze, die hauptsächlich aus Eisen besteht. Da Phosphor in Eisen gut löslich ist, ist mit der Entstehung eines Sonderroheisens mit erhöhtem Phosphorgehalt zu rechnen. Dieses Sonderroheisen ließe sich an die Metallindustrie verkaufen.

Die Trennung von Schlacke und Metall geschieht entweder in einem Siphon oder durch getrennte Abstiche in unterschiedlichen Höhen aus dem Reaktor. Der Schlackeabfluss fließt direkt in ein Wasserbad oder einen Wasserstrahl und wird somit granuliert [24].

Das Mephrec Verfahren wurde in Freiberg, als Pilotanlage mit einem Durchsatz von etwa 300 kg KSA pro Stunde erprobt [20]. Eine großtechnische Umsetzung einer Mephrec Anlage in Nürnberg ist in Planung.

Zur Nutzung der vorhandenen Abgasreinigung sollte das Mephrec Verfahren in die Monoverbrennungsanlage integriert werden.

5.2.3 PASCH

Das PASCH Verfahren wurde im Rahmen der BMBF/BMU Förderinitiative „Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor“ an der RWTH Aachen entwickelt [25].

In Abbildung 10 ist das PASCH Verfahren schematisch dargestellt.

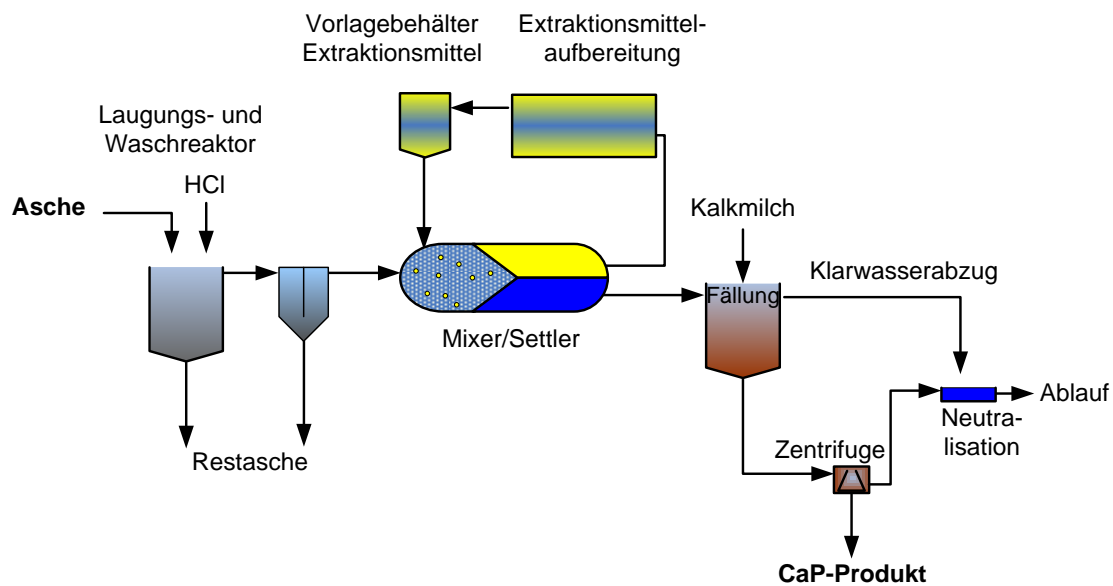


Abbildung 10: Schema PASCH (Mitteilung per E-Mail von David Montag am 18.06.2014)

In einem ersten Schritt wird der Phosphor mittels Salzsäure aus der Klärschlammasche eluiert, hierbei lösen sich auch Schwermetalle. Die Restasche wird anschließend abgetrennt und die Schwermetalle werden durch eine zweistufige Solventextraktion in einer Mixer-Settler-Anlage abgetrennt, die Schwermetalle gehen dabei in eine organische Phase über. Aus dieser organischen Phase werden die Schwermetalle mittels einer ammoniakalischen Lösung extrahiert, die organische Phase wird daraufhin durch Salzsäure regeneriert und kann somit wiederverwendet werden. Aus der von Schwermetallen befreiten, phosphorhaltigen Lösung wird anschließend durch Zugabe von Branntkalk (CaO) bei einem pH 3,5 - 4 Phosphat gefällt [20].

Das PASCH Verfahren wurde in Aachen als Technikumsanlage mit einem Durchsatz von etwa 15 kg KSA pro Stunde erprobt. Die Umsetzung einer PASCH Pilotanlage in Straubing ist in Diskussion [26].

5.2.4 Leachphos

Das Leachphos Verfahren wurde von der Schweizer Firma BSH Umweltservice AG entwickelt und patentiert.

In Abbildung 11 ist das Leachphos Verfahren schematisch dargestellt.

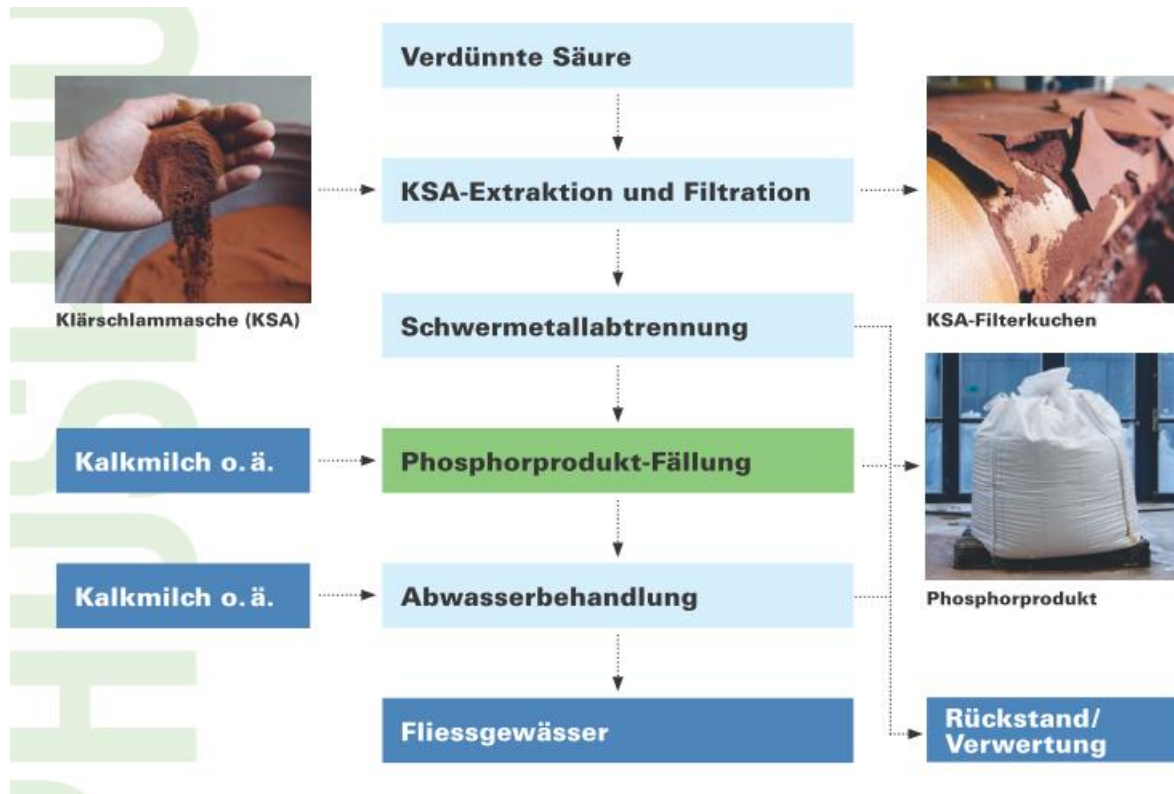


Abbildung 11: Schema Leachphos [27]

Die Klärschlammasche wird zunächst mit verdünnter Säure versetzt, dadurch gehen hauptsächlich Phosphor und anteilig auch Schwermetalle in Lösung. Der Extraktionsrückstand wird anschließend abgetrennt und in einer zweiten Verfahrensstufe von den Schwermetallen befreit und als Inertstoff einer Verwertung zugeführt bzw. als inertes Material deponiert. Die Schwermetallgehalte des Phosphorprodukts können je nach Zielsetzung flexibel auf verschiedene Weisen wie z.B. selektiver Fällung oder Ionenaustausch eliminiert werden. Durch ein geeignetes Fällmittel wie Kalkmilch wird der Phosphor anschließend gefällt [28]. Es wird davon ausgegangen, dass abhängig von der Zusammensetzung der Klärschlammaschen eine Mischung aus Aluminium-, Eisen- und Calciumphosphaten gefällt wird [20].

Das Leachphos Verfahren wurde in Bern mit einem Durchsatz von etwa 300 kg KSA pro Stunde erfolgreich erprobt. Insgesamt wurden ca. 5 Mg trockenes Phosphorprodukt hergestellt.

5.2.5 Inocre P-bac

Inocre® ist eine Abteilung der Firma Fritzmeier Umwelttechnik GmbH & Co. KG und hat gemeinsam mit dem Institut für Hygiene und Umweltmedizin der RWTH Aachen das inocre P-bac® Verfahren entwickelt und ist patentiert (EP 2 324 118).

In Abbildung 12 ist das Prinzip des Bioleachings dargestellt.

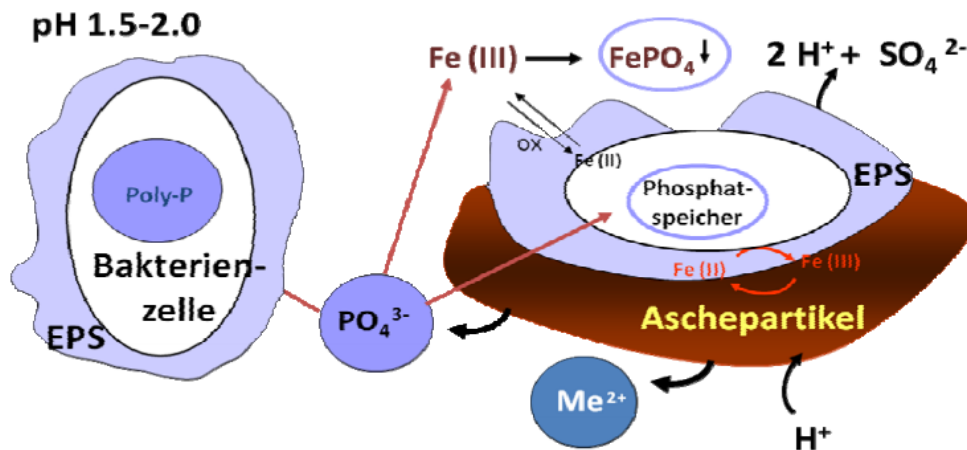


Abbildung 12: Mechanismus der mikrobiellen Phosphatspeicherung (links) und Lösung von Schwermetallen (rechts) [29]

Das Verfahren besteht aus zwei Phasen:

- Im ersten Schritt erfolgt das Bioleaching. Das Prinzip des Bioleachings wird weltweit zur Gewinnung von Metallen im Bergbau angewandt. Hierbei werden der Phosphor und die Schwermetalle durch mikrobielle Bildung von Schwefelsäure aus der Klärschlammasche gelöst. Die Restasche wird daraufhin von der flüssigen Phase getrennt.
- Im zweiten Schritt erfolgt die Behandlung der flüssigen Phase. Hierbei wird der Phosphor durch mikrobiologische Phosphataufnahme von den Schwermetallen getrennt. Bis zu 90 % des Phosphors können somit über die Abtrennung der Biomasse rückgewonnen werden. Die Schwermetalle werden anschließend aus der flüssigen Phase ausgefällt [30].

Das inocre P-bac Verfahren wurde in Großhelfendorf mit einem Durchsatz von <1 kg KSA pro Stunde erprobt [31].

5.3 Ungewichtete Verfahrensbewertung

Die fünf untersuchten Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen wurden anhand verschiedener Kriterien bewertet.

Im Rahmen der Bewertung wurden die Verfahren für jedes einzelne Kriterium jeweils positiv (+), neutral (o) oder negativ (-) bewertet, wobei auch Zwischenabstufungen möglich waren (+/o und o/-). Wichtig ist hierbei anzumerken, dass die Verfahren untereinander verglichen wurden, d. h. es erfolgte keine absolute Bewertung. Somit muss eine positive Bewertung nicht allgemeingültig sein, sondern kann im Vergleich zur Phosphorrückgewinnung aus anderen Ausgangsmatrizes durchaus auch als negativ zu betrachten sein.

Tabelle 13: Bewertungsmatrix

Kriterien	Ash Dec	Mephrec	PASCH	Leachphos	P-bac
Betriebsweise	o	o	o	o	o
Verfahrenskomplexität	+	+/o	o/-	o	-
Schwermetall-/ Metallentfrachtung	o	o	+	+	+/o
Neue Stoffströme	+/o	+	o	-	o
Ausbeute	+	o	+/o	o	+/o
Pflanzenverfügbarkeit	o	o	o	o	o
Chemikalienverbrauch	+/o	+	-	+/o	-
Energieverbrauch	o	o	o	o	o
Spezifische Kosten	o	o	o	o	o
Marktreife	+	+/o	o	+/o	+

Im Folgenden werden die verschiedenen Bewertungskriterien erläutert, und es wird dargestellt, wie die Verfahren bezüglich der verschiedenen Kriterien bewertet wurden.

5.3.1 Betriebsweise

Unter diesem Kriterium wurde die Betriebsweise der Verfahren betrachtet, d. h. ob die Verfahren kontinuierlich, semi-kontinuierlich oder im Batchbetrieb erprobt wurden.

Die Verfahren Ash Dec und Mephrec wurden in der Pilotanlage beide kontinuierlich betrieben. Die Leachphos Pilotanlage stand auf dem Gelände der ehemaligen Kehrichtverwertungsanlage in der Stadt Bern und nutzte die dort vorhandenen Reaktoren [27]. Die dortigen Randbedingungen ließen nur einen quasi-kontinuierlichen Betrieb zu. Beim P-bac Verfahren sind die Prozessreaktoren wie eine Batterie in Reihe geschaltet. Zunächst erfolgt im ersten Reaktor das Leaching und Abtrennen der Restasche, in den nachfolgenden Reaktoren erfolgt die mikrobielle Phosphat-Fixierung, daraus ergibt sich ein semi-kontinuierlicher Betrieb. Die PASCH Anlage im Technikumsmaßstab wurde im Batchbetrieb erprobt, jedoch ist ein Ziel das Verfahren im größeren Maßstab kontinuierlich zu betreiben [26].

Da ein Batchbetrieb nicht zwangsläufig negativ zu bewerten ist, wurde jedes Verfahren in der Betriebsweise neutral bewertet. Somit erhält keines der bewerteten Verfahren durch dieses Kriterium einen Vor- oder Nachteil, jedoch kann diese Bewertung bei Bedarf noch an etwaige Betreiberwünsche anpasst werden.

- Ash Dec: o
- Mephrec: o
- PASCH: o
- Leachphos: o
- P-bac: o

5.3.2 Verfahrenskomplexität

Bei der Verfahrenskomplexität wurden sowohl die Stabilität des Prozesses als auch der Betrieb der Rückgewinnungsanlage betrachtet. Somit flossen z. B. die notwendige Peripherie (MSR-Technik, Pumpen, Chemikalienlager, etc.) und die Anzahl der benötigten Reaktoren in die Bewertung ein.

Das Ash Dec Verfahren besteht hauptsächlich aus einem Misch- und Pelletiergerät, einem Drehrohfen und einer Abgasreinigung. Für die Abgasreinigung könnte, mit einem zusätzlichen Heißgasfilter als Senke für die abgeschiedenen Schwermetalle, auch die bestehende

Rauchgasreinigung der Monoverbrennungsanlage verwendet werden. Das Mephrec Verfahren benötigt einen Brikettierer, einen Schmelzreaktor, Masselkokillen (Gussformen) für das abgestochene Eisen, eine Anlage für die Schlackegranulierung und eine Abgasreinigung. Auch hier könnte das Abgas in die bestehende Abgasreinigung der Monoverbrennungsanlage geleitet werden.

Die nasschemischen Verfahren hingegen benötigen mehrere Reaktoren, Pumpen, Rührwerke und Anlagen zur Abtrennung der Restasche, welche mittels MSR-Technik miteinander verknüpft werden. Beim PASCH Verfahren werden zusätzlich eine Mixer-Settler-Einheit als Extraktionsstufe zur Abtrennung der Schwermetalle sowie Reaktoren zur Aufbereitung des Extraktionsmittels benötigt. Beim P-bac Verfahren besteht zudem noch eine gewisse, naturgegebene Unsicherheit bei der Stabilität des Verfahrens, da es sich hierbei um ein biologisches Verfahren handelt.

Dies führt zu folgender Bewertung:

- Ash Dec: +
- Mephrec: +/-
- PASCH: o/-
- Leachphos: o
- P-bac: -

5.3.3 Schwermetall-/Metallentfrachtung

Unter diesem Kriterium wurde die Entfrachtungsleistung der Verfahren bezüglich verschiedener Metalle und Schwermetalle miteinander verglichen, hierbei wurde auf Herstellerangaben zurückgegriffen. Dadurch kann weiterhin die Qualität der Rückgewinnungsprodukte mit herkömmlichen Düngemitteln und Rohphosphaten verglichen werden.

In Tabelle 14 wird die prozentuale Entfrachtung für ausgewählte Metalle und Schwermetalle dargestellt. Den Herstellern des Mephrec Verfahrens war es nicht möglich eine prozentuale Entfrachtung anzugeben, da Ihnen die Konzentrationen ihrer Ausgangsmatrix nicht bekannt waren. Im Produkt konnten die Grenzwerte der Düngemittelverordnung während der Versuche jedoch eingehalten werden. Das Ash Dec Verfahren leistet nur eine sehr geringe Nickelentfrachtung. Laut Hersteller genügt sie im Regelfall allerdings, um die Grenzwerte der Düngemittelverordnung einzuhalten, da neben der geringen Entfrachtung auch noch ein gewisser Verdünnungseffekt durch die Zugabe von Chemikalien wirkt. Die Nickel-Entfrachtung beträgt rund 10 – 20 %.

Tabelle 14: Schwermetall-/Metallentfrachtung

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Ash Dec	k. A.	30-60	80-99	k. A.	50-70	k. A.	k. A.	60-99	30-90
Mephrec	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
PASCH	k. A.	k. A.	>99	>90	>99	>90	>90	>99	>99
Leachphos	k. A.	95	80	95	70	90	95	>99	80
P-bac	80	8 ¹	65-70 ¹	65-70 ¹	95	70	85	72	96

¹häufig Ausgangsmatrix schon unter BG

In Tabelle 15 werden die Belastungen an ausgewählten Schwermetallen und Spurennährstoffen in den Rückgewinnungsprodukten, im Düngemittel TSP, in Rohphosphat und der Klärschlammaschen aus Karlsruhe verglichen. Die Konzentrationen in den Rückgewinnungsprodukten wurden teils aus den Herstellerangaben über die prozentuale Entfrachtung für die Klärschlammasche aus Karlsruhe berechnet (mit ‚berechnet‘ gekennzeichnet), teils handelt es sich um gemessene Werte, welche von den Entwicklern der Verfahren veröffentlicht wurden. Bei den berechneten Werten wurde die KSA aus Karlsruhe als Ausgangsmatrix angenommen, da diese die Grenzwerte der Düngemittelverordnung teilweise überschreitet. Beim Ash Dec Verfahren sind Spannen angegeben, da die Entfrachtung von den Additiven abhängt, siehe 5.2.1.

Tabelle 15: Vergleich der Rückgewinnungsprodukte mit TSP, Rohphosphat und Ausgangsmatrix

	Grenzwert DüMV	PASCH [25]	PASCH berechnet	Ash Dec berechnet	Leachphos berechnet	Mephrec [24]	P-bac berechnet	TSP [32]	Rohphosphat [33]	KA 2010-2012
As [mg/kg]	40	6,64	k. A.	6,2 - 10,86	0,78	0,59	k. A.	n. u.	6,75	15,51
Cd [mg/kg]	50	<BG	0,03	0,03 - 0,53	0,53	0,014	k. A.	26,8	25,5	2,67
Cr [mg/kg]	-	14,78	8,81	k. A.	4,41	k. A.	k. A.	288	150	88,18
Cu [mg/kg]	-	39,38	8,82	264,52 - 440,87	264,52	74	44,09	27,3	30	881,73
Ni [mg/kg]	80	17,17	7,55	k. A.	3,77	<15	11,32	36,3	34,5	75,45 ¹
Pb [mg/kg]	150	29,31	1,41	1,41 - 56,58	1,41	<20	39,61	12,0	6	141,45 ¹
Zn [mg/kg]	-	<BG	31,65	316,5 - 2216	633	85	126,6	489	99	3165,09

¹ Einzelanalysen überschreiten den Grenzwert der DüMV

Es ist zu erkennen, dass die tatsächlich gemessenen Werte für das PASCH Rückgewinnungsprodukt teils deutlich über den berechneten Werten liegen. Dies könnte sowohl daran liegen, dass das Verfahren seit der Veröffentlichung dieser Analysen (2010) weiterentwickelt und verbessert wurde, als auch ein Indiz dafür sein, dass die Herstellerangaben zur Entfrachtungsleistung nicht immer der Realität entsprechen.

Generell lässt sich sagen, dass nasschemische Verfahren reinere Produkte rückgewinnen als die thermischen Verfahren [11]. Das P-bac Verfahren leistet hinsichtlich einiger Stoffe eine etwas schlechtere Entfrachtung als die Verfahren PASCH und Leachphos.

Dies führt zu folgender Bewertung für das Kriterium Schwermetall-/Metallentfrachtung:

- Ash Dec: o
- Mephrec: o
- PASCH: +
- Leachphos: +
- P-bac: +/-

5.3.4 Neue Stoffströme

Bei der Bewertung der neuen Stoffströme wurde vor allem auf die Verwertung und Entsorgung der neuen Stoffströme Wert gelegt. So wurden die Verfahren positiv bewertet, bei denen nur geringe Mengen an zu entsorgenden Stoffen anfallen.

Folgende Stoffströme fallen pro Mg Klärschlammasche an, es handelt sich hierbei um Herstellerangaben:

- Ash Dec: max. 30 kg schwermetallhaltiger Staub aus der Abgasreinigung; phosphorhaltiges Korn (feines Granulat) (Glühphosphat, je nach Verfahrenstyp mit Na-Ca-Phosphat oder Mg-Ca-Phosphat als Hauptphasen)
- Mephrec: ca. 30 bis 50 kg aus Abgasreinigung; phosphorhaltige Schlacke (Mephrec-Phosphat, ähnlich Thomasmehl); Roheisen
- PASCH: 650 kg Restasche; 20 kg schwermetallhaltiger Fällschlamm; ca. 4 bis 9 m³ Abwasser; phosphorhaltiges Produkt (Ca-Phosphat, inkl. Mg, K, Al)
- Leachphos: 2 Mg feuchter Inertstoff zur Verwertung; 350 kg phosphorhaltiges Produkt (Al-Ca-Phosphat); 6 m³ Abwasser
- P-bac: Restasche; Schwermetallkonzentrat; phosphorhaltiges Produkt (Fe-Phosphat, Ca-Phosphat, Polyphosphat)

Bei den thermischen Verfahren fallen nur geringe zu entsorgende Mengen aus der Abgasreinigung an, während bei den nasschemischen Verfahren große Mengen an Restasche anfallen, die entsorgt werden müssen.

Beim Mephrec Verfahren entsteht neben dem Phosphorprodukt auch noch ein phosphorhaltiges Roheisen, welches an den Metallhandel verkauft werden kann [24]. Beim Leachphos Verfahren fallen pro Mg behandelter Klärschlammasche alleine 2 Mg an zu entsorgender Restasche an, zusätzlich auch noch Abwasser.

Dies führt zu folgender Bewertung:

- Ash Dec: +/-
- Mephrec: +
- PASCH: o
- Leachphos: -
- P-bac: o

5.3.5 Ausbeute

Bei der Bewertung der Ausbeute oder auch des Wirkungsgrads der Verfahren wurde die prozentuale Phosphorrückgewinnung bezogen auf die Ausgangsmatrix – Klärschlammasche – betrachtet.

Folgende Wirkungsgrade wurden von den Entwicklern der Verfahren angegeben:

- Ash Dec: nahezu 100 %
- Mephrec: ca. 80 %
- PASCH: ca. 90 %
- Leachphos: kann je nach Zielsetzung zwischen 70 und 90 % variiert werden
- P-bac: ca. 80 bis 95 %, je nach Zusammensetzung der Klärschlammasche

Beim Ash Dec Verfahren gehen laut Literatur etwa 98 % des in der KSA enthaltenem Phosphors in die Schlacke über, die restlichen ca. 2 % werden mit dem Abgas ausgetragen [18].

Die führt zu folgender Bewertung:

- Ash Dec: +
- Mephrec: o
- PASCH: +/-
- Leachphos: o
- P-bac: +/-

5.3.6 Pflanzenverfügbarkeit des Produkts

Die Pflanzenverfügbarkeit ist ein sehr komplexes Thema. Häufig verwendete Verfahren, um die Pflanzenverfügbarkeit zu bestimmen, sind die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser, in Ammoncitrat und in Zitronensäure sowie Pflanzversuche.

Die Aussagekraft der Löslichkeitsversuche ist jedoch schwer zu beurteilen. So ist ein gut wasserlösliches Düngemittel für die Pflanzen zwar schnell verfügbar, jedoch nicht als Langzeitdünger geeignet. Ebenfalls lassen die Löslichkeitsversuche nicht immer einen Rückschluss auf die Pflanzenverfügbarkeit zu, so sind beispielsweise Aluminiumphosphate in der Regel schlecht pflanzenverfügbar, aber gut in alkalischem Ammoncitrat löslich [34].

Pflanzversuche hängen von vielen verschiedenen Faktoren ab, wie z.B. Bodenart, Boden pH, Pflanzenart, Maßstab (Topfversuche, Freilandversuche). Durch die vielen Einflussfaktoren sind die Ergebnisse von Pflanzversuchen schwierig zu vergleichen. Das am besten zu vergleichende Merkmal

ist die Phosphataufnahme der Pflanzen. Der Ertrag ist zum Vergleich der Pflanzenverfügbarkeit weniger geeignet, da dieser zusätzlich von der Verwertungseffizienz der Pflanze sowie von weiteren Faktoren wie Temperatur, Lichteinstrahlung und Wurzeltiefgang abhängt [35].

Folgende Angaben zur Pflanzenverfügbarkeit der Rückgewinnungsprodukte wurden von den Entwicklern gemacht:

- Ash Dec: bei Mg-Phosphat >90 % löslich in Zitronensäure, bei Na-Phosphat >90 % löslich in Neutral-Ammoncitrat
- Mephrec: Zitronensäurelöslichkeit ca. 90 %
- PASCH: >90 % Zitronensäurelöslichkeit
- Leachphos: Zitronensäurelöslichkeit 40 %, Düngewirkung analog DSP
- P-bac: Gefäßversuche, die von einem unabhängigen Institut durchgeführt werden, sind in Arbeit

Die Angaben zur Pflanzenverfügbarkeit der Rückgewinnungsprodukte in der Literatur sind sehr heterogen, hier scheint weiterer Forschungsbedarf vorhanden zu sein. Teils wurden auch Rückgewinnungsprodukte auf Pflanzenverfügbarkeit untersucht, die heute nicht mehr so hergestellt werden, da die Verfahren zwischenzeitlich modifiziert wurden.

Exemplarisch sind die Ergebnisse einer aktuellen Studie von Römer [35] in Tabelle 16 dargestellt. Die Zahlen in der Tabelle geben die Anzahl der Proben an, die der jeweiligen „P-Effizienzgruppe“ zuzuordnen sind.

Tabelle 16: Pflanzenverfügbarkeit Römer [35]

P-Aufnahme (SSP bzw. TSP = 100 %)	Sandböden				Lehmböden			
	0 – 25 [%]	26 - 50 [%]	51 - 75 [%]	76 - 100 [%]	0 - 25 [%]	26 - 50 [%]	51 - 75 [%]	76 - 100 [%]
Ash Dec	2	2				3	1	
Mephrec	1							1
PASCH		2	1				1	

Es ist zu erkennen, dass die Ergebnisse von der Bodenart abhängen. Insbesondere beim Produkt aus dem Mephrec Verfahren sorgt die Bodenart für sehr große Abweichungen. Zu den Produkten der Verfahren Leachphos und P-bac gibt es derzeit keine veröffentlichten Studien zur Pflanzen-

verfügbarkeit. Die Hersteller der Verfahren haben jedoch selbst Studien in Auftrag gegeben, zu den Produkten des Verfahrens Leachphos laufen derzeit etwa Feldversuche mit den Rückgewinnungsprodukten.

Weitere Ergebnisse zur Pflanzenverfügbarkeit der Rückgewinnungsprodukte sind in den Veröffentlichungen von Waida und Weinfurtner [36], Nanzer [37] und Heinitz et al. [38] zu finden.

Da die Pflanzenverfügbarkeit von vielen verschiedenen Faktoren abhängt und schwierig untereinander zu vergleichen ist, wurden diesbezüglich alle Verfahren neutral bewertet. Diese Bewertung kann angepasst werden, sofern mehr Informationen über mögliche Abnehmer, wie z. B. Bodenart und Boden pH des zu düngenden Bodens, zur Verfügung stehen oder mehr vergleichbare Analysen zur Pflanzenverfügbarkeit der betrachteten Rückgewinnungsprodukte vorliegen.

5.3.7 Chemikalienverbrauch

Beim Chemikalienverbrauch wurde auf Punkte wie beispielsweise Handhabbarkeit, Menge und Nachhaltigkeit Wert gelegt.

Folgende Herstellerangaben beziehen sich auf die Behandlung von 1 Mg Klärschlammasche:

- Ash Dec: als Mg-Phosphat: 32 kg NaCl, 76 kg $MgCO_3$, 11 kg $NaHCO_3$; als Na-Phosphat 0-206 kg Na_2CO_3 , 120 kg Trockenschlamm, 16 kg $NaHCO_3$
- Mephrec: ca. 80 kg Sauerstoff, ca. 6 kg Kalkhydrat und ca. 1 kg HOK (Herdofenkoks) zur Abgasreinigung
- PASCH: 1,18 Mg HCl (33 %), 2,4 L Extraktionsmittel, 0,33 Mg CaO, 77 kg Fe-III-Chlorid
- Leachphos: 0,37 Mg H_2SO_4 (98 %), 0,07-0,08 Mg Kalk, 0,03-0,05 Mg NaOH (50 %)
- P-bac: Nährmedium für Mikroorganismen, max. 20 kg $NaOH/Ca(OH)_2$ für Schwermetallfällung. Die Schwermetallabtrennung mittels Biosorbents ist zurzeit in Entwicklung.

Das Mephrec Verfahren benötigt lediglich sehr geringe Mengen an Chemikalien zur Abgasreinigung sowie Sauerstoff. Das Ash Dec Verfahren benötigt ebenfalls nur geringe Mengen, die alle als Feststoff vorliegen. Beim PASCH Verfahren wird sehr viel Säure benötigt, die sicher gelagert werden muss. Bei den Versuchen im Technikumsmaßstab wurde diese Säure zudem gekauft, anstatt auf Säuren zurückzugreifen, die anderswo als Abfallstoff anfallen. Beim Leachphos Verfahren wird ebenfalls viel Säure benötigt, diese wird jedoch kostenlos als Abfallstoff aus der Industrie erhalten [28]. Die Hersteller des P-bac Verfahrens haben keine Angaben zur Zusammensetzung des Nährmediums

gemacht, da dies ein Betriebsgeheimnis ist. Daher wurde für P-bac eine negative Bewertung angenommen.

Dies führt zu folgender Bewertung:

- Ash Dec: +/-
- Mephrec: +
- PASCH: -
- Leachphos: +/-
- P-bac: -

5.3.8 Energieverbrauch

In diesem Punkt wurde der Energieverbrauch pro Mg behandelter Klärschlammasche bewertet. Hierbei wurden Herstellerangaben miteinander verglichen.

- Ash Dec: 320 bis 600 kWh, abhängig davon, ob das Verfahren in die Verbrennung integriert ist
- Mephrec: ca. 50 kWh, der Koksverbrauch liegt bei 127 kg pro Mg Klärschlammasche; hiervon wird ca. 1/3 als latente Wärme über das Rohgas der Monoverbrennung wieder zugeführt
- PASCH: 55 kWh, hierbei ist die Trocknung noch nicht inbegriffen
- Leachphos: 500 kWh, davon 100 kWh für Leaching und Fällung und 400 kWh für Produkttrocknung
- P-bac: ca. 150 kWh, dies beinhaltet die Trocknung

Der Vergleich der Angaben stellte sich als schwierig heraus, da die Energieverbräuche für unterschiedliche Komponenten angegeben wurden. Auf den ersten Blick wirken die Verfahren Mephrec und PASCH viel energiesparender als die anderen Verfahren, das liegt jedoch daran, dass beim Mephrec Verfahren der Energieverbrauch durch das verwendete Koks und beim PASCH Produkt die Trocknung des Produkts und der Restasche nicht berücksichtigt wurde. Bei Annahme eines Heizwerts von etwa 8 kWh pro kg Koks würde sich der Energieverbrauch des Mephrec Verfahrens bereits auf über 1.000 kWh pro Mg behandelter Klärschlammasche erhöhen, wovon jedoch ca. ein Drittel als latente Wärme in der Monoverbrennung genutzt werden kann.

Generell lässt sich allerdings sagen, dass die Verfahren alle sehr energieintensiv sind. Die thermischen Verfahren benötigen viel Energie, um die KSA zu erhitzen, während die nasschemischen viel Energie benötigen, um die Produkte zu trocknen.

Eine Abschätzung des Energieverbrauchs ist in Phase 1 des Projekts nicht möglich, daher wurden in diesem Punkt alle Verfahren neutral bewertet.

5.3.9 Spezifische Kosten

Die spezifischen Kosten pro kg rückgewonnenem Phosphor wurden miteinander verglichen. Die folgenden spezifischen Kosten pro kg rückgewonnenem Phosphor (elementar) wurden von den Verfahrensentwicklern angegeben.

- Ash Dec: 1,50 – 2,10 €, abhängig davon, ob das Verfahren in die Verbrennung integriert ist
- Mephrec: ca. 3 €, berücksichtigt man die eingesparten Deponiekosten von derzeit ca. 45 €/t Asche ergibt sich je kg P ein Preis von 2 €. Bei zusätzlicher Berücksichtigung des Erlöses für das phosphorreiche Roheisen ergeben sich 1,70 € je kg P.
- PASCH: ca. 5 €
- Leachphos: derzeit keine Angaben möglich
- P-bac: 1,50 – 5 €

Die Kostenangaben der Verfahrensentwickler beziehen sich auf verschiedene Anlagengrößen, was einen Vergleich erschwert. Des Weiteren ist es häufig nicht klar, welche Positionen in den Kosten der einzelnen Verfahren berücksichtigt wurden.

Eine belastbare Kostenabschätzung ist für Phase 1 des Projekts nicht geplant, daher wurden in diesem Punkt alle Verfahren neutral bewertet.

5.3.10 Marktreife

In diesem Kriterium wurde die Dauer bewertet, bis das Verfahren Marktreife erreicht hat. Dies hat u.a. Einfluss darauf, wie schnell das Verfahren als Pilotanlage umgesetzt werden könnte. Hierbei wurde auf Herstellerangaben zurückgegriffen.

- Ash Dec: Verfahren ist marktreif
- Mephrec: ca. 2015
- PASCH: zunächst Pilotierung im kontinuierlichen Maßstab, dann weitere 2 Jahre Optimierung, Marktreife ca. 2017
- Leachphos: In technischer Hinsicht marktreif, jedoch laufen momentan Optimierungen. Es fehlen noch Marktanalysen und Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen.
- P-bac: abhängig von Phosphat-Marktpreis

Um das Mephrec Verfahren aus reiner Klärschlammasche anzuwenden, sind noch einige Modifikationen des Reaktors nötig. Das PASCH Verfahren ist im Technikumsmaßstab im Batchbetrieb erprobt, die Entwickler streben nun eine Pilotanlage im kontinuierlichen Betrieb an. Diese müsste dann noch weiter optimiert werden, bevor das Verfahren marktreif ist. Die Hersteller des P-bac Verfahrens haben bereits ein fertiges Konzept für eine Anlage mit einem Durchsatz von 500 Mg Klärschlammasche pro Jahr erstellt, welches sich auf eine Anlage für einen Durchsatz von 5.000 Mg KSA pro Jahr erweitern ließe.

Daraus ergibt sich folgende Bewertung der Verfahren:

- Ash Dec: +
- Mephrec: +/-
- PASCH: o
- Leachphos: +/-
- P-bac: +

5.3.11 Entwicklungspotential

Das Entwicklungspotential floss nicht in die Bewertung mit ein, da dies die Bewertung verfälschen würde. Würde ein Verfahren mit viel Entwicklungspotential positiv bewertet werden, würde dies ein Nachteil für bereits vollständig entwickelte Verfahren bedeuten. Würde dasselbe Verfahren negativ bewertet werden, wäre dies ebenfalls nicht korrekt, da es sich noch verbessern kann. Dennoch soll das Entwicklungspotential der Verfahren an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben.

Das Ash Dec Verfahren ist bisher am weitesten entwickelt, daher sollte es auch über das geringste Entwicklungspotential verfügen. Es wurde in einer Pilotanlage über einen Zeitraum von etwa zwei Jahren erprobt und optimiert. Das Mephrec Verfahren ist zwar auch in einer Pilotanlage erprobt, diese wurde jedoch nicht auf die Nutzung von Klärschlammasche als Ausgangsstoff optimiert, hier besteht demnach noch Entwicklungspotential. Das PASCH Verfahren ist erst im Technikumsmaßstab erprobt. Nächstes Ziel ist es das Verfahren als Pilot im kontinuierlichen Betrieb zu erproben. Außerdem wurde in den Versuchen im Technikum gekaufte Salzsäure verwendet. An dieser Stelle gäbe es noch großes Einsparungspotential (etwa 1/3 der spezifischen Kosten entstehen durch die Salzsäure), wenn stattdessen gebrauchte Säuren verwendet werden würden, die anderswo als Abfallstoff anfallen. Beim PASCH Verfahren gibt es somit noch ein großes Entwicklungspotential. Das Leachphos Verfahren besitzt infolge seiner großen Variabilität noch Entwicklungspotential. Verschiedene Optimierungsprozesse werden derzeit durchgeführt. Außerdem wird die Leachphos

Pilotanlage momentan auf der alten Kehrrechtverwertungsanlage in Bern betrieben, dort werden die vorhandenen Reaktoren genutzt, daher ist aktuell z. B. nur ein quasi-kontinuierlicher Betrieb möglich. Das P-bac Verfahren ist in einer Technikumsanlage erprobt, hier gibt es bei einem Up-Scaling vermutlich noch weitere Optimierungsmöglichkeiten.

Dies führt zu folgender Einstufung:

- Ash Dec: -
- Mephrec: o
- PASCH: +
- Leachphos: +/-
- P-bac: o

5.4 Gewichtete Verfahrensbewertung

Um eine Gewichtung zu ermöglichen wurde die Bewertung daraufhin wie folgt in Punkte umgerechnet:

- + = 2 Punkte
- +/- = 1,5 Punkte
- o = 1 Punkt
- o/- = 0,5 Punkte
- - = 0 Punkte

Die verschiedenen Kriterien lassen sich unterschiedlich gewichten (einfach bis dreifach, ein kompletter Ausschluss ist ebenfalls möglich). Die gewählte Gewichtung wird mit der erhaltenen Punktzahl für das jeweilige Kriterium multipliziert. Anschließend wird die Summe aus der dadurch erhaltenen gewichteten Anzahl von Punkten ermittelt. Somit lassen sich die Verfahren für unterschiedliche Gewichtungen vergleichen.

Diese gewichtete Verfahrensbewertung wurde als veränderbare Excel-Tabelle erstellt und wird den Auftraggebern dieser Studie übergeben. So kann jeder Betreiber, je nach eigenen Vorstellungen, verschiedene Kriterien unterschiedlich gewichten. Auch können die Kriterien, in denen alle Verfahren neutral bewertet wurden, noch angepasst werden.

Werden alle Kriterien einfach gewichtet, ergibt sich folgende Reihenfolge:

Tabelle 17: Bewertung ohne Gewichtung

Rangfolge	Verfahren	Punkte
1	Ash Dec	14
2	Mephrec	13
3	Leachphos	11
4	P-bac	10
4	PASCH	10

Werden jedoch z.B. die Kriterien „Schwermetall-/Metallentfrachtung“ und „Neue Stoffströme“ doppelt gewichtet, ändert sich die Bewertung wie folgt:

Tabelle 18: Bewertung mit Gewichtung

Rangfolge	Verfahren	Punkte
1	Ash Dec	16,5
2	Mephrec	16
3	Leachphos	13
3	PASCH	13
5	P-bac	12,5

Somit liegen bei einer Bewertung mit o. g. Gewichtung die beiden thermischen Verfahren Ash Dec und Mephrec fast punktgleich an der Spitze, während die nasschemischen Verfahren fast punktgleich dahinter liegen. Dies liegt vor allem an der großen Menge zu entsorgender Stoffe bei den nasschemischen Verfahren.

6. Szenarien

Die folgenden Szenarien zeigen die verschiedenen Möglichkeiten im Umgang mit den Klärschlammaschen im Land Baden-Württemberg auf.

Hierbei wurde auch betrachtet, ob eine Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen in Baden-Württemberg zentral als Verbundlösung durchgeführt werden sollte oder dezentral auf den einzelnen Monoverbrennungs-Standorten.

Für eine Verbundlösung sprechen hierbei die niedrigeren Kosten für den Betrieb als auch für die Planung, da nur eine Anlage geplant werden müsste. Außerdem würde somit nur ein Rückgewinnungsprodukt aus Klärschlammaschen gleichbleibender Qualität im Land Baden-Württemberg entstehen, welches einen Abnehmer finden müsste. Dagegen sprechen die Transportwege, da alle anfallenden Klärschlammaschen zur zentralen Rückgewinnungsanlage transportiert werden müssten. Außerdem müsste ein geeigneter Standort gefunden werden, da auf den Geländen der Betreiber für eine Anlage dieser Größenordnung nicht ausreichend Platz vorhanden ist. Falls die Stuttgarter Klärschlammasche in Zukunft als gefährlicher Abfall zu entsorgen sein sollte, könnte dies zu Auflagen für eine Rückgewinnungsanlage führen, damit in dieser Anlage tatsächlich auch gefährliche Abfälle behandelt werden dürfen.

Für eine dezentrale Behandlung, d. h. die Behandlung der Klärschlammaschen direkt auf dem Gelände der Monoverbrennungsanlagen, sprechen die entfallenden Transportwege und die Möglichkeit verschiedene Verfahren zu testen. Außerdem könnte, falls es sich um ein thermisches Verfahren handelt, die Rückgewinnungsanlage dort direkt in die Verbrennung des Klärschlamm integriert und somit die vorhandene Abgasreinigung genutzt werden. Zudem könnte die noch heiße Klärschlammasche genutzt werden. Aufgrund des geringeren Durchsatzes lägen hierbei jedoch die Betriebskosten höher und es würden, sofern der Phosphor aus allen anfallenden Klärschlammaschen in Baden-Württemberg zurückgewonnen werden sollte, Planungskosten für drei Anlagen anfallen.

6.1 Szenario 1: Zwischenlagerung

Im Folgenden wird Szenario 1, die Möglichkeit der Zwischenlagerung der Klärschlammaschen, betrachtet.

Eine Zwischenlagerung der Klärschlammaschen ermöglicht es die Phosphorressourcen schon heute zu lagern, um sie dann, sobald die Verfahren zur Rückgewinnung des Phosphors wirtschaftlich sind, zu nutzen.

Momentan gibt es noch keine Erfahrungen mit der Zwischenlagerung von Klärschlammaschen, sodass es diesbezüglich noch viele offene Fragen gibt. So ist aktuell nicht geklärt, inwiefern sich die Klärschlammasche während der Lagerung verändert, sowohl chemisch als auch physikalisch. Zudem sind die Rückholbarkeit der Klärschlammaschen und deren Kosten noch unklar. Um diese Fragen zu klären und um ein Zwischenlagerungskonzept zu entwerfen, wird an der RWTH Aachen momentan das Projekt ZwiPhos bearbeitet [39]. Im Rahmen dieses Projekts wurde in Zusammenarbeit mit Juristen nach Möglichkeiten gesucht, Klärschlammaschen künftig nicht mehr zwingend als Abfall deklarieren zu müssen. Dies scheint jedoch nicht möglich zu sein [26]. Eine Zwischenlagerung der Klärschlammaschen ist natürlicherweise mit Kosten verbunden. Diese Kosten bzw. bereitzustellenden Mittel könnten aber auch zur Subventionierung eines Verfahrens zur Phosphorrückgewinnung genutzt werden.

Laut aktuellen Schätzungen beträgt die statistische Reichweite primärer Phosphorressourcen, bei gleichbleibender Erzabbaumenge, noch etwa 320 Jahre [1]. Demnach ist aktuell noch kein akuter Handlungsbedarf gegeben. Jedoch gehen Experten davon aus, dass in 40 bis 80 Jahren der steigende Bedarf an Phosphor nicht mehr durch den Abbau primärer Phosphorressourcen gedeckt werden kann [6]. Außerdem gibt es in Deutschland keine primären Phosphorressourcen, sodass eine wirtschaftliche und handelspolitische Abhängigkeit zu anderen Ländern besteht. Eine Phosphorrückgewinnung könnte zu einer zumindest teilweisen Autarkie beitragen.

6.1.1 Transportberechnungen

Die folgende Berechnung geht von einer Zwischenlagerungsstätte in etwa 50 km Entfernung der Monoverbrennungsanlage in Stuttgart aus.

Im Jahr 2011 sind in Stuttgart 7232 Mg Klärschlammasche angefallen, demnach müssten für den Transport zur Zwischenlagerungsstätte 361.600 Tonnenkilometer zurückgelegt werden. Bei Transportkosten von etwa 10 Euro (netto) pro Mg entspräche dies Transportkosten von 72.320 Euro (netto) im Jahr. Bei einem durchschnittlichen Phosphorgehalt von etwa 8 % wären dies pro kg Phosphor Transportkosten von ca. 12,5 Cent (netto).

Ein Silofahrzeug kann etwa 25 Mg Klärschlammasche aufnehmen, somit wären etwa 290 LKWs im Jahr nötig. Diese würden einen CO₂-Ausstoß von etwa 1.875 kg bedeuten, wenn ein CO₂-Ausstoß von 129.647 g pro 1.000 km zugrunde gelegt wird [40].

Da die Klärschlammasche bei einer Zwischenlagerung auch wieder zurückgeholt werden müsste, müssen all diese Werte verdoppelt werden, um auch den Rücktransport zu berücksichtigen, sodass

pro kg Phosphor Transportkosten in Höhe von ca. 25 Cent (netto) anfallen. Zusätzlich kommen noch die Kosten für die Lagerung selbst hinzu.

6.2 Szenario 2: Teilstrom dezentral

In Szenario 2 wurde eine dezentrale Teilstrombehandlung betrachtet.

Hierfür wurde die Möglichkeit des Baus einer Pilotanlage mit einem Durchsatz von etwa 5 Mg Klärschlammasche pro Tag betrachtet. Dies entspricht, je nach Betreiber, etwa 20 - 50 % der täglich anfallenden Klärschlammaschenmenge.

Die Umsetzung dieses Szenarios würde die Möglichkeit bieten, ein oder auch mehrere Verfahren zu testen. Damit würde ein geringeres Risiko eingegangen werden als bei einer Umsetzung einer Vollstrombehandlung.

Prinzipiell wäre für dieses Szenario jedes der bewerteten Verfahren denkbar. Bei einer doppelten Gewichtung der Kriterien „Schwermetall-/Metallentfrachtung“ und „Neue Stoffströme“ schneiden die beiden thermischen Verfahren – Ash Dec und Mephrec – deutlich besser ab als die anderen Verfahren.

Das Ash Dec Verfahren schneidet nur knapp besser ab als das Mephrec Verfahren. Hier sollten, insbesondere bei der Umsetzung als Versuchsanlage, die hohen Investitionskosten für das Ash Dec Verfahren berücksichtigt werden. In Phase 2 sollte daher genau geprüft werden, ob das Mephrec Verfahren aufgrund der deutlich niedrigeren Investitionskosten für dieses Szenario nicht sinnvoller wäre. Beide Verfahren sollten für einen zukünftig größeren Durchsatz neu errichtet werden, ein Up-Scaling der bestehenden Reaktoren wird von den Herstellern nicht empfohlen. Soll auch ein nasschemisches Verfahren getestet werden, schneidet hierbei Leachphos am besten ab.

Empfehlung: Ash Dec, Mephrec, Leachphos (die Auflistung der Verfahren stellt keine Prioritätenfolge dar)

6.3 Szenario 3: Vollstrom dezentral

In Szenario 3 wurde eine dezentrale Vollstrombehandlung betrachtet.

Bei der Umsetzung dieses Szenarios wäre der Sprung für die bisher erst im Technikumsmaßstab erprobten Verfahren noch etwas groß, sodass hier die Verfahren im Blickfeld liegen sollten, die bereits mindestens als Pilotanlage erprobt worden sind – Ash Dec, Mephrec und Leachphos.

Bei einer doppelten Gewichtung der Kriterien „Schwermetall-/Metallentfrachtung“ und „Neue Stoffströme“ schneiden die beiden thermischen Verfahren – Ash Dec und Mephrec – am besten ab.

Aufgrund der hohen Investitionskosten eignet sich das Ash Dec Verfahren besonders für große Durchsätze. Der Hersteller selbst plant mit Anlagengrößen von mind. 32.000 Mg Klärschlammasche pro Jahr für einen wirtschaftlichen Betrieb. Jedoch fällt auf keiner der Monoverbrennungsanlagen in Baden-Württemberg jährlich Klärschlammasche in dieser Menge an. Insgesamt fielen auf den drei betrachteten Monoverbrennungsanlagen im Jahr 2011 etwa 16.700 Mg Klärschlammasche an.

Empfehlung: Ash Dec, Mephrec (die Auflistung der Verfahren stellt keine Prioritätenfolge dar)

6.4 Szenario 4: Kombination aus Szenario 2 und 3

Szenario 4 besteht aus einer Kombination der Szenarien 2 und 3.

Diese Option ermöglicht es zwei Verfahren zu testen. Es könnte sowohl ein Verfahren im Vollstrom umgesetzt werden, während am Standort einer weiteren Monoverbrennungsanlage ein weiteres Verfahren im Teilstrom getestet wird.

6.5 Szenario 5: Vollstrom zentral

In Szenario 5 wurde eine zentrale Vollstrombehandlung betrachtet, d. h. die Behandlung aller im Land Baden-Württemberg anfallenden Klärschlammaschen als Verbundlösung an einem zentralen Standort.

Eine zentrale Anlage zur Phosphorrückgewinnung könnte sowohl am Standort einer Monoverbrennungsanlage errichtet werden, als auch an einem alternativen Standort auf der „grünen Wiese“. Da momentan jedoch an keinem der drei Standorte mit Monoverbrennungsanlagen genügend Platz für eine solch große Anlage zur Verfügung steht, müsste für die Umsetzung dieses Szenarios ein alternativer Standort gefunden werden.

In diesem Fall müsste die Klärschlammasche aus allen drei Monoverbrennungsanlagen im Land Baden-Württemberg zur zentralen Rückgewinnungsanlage transportiert werden. Dies wäre mit hohen Transportkosten und CO₂-Ausstößen verbunden.

Bei Annahme einer Phosphorrückgewinnungsanlage auf dem Gelände der Monoverbrennungsanlage in Stuttgart fielen aufgrund der relativ zentralen Lage zwischen Karlsruhe und Neu-Ulm die geringsten Transportkosten an. Im Jahr 2011 fielen in Karlsruhe 3.649 Mg und in Neu-Ulm etwa 5.782 Mg Klärschlammasche an. Bei angenommenen Transportkosten von 13 Euro (netto) pro Mg

Klärschlammasche entspräche dies Transportkosten von 122.603 Euro (netto). Dies hätte einen CO₂-Ausstoß von etwa 4.157 kg zur Folge, wenn ein CO₂-Ausstoß von 129.647 g pro 1.000 km zugrunde gelegt wird [40].

Der Sprung für die bisher erst im Technikumsmaßstab erprobten Verfahren wäre für dieses Szenario noch deutlich zu groß.

Die beiden thermischen Verfahren, Ash Dec und Mephrec, die in der Bewertung am besten abschneiden, hätten in diesem Szenario den Nachteil, dass die Klärschlammasche auf dem Transport abkühlt und somit erneut aufgeheizt werden muss. Aus diesem Grund wäre für eine zentrale Behandlung ein nasschemisches Verfahren zu bevorzugen.

Empfehlung: Leachphos

6.6 Szenario 6: Keine Handlung

Eine weitere Möglichkeit wäre den Markt weiterhin zu beobachten und zunächst nicht aktiv zu werden. Somit müsste keinerlei Risiko eingegangen werden und es könnte gewartet werden, bis die Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen weiterentwickelt wurden und wirtschaftlich sind. Diese Option wäre nur möglich solange es noch kein Phosphorrückgewinnungsgebot gibt oder sonstige politische Lenkungsinstrumente ausgeübt werden.

6.7 Diskussion

Die empfohlenen Verfahren wurden aufgrund der Verfahrensbewertung ermittelt. Es ist hierbei wichtig festzuhalten, dass bei der Verfahrensbewertung die technische Eignung bewertet wurde. Bei der letztendlichen Entscheidungsfindung sollten auch weitere Aspekte eine wichtige Rolle spielen, wie z. B. Investitionskosten, Betriebskosten, Platzbedarf der Anlage und benötigte Qualifikation der Arbeitskräfte, welche in Phase 1 dieses Projekts nicht berücksichtigt werden konnten.

So gibt der Hersteller des Ash Dec Verfahrens beispielsweise Investitionskosten von etwa 15 Millionen Euro für eine Anlage mit einem Durchsatz von etwa 6.500 Mg im Jahr an, während eine Mephrec Anlage für dieselbe Anlagengröße etwa 2,5 - 3 Millionen Euro kosten würde. Bei dem mit einer Pilotanlage verbundenem ohnehin schon großem Risiko sollte dieser Investitionsunterschied bei der Entscheidungsfindung gründlich bedacht werden.

Da momentan keines der bewerteten Verfahren wirtschaftlich betrieben werden kann, wird der Bau einer Vollstrombehandlung als noch zu früh eingeschätzt. Vielmehr wäre eine Pilotanlage für eine

Teilstrombehandlung interessant – es ist somit Szenario 2 (Teilstrom dezentral) zu bevorzugen. Hierdurch könnte das gewählte Verfahren weiterentwickelt werden und das Land Baden-Württemberg seine Vorreiterrolle in der Phosphorrückgewinnung weiter ausbauen. Eine weitere Option wäre, zwei verschiedene Verfahren im Teilstrom zu testen. Aus den Betriebserfahrungen werden wertvolle Informationen gewonnen, die eine spätere Entscheidung, welches Verfahren für eine Vollstrombehandlung umgesetzt werden sollte, unterstützen würde.

Szenario 1, die Zwischenlagerung der Klärschlammaschen, wäre auch eine Option. Die Zwischenlagerung von Klärschlammaschen ließe sich auch als Übergangslösung realisieren, während parallel eine Pilotanlage im Teilstrom betrieben wird. Hier sollte jedoch überlegt werden, ob es nicht sinnvoller wäre, das Geld, welches in die Zwischenlagerung investiert werden müsste, als Subventionierung eines Verfahrens zu nutzen. Noch ist kein zwingender Handlungsbedarf gegeben, um die Phosphorressourcen in der Klärschlammasche zu sichern.

7. Fazit und Ausblick

Die in Baden-Württemberg derzeit vorhandenen Randbedingungen sind geeignet, um mit den mindestens im Technikumsmaßstab erprobten Verfahren eine unter technischen Aspekten sinnvolle Phosphorrückgewinnung durchführen zu können. Lediglich die Klärschlammasche aus Karlsruhe überschreitet teilweise die Grenzwerte der Düngemittelverordnung für Nickel und Blei, jedoch sind die betrachteten Verfahren alle in der Lage diese beiden Stoffe ausreichend zu eliminieren, um die Grenzwerte der Düngemittelverordnung einzuhalten. Es ist jedoch zu beachten, dass einige Grenzwerte der Düngemittelverordnung in Diskussion stehen und in Zukunft verschärft werden könnten. Des Weiteren wird der Toleranzwert bezüglich des Phosphorgehalts von den Klärschlammaschen nicht eingehalten. Ob die entstehenden Rückgewinnungsprodukte diese Toleranzgrenze einhalten würden, ist momentan jedoch ebenfalls noch nicht sicher.

Der durchschnittliche Phosphorgehalt (elementar) in den Klärschlammaschen der betrachteten Monoverbrennungsanlagen liegt bei etwa 8 %. Geht man davon aus, dass 100 % des in den Klärschlammaschen enthaltenen Phosphors rückgewonnen werden könnte, so könnten momentan über 13 % des Mineraldüngerabsatzes in Baden-Württemberg durch rückgewonnen Phosphor ersetzt werden. Dieses Substitutionspotential könnte durch einen Ausbau der Monoverbrennungskapazitäten, aber auch durch Phosphorrückgewinnung aus anderen Stoffströmen der Abwasserreinigung (wie Faulschlamm oder Prozesswasser), weiter gesteigert werden.

Jedoch ist momentan keines der bewerteten Rückgewinnungsverfahren wirtschaftlich zu betreiben. Der Sprung auf eine großtechnische Umsetzung im Vollstrom ist daher noch zu groß. Mit der Umsetzung eines Rückgewinnungsverfahrens würde jedoch ein „sauberes“ Phosphorprodukt entstehen und der Phosphorkreislauf geschlossen werden. Das vielversprechendste Szenario ist das Szenario 2 – eine dezentrale Teilstrombehandlung. Hierbei wäre es auch möglich mehrere Verfahren zur Phosphorrückgewinnung als Pilotanlagen für den Teilstrom zu testen, somit könnten die Verfahren weiterentwickelt werden und das Land Baden-Württemberg seine Vorreiterrolle in der Phosphorrückgewinnung weiter ausbauen. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse könnten international als Erfahrungszuwachs dienen und dazu beitragen zu einem späteren Zeitpunkt das passende Verfahren zur großtechnischen Vollstrombehandlung zu wählen.

Auch eine Zwischenlagerung der Klärschlammaschen wäre möglich. Hierdurch könnten die Phosphorressourcen gelagert werden, um sie, sobald die Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen wirtschaftlich sind, rückzuholen. Hierbei sollte jedoch bedacht werden, dass die Kosten für Transport und Zwischenlagerung vermutlich bereits im heutigen Bereich

des marktüblichen Phosphatpreises liegen würden. Um eine wirtschaftliche Rückgewinnung des Phosphors aus zwischengelagerten Klärschlammaschen zu ermöglichen, müsste der Phosphatpreis demnach noch deutlich steigen.

Zusammen mit den Betreibern der drei Monoverbrennungsanlagen in Baden-Württemberg wurde ein Fragebogen entworfen und an die Entwickler der Phosphorrückgewinnungsverfahren gesendet. Dieser Fragebogen dient als Schnittstelle zur Phase 2 des Projekts. Im Rahmen der Beantwortung des Fragebogens werden die Entwickler weitergehende Angaben zu planerischen Aspekten wie Investitionskosten, Flächenbedarf und Personalbedarf machen. Diese Punkte sollten bei der Entscheidung welches Rückgewinnungsverfahren umgesetzt werden sollte unbedingt berücksichtigt werden. Auf Grundlage der Ergebnisse dieser Studie und der Fragebogenauswertung wird evaluiert, ob das Pilotprojekt in Phase 2 fortgesetzt wird.

Sollte das Projekt in Phase 2 gehen, wären hierfür folgende Akteure nötig:

- Betreiber der Monoverbrennungsanlage(n)
- Ingenieurbüros (Planung, Bauleitung, Überwachung)
- Hersteller des gewählten Verfahrens für das anlagenspezifische Know-how
- Anlagenbauer
- Hochschule (wissenschaftliche Begleitung der Pilotanlage(n))
- Vermarkter/Abnehmer für das entstehende Produkt
- Umweltbehörden (Abfall- und Wasserwirtschaftsverwaltung)
- Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg

Prof. Dr.-Ing. H. Steinmetz

Dipl.-Ing. T. Reinhardt

Dipl.-Ing. RBM C. Meyer

Literatur

- [1] S. M. Jasinski, "Phosphate Rock," in *Mineral Commodity Summaries 2013*, U.S. Geological Survey, Ed, Reston, Virginia, 2013, S.118–119.
- [2] D. Cordell, J. O. Drangert, und S. White, "The story of phosphorus: Global food security and food for thought," (English), *Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions*, vol. 19, Nr.2, S. 292–305, 2009.
- [3] F. Bohndick, "Thermische Klärschlammverwertung als Vorstufe zu einem Urban Mining" Halle, Nov. 2012.
- [4] K. Fricke und W. Bidlingmaier, "Phosphatpotenziale qualitativ hochwertiger organischer Siedlungsabfälle und deren Nutzung," in *Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall*, Berlin, 2003.
- [5] D. A. Vaccari, "Phosphorus: A Looming Crisis," *Scientific American*, June, S. 54–59, 2009.
- [6] Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg, *Phosphor-Rückgewinnungsstrategie Baden-Württemberg*. Stuttgart. Verfügbar unter:
http://www.um.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/102757/Phosphor-Rueckgewinnungsstrategie_BW.pdf (18. Aug. 2013).
- [7] *Verordnung über Deponien und Langzeitlager (Deponieverordnung - DepV): DepV*, 2009.
- [8] *Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV): DüMV*, 2012.
- [9] O. Krüger, "Potenzialermittlung der in Deutschland anfallenden Klärschlammaschen - mögliche Phosphor- und Metallrückgewinnung," Fulda, Jun. 2013.
- [10] "Statistisches Bundesamt: Produzierendes Gewerbe Düngemittelversorgung," Statistisches Bundesamt, Wiesbaden 8.2, 2012.
- [11] J. von Horn, C. Sartorius, und F. Tettenborn, "Technologievorausschau für Phosphorrecyclingtechnologien" in *Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland*, Aachen, 2011.
- [12] G. Sturm und C. Marb, "Elektrokinetische Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche – EPHOS: Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben," Mrz. 2010.
- [13] S. Donatello, D. Tong, und C. R. Cheeseman, "Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA)," *Waste management*, vol. 30, Nr.8-9, S. 1634–1642, 2010.

- [14] E. Levlin, "Phosphorus recovery from sewage sludge - Two-step leaching process with acid and base," in *Proceedings of Polish-Swedish seminars: Integration and optimisation of urban sanitation systems: Cracow, March 17-18, 2005*, Stockholm, 2005.
- [15] M. Takahashi, S. Kato, H. Shima, E. Sarai, T. Ichioka, S. Hatyakawa, und H. Miyajiri, "Technology for recovering phosphorus from incinerated wastewater treatment sludge," (English), *Chemosphere*, vol. 44, Nr.1, S. 23–29, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11419755>, 2001.
- [16] B. K. Biswas, K. Inoue, H. Harada, K. Ohto, und H. Kawakita, "Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel," (English), *Journal of Environmental Sciences*, vol. 21, Nr.12, S. 1753–1760, <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1001074208624845>, 2009.
- [17] H. Xu, P. He, W. Gu, G. Wang, und L. Shao, "Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash," (English), *Journal of Environmental Sciences*, vol. 24, Nr.8, S. 1533–1538, <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1001074211609698>, 2012.
- [18] L. Hermann, "Rückgewinnung von Phosphor aus der Abwasserreinigung. Eine Bestandsaufnahme," *Umwelt-Wissen Nr. 0929*, S.196, 2009.
- [19] G. Kley, P. Köcher, und R. Brenneis, "Möglichkeiten zur Gewinnung von Phosphor-Düngemitteln aus Klärschlamm-, Tiermehl- und ähnlichen Aschen durch thermochemische Behandlung" in *Tagungsband zum Symposium "Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall"*, S. 7/1 - 7/16.
- [20] C. Adam und O. Krüger, "Wertstoffpotential in deutschen Klärschlammaschen," *Energie aus Abfall*, Nr.10, S. 997–1014, 2013.
- [21] L. Hermann, "Erneuerbare Phosphatdünger aus Klärschlammaschen," Wien, Nov. 2008.
- [22] L. Hermann, "Thermochemischer Aufschluss von Klärschlammaschen - Das Outotec-Verfahren," Bonn, Okt. 2013.
- [23] K. Scheidig, M. Schaaf, und J. Mallon, "Profitable recovery of phosphorus from sewage sludge and meat&bone meal by the Mephrec process – a new means of thermal sludge and ash treatment," in *Proceedings of the International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams*, 2009, S. 563–566.
- [24] K. Scheidig, F. Lehrmann, und J. Mallon, "Klärschlamm-Monoverbrennung mit integriertem Phosphor-Recycling," S. 1039–1046, 2010.
- [25] J. Pinnekamp, D. Montag, J. Heil, D. Gajic, W. Rath, C. Dittrich, A. Pfennig, J. Kröckel, W. Dott, J. Zimmermann, P. Doetsch, H. van Norden, M. Grömping, und A. Seyfried, "Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen, insbesondere Phosphor aus der Asche von Klärschlamm," RWTH Aachen, Umwelt-Forum FH Aachen, Institut für angewandte Polymerchemie ARTEMIS GmbH,

- Ingenieurbüro für Abwassertechnik, Energie-Management und innovative Systementwicklung,
Aachen, 2010.
- [26] D. Montag, "PASCH Verfahren", Telefon, Aug. 2013.
- [27] "Projektblatt Nr. 2 - Da drin steckt viel Leben" Zürich, 2013.
- [28] S. Schlumberger, "Leachphos Verfahren", Telefon, Jun. 2013.
- [29] W. Dott, M. Dossin, und P. Schacht, "Bioleaching von Schwermetallen und selektive
Biorückgewinnung von Phosphat aus Klärschlammasche," *Recycling und Rohstoffe*, vol. 2011,
Nr.4, S. 4/1-4/8, 2011.
- [30] Fritzmeier Umwelttechnik GmbH & Co. KG, *Inocre Umwelttechnik - Phosphatrückgewinnung*.
Verfügbar unter: <http://www.inocre.com/phosphatrueckgewinnung> (30. Okt. 2013).
- [31] B. Lewandowski, "Inocre P-bac Verfahren", E-Mail, Sep. 2013.
- [32] C. G. Bannick, C. Eichmann, J. Friedrich, R. Odau, und M. Roth, "Grundsätze und Maßnahmen
für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzten
Böden," Umweltbundesamt, Berlin 59, 2001.
- [33] G. Kongshaug, B. Brentnali, K. Chaney, J.-H. Gregersen, P. Stokka, B. Persson, N. Kolmeijer, A.
Conradsen, T. Legard, H. Munk, und O. Skauli, "Phosphate Fertilizers" in *Ullmann's
Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [34] J. Schick, "Untersuchungen zu P-Düngewirkung und Schwermetallgehalten thermochemisch
behandelter Klärschlammaschen," Dissertation, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu
Braunschweig, Braunschweig, 2009.
- [35] W. Römer, "Phosphor-Düngewirkung von P-Recyclingprodukten" *KA Korrespondenz Abwasser*,
vol. 60, Nr.3, S. 202–215, 2013.
- [36] C. Waida und K. Weinfurtner, "Untersuchung der in der Förderinitiative erzeugten Produkte,"
in *Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren
und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland*, Aachen, 2011.
- [37] S. Nanzer, "Evaluation of a phosphate fertilizer from sewage sludge ashes: A journey from the
molecule to the field," Dissertation, ETH Zürich, Zürich, 2012.
- [38] F. Heinitz, K. Farack, und E. Albert, "Verbesserung der P-Effizienz im Pflanzenbau,"
Schriftenreihe 9/2013, 2013.
- [39] *ZwiPhos – Entwicklung eines Zwischenlagerungskonzepts für
Klärschlammmonoverbrennungaschen für Deutschland mit dem Ziel einer späteren
Phosphorrückgewinnung*. Verfügbar unter: <http://www.r3-innovation.de/de/15441> (30. Okt.
2013).
- [40] Haberkern, "Energieeffiziente Klärschlammverwertung," Bonn, Jan. 2007