



Technische
Universität
Braunschweig

LWI

Abteilung für Abfall- und Ressourcenwirtschaft



Phosphatrückgewinnung aus Deponien und Altablagerungen

Abschlussbericht 2016

Im Auftrag des:

Ministerium für Klimaschutz, Umwelt,
Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen



Forschungsvorhaben:

„Phosphatrückgewinnung aus Deponien und Altablagerungen“

Abschlussbericht

Im Auftrag des

Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen

Projektleitung:

Prof. Dr.-Ing. Klaus Fricke und Dr. Peter Harborth

Projektbearbeitung:

Dipl.-Ing. Christof Heußner

Technische Universität Braunschweig
Leichtweiß-Institut für Wasserbau
Abteilung für Abfall- und Ressourcenwirtschaft

Beethovenstraße 51 a
D - 38106 Braunschweig

Ökologische Bewertung



INSTITUT FÜR ENERGIE-
UND UMWELTFORSCHUNG
HEIDELBERG

Dipl.-Geoökologe Joachim Reinhardt,
Dipl.-Geograph Florian Knappe

Ifeu – Institut für Energie und Umweltforschung

Wilckensstraße 3
D - 69120 Heidelberg

Ökonomische Bewertung



Institut für Automobilwirtschaft
und Industrielle Produktion

Prof. Dr. Thomas S. Spengler
Dipl.-Wirtsch.-Ing. Anna Breitenstein
Dr. Karsten Kiekhäfer

Technische Universität Braunschweig
Institut für Automobilwirtschaft und Industrielle Produktion
Lehrstuhl für Produktion und Logistik

Mühlenpfordtstraße 23
38106 Braunschweig

Agronomische Bewertung von Düngemitteln aus Klärschlammaschedeponat



Dr. Sylvia Kratz
Dr. Elke Bloem

Institute for Crop and Soil Science
Julius Kühn-Institut (JKI)

Bundesallee 50
38116 Braunschweig

Inhaltsverzeichnis	
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	XI
Abkürzungsverzeichnis	XIII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Phosphor – Relevanz und Verfügbarkeit aus natürlichen Lagerstätten	3
2.1.1 Der Phosphorkreislauf	3
2.1.2 Wirtschaftliche Bedeutung	3
2.1.3 Gewinnung	4
2.2 Anthropogene Phosphorquellen	8
2.2.1 Verwertung fester organischer Abfälle und Kompostierung.....	9
2.2.2 Klärschlammentsorgung	9
2.2.3 Phosphorpotenzial Siedlungsabfalldeponien in Deutschland	13
2.3 Phosphorpotenzial anthropogener Lagerstätten in Nordrhein-Westfalen	14
2.3.1 Untersuchungsrahmen.....	14
2.3.2 Ergebnisse.....	14
2.4 Technologien zur Rückgewinnung von Phosphor aus Abfallströmen	17
2.4.1 Stuttgarter Verfahren	19
2.4.2 Mephrec.....	20
2.4.3 PASCH.....	20
2.4.4 AshDec.....	20
3 Material und Methoden	22
3.1 Standorte und Probenahme	22
3.1.1 Siedlungsabfalldeponie Pohlsche Heide	22
3.1.2 Filterkuchendeponie Raffelberg	23
3.1.3 Schlammplatz Galp.....	24
3.1.4 MVA-Schlackedeponie Offenbach	24
3.1.5 Überblick.....	25
3.2 Analytik	26
3.2.1 Abfalltechnische Basisanalytik.....	26
3.2.2 Elementaranalytik	27
3.2.3 Messung organischer Schadstoffe	27
3.2.4 Kristallstrukturanalyse mittels Röntgendiffraktometrie	27
3.2.5 Messung der Phosphatlöslichkeit nach Calciumlaktat-Auszug und Doppellaktat-Auszug.....	27

3.2.6	pH-abhängige Phosphorlaugung mittels Schwefelsäure	28
3.3	Versuche zur Aufbereitung des Phosphors durch gestufte Lösung und Rückfällung.....	29
3.4	Versuche zur Aufbereitung des Phosphors mittels Ionenaustauschern.....	30
3.5	Versuche zur Anwendbarkeit des Stuttgarter Verfahrens auf ausgewählte Deponate	31
3.6	Versuche zur altersabhängigen Phosphatfraktionierung	31
3.7	Säulenversuche zur Simulation des Langzeitverhaltens von Klärschlammaschen hinsichtlich von Umlagerungsprozessen des Phosphors.....	32
3.7.1	Versuchsreihe I.....	32
3.7.2	Versuchsreihe II.....	33
4	Charakterisierung der Deponatproben	36
4.1	Organoleptische Ansprache	36
4.1.1	Siedlungsabfalldeponat (SiA).....	36
4.1.2	Müllverbrennungsschlacke (MVS).....	36
4.1.3	Natürlich entwässerter Klärschlamm (KSnat).....	36
4.1.4	Kalk-Eisen-stabilisierter Klärschlamm (KSke)	37
4.1.5	Mineralisch stabilisierter Klärschlamm (KSms).....	37
4.1.6	Klärschlammasche (KSA)	38
4.2	Abfalltechnische Basisanalytik.....	38
4.2.1	Wassergehalt und Trockensubstanz	38
4.2.2	Organikgehalt	39
4.2.3	pH-Wert.....	40
4.3	Phosphorgehalt	41
4.3.1	Vergleich der untersuchten Deponate.....	41
4.3.2	Tiefenorientierte Phosphormessungen Siedlungsabfalldeponie	42
4.3.3	Tiefenorientierte Phosphatanalysen MVA-Schlackedeponie	45
4.4	Säureverbrauch bei der nasschemischen Phosphorrückgewinnung.....	46
4.5	Messung der Phosphatlöslichkeit mittels CAL- und DL-Auszug	47
4.6	Elementaranalytik	48
4.6.1	Störionen	48
4.6.2	Schwermetalle	49
4.7	Urangehalt der Deponate	55
4.8	Organische Schadstoffe.....	56
4.9	Einfluss des pH-Wertes auf die Phosphatextraktion mittels Schwefelsäure.....	58
4.9.1	Siedlungsabfall	58

4.9.2	Müllverbrennungsschlacke	58
4.9.3	Klärschlämme und Klärschlammasche	63
5	Untersuchungen zum Alterungsverhalten	65
5.1	Kristallstrukturanalyse	65
5.2	Versuche zur altersabhängigen Phosphatfraktionierung	66
5.2.1	Ergebnisse.....	67
5.2.2	Fazit.....	69
5.3	Säulenversuche zur Simulation des Langzeitverhaltens von Klärschlammaschen	69
5.3.1	Versuchsreihe 1	69
5.3.2	Versuchsreihe II.....	72
5.3.3	Fazit.....	74
6	Untersuchungen zur nasschemischen Aufbereitung	75
6.1	Versuche zur Aufbereitung des Phosphors durch gestufte Extraktion	75
6.1.1	Klärschlammasche	76
6.1.2	Natürlich entwässerter Klärschlamm.....	77
6.1.3	Sonstige Klärschlammdeponate	78
6.1.4	Schlussfolgerungen	79
6.2	Versuche zur Aufbereitung des Phosphors durch gestufte Fällung.....	80
6.3	Versuche zur weiteren Aufbereitung des Phosphors mittels Ionenaustauschern.....	87
6.4	Versuche zur Anwendbarkeit des Stuttgarter Verfahrens auf ausgewählte Deponate	90
6.4.1	Natürlich entwässerter Klärschlamm.....	90
6.4.2	Kalk-Eisen-stabilisierter Klärschlamm	91
6.4.3	Rückschlüsse	93
7	Agronomische Bewertung	96
7.1	Material und Methoden	96
7.1.1	Analytik.....	96
7.1.2	Vegetationsversuch, modifiziertes Neubauerverfahren	96
7.2	Ergebnisse und Diskussion	97
7.2.1	Charakterisierung der Recyclingprodukte	97
7.2.2	Erträge und P-Entzüge im Neubauerversuch.....	99
7.3	Fazit	104
8	Ökologische Betrachtung	105
8.1	Untersuchungsrahmen.....	105
8.1.1	Klärschlamm und -asche	106
8.1.2	Siedlungsabfalldeponat und MVA-Schlacke.....	107

8.2	Methodik	108
8.3	Daten	110
8.4	Unsicherheiten und Annahmen	111
8.5	Ergebnisse	112
8.6	Fazit	122
9	Stoffstrombasierte ökonomische Bewertung	123
9.1	Szenarien zur Phosphatrückgewinnung aus verschiedenen Materialien	123
9.1.1	Materialien und Szenarien	123
9.1.2	Systemgrenzen der Szenarien.....	124
9.2	Entscheidungsrelevante ökonomische Größen	125
9.3	Vorgehen zur ökonomischen Bewertung	127
9.4	Datengrundlage der ökonomischen Bewertung	130
9.4.1	Rückbau- bzw. Behandlungsmenge.....	130
9.4.2	Investitionen und investitionsabhängige Zahlungen	132
9.4.3	Energie-, Stoffstrom- und Prozessbedingte Ein- und Auszahlungen	133
9.4.4	Liquidationsein- und auszahlungen.....	135
9.4.5	Ein- und Auszahlungen für das Vergleichsszenario	136
9.5	Ergebnisse der ökonomischen Bewertung	136
9.6	Erkenntnisse der ökonomischen Bewertung	142
10	Bewertung von Deponien und Altablagerungen als Phosphorressourcen	143
10.1	Behandlung organikreicher Deponate mit verschiedenen Phosphorrückgewinnungsverfahren	145
10.2	Anwendbarkeit der thermisch behandelten Abfallströme in herkömmlichen Behandlungsverfahren	146
11	Zusammenfassung und Ausblick	148
	Literaturverzeichnis	150
	Anhang	155

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Verteilung des nach Deutschland importierten Phosphors, nach Daten von Gethke-Albinus (2012).....	4
Abbildung 2-2: Weltweite Phosphatreserven, nach U.S. Geological Survey Commodity Summaries (2005 bis 2015).....	5
Abbildung 2-3: Entwicklung des Phosphatsteinabbaus, nach U.S.G.S. Commodity Summaries (2005 bis 2015).....	6
Abbildung 2-4: Entwicklung der statischen Reichweite der weltweiten Phosphatsteinreserven, nach U.S.G.S. Commodity Summaries (2005 bis 2015)	7
Abbildung 2-5: Urangehalt in ausgewählten Rohphosphaten (Dimaczek et al. 2012).....	7
Abbildung 2-6: Preisentwicklung Rohphosphat frei ab Bergwerk, nach U.S.G.S. Commodity Summaries 2005 bis 2015	8
Abbildung 2-7: Anteil verschiedener Düngemitteltypen an der Phosphatdüngung in der Bundesrepublik, nach Daten von Luyten-Naujoks (2013)	9
Abbildung 2-8: Wege der Klärschlamm Entsorgung in Deutschland - Stand 2013, nach Daten des Statistischen Bundesamtes (2015).....	10
Abbildung 2-9: Einwohnerspezifische Phosphorfracht in Deutschland (Franke et al. 2015)	11
Abbildung 2-10: Phosphorgehalt im Klärschlamm (Franke et al. 2015)	12
Abbildung 2-11: Verteilung der Klärschlamm Entsorgung in Deutschland (Franke et al. 2011)	12
Abbildung 2-12: Abschätzung der Phosphorfracht aus Klärschlamm und Klärschlammaschen in Deponien (Franke et al. 2011).....	13
Abbildung 2-13: Fließdiagramm des Stuttgarter Verfahrens; nach Pinnekamp (2007).....	20
Abbildung 3-1: Siedlungsabfalldéponie Pohlsche Heide.....	22
Abbildung 3-2: Probebohrungen Pohlsche Heide.....	23
Abbildung 3-3: Materialentnahme Schürfe.....	23
Abbildung 3-4: Filterkuchendéponie Raffelberg (Ruhrverband; maps.google.de)	23
Abbildung 3-5: Schlammplatz Galp; l: Luftbild (maps.google.de; bearbeitet); m: Rückbau; Probenahme nach Dekanter.....	24
Abbildung 3-6: Schlackedéponie Offenbach Quelle: (RMD Rhein-Main Déponie GmbH, 2016).....	25
Abbildung 3-7: Durchführung der Rammkernbohrung auf der Schlackedéponie Offenbach.....	25
Abbildung 3-8: Versuchsablauf gestufte Phosphatlösung.....	29
Abbildung 3-9: Versuchsablauf gestufte Rückfällung.....	30
Abbildung 3-10: Versuchsaufbau Säulenversuch	32
Abbildung 3-11: Filterschicht mit Glaswolle vor Einbau der Asche	34
Abbildung 3-12: Versuchsaufbau Säulenversuche Versuchsreihe II.....	35
Abbildung 4-1: Bohrkern PBK1.1; unten: 0-3,m; oben: 5-8m	36
Abbildung 4-2: Bohrung auf MVA-Slackedéponie Offenbach (I), Bohrkern (r).....	36

Abbildung 4-3: Schlammplatz Galp (von l. n. r.): Mechanische Reinigung, Zwischenlager, Probenmaterial	37
Abbildung 4-4: Probenahmestelle Kalk-Eisen-stabilisierter Klärschlamm (l) und entnommenes Material (r)	37
Abbildung 4-5: Probenahmestelle mineralisch stabilisierter Klärschlamm (l) und entnommenes Material (r)	37
Abbildung 4-6: Probenahmestelle Klärschlammasche (l) und entnommenes Material (r).....	38
Abbildung 4-7: Vergleichsproben – Kesselasche aus der WFA-Elverlingsen (links) und nach mehrwöchiger Haldenlagerung (rechts).....	38
Abbildung 4-8: Trockensubstanzgehalt der Deponate	39
Abbildung 4-9: Glühverlust der Deponate.....	40
Abbildung 4-10: Organischer Kohlenstoff im Feststoff (TOC)	40
Abbildung 4-11: pH-Wert der Deponate	41
Abbildung 4-12: Messergebnisse für den Phosphorgehalt der Deponate, bei unterschiedlichen Aufschluss- und Messverfahren	42
Abbildung 4-13: Phosphorkonzentration in Abhängigkeit von der Teufe bei den Probebohrungen auf der Deponie Pohlsche Heide.....	43
Abbildung 4-14: Phosphorgehalt bei Referenzbohrung R in Abhängigkeit von der Teufe.....	43
Abbildung 4-15a-c: Ortho-Phosphat (als $PO_4\text{-P}$), Organo-Phosphor und Glühverlust bei verschiedenen Korngrößen im Siedlungsabfall	44
Abbildung 4-16: Tiefenorientierte Darstellung der Phosphorgehalte in der MVA-Schlackedeponie Offenbach.....	45
Abbildung 4-17: Säurebedarf zur optimalen Phosphorextraktion in Bezug auf die Trockenmasse.....	46
Abbildung 4-18: Säurebedarf zur optimalen Phosphorextraktion in Bezug auf die extrahierte Phosphormenge	47
Abbildung 4-19: CAL- und DL-Löslichkeit des Phosphats in den untersuchten Deponaten.....	47
Abbildung 4-20: Konzentration der Störionen in den untersuchten Deponaten.....	48
Abbildung 4-21: Molares Verhältnis von Störionen zu Phosphor	49
Abbildung 4-22: Arsengehalt der Deponate.....	50
Abbildung 4-23: Bleigehalt der Deponate	51
Abbildung 4-24: Cadmiumgehalt der Deponate	51
Abbildung 4-25: Chromgehalt der Deponate	52
Abbildung 4-26: Cobaltgehalt in den Deponaten	53
Abbildung 4-27: Kupfergehalt der Deponate.....	53
Abbildung 4-28: Quecksilberkonzentration der Deponate.....	54
Abbildung 4-29: Zinkgehalt der Deponate	54
Abbildung 4-30: Urangehalt der Deponate	55
Abbildung 4-31: Urankonzentrationen der Deponate bezogen auf Di-Phosphorpentoxid (P_2O_5).....	56
Abbildung 4-32: Dioxinbelastung der untersuchten Deponate	57

Abbildung 4-33: Phosphorlösung aus Siedlungsabfall nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von pH-Wert und Korngröße (Schurf K3)	58
Abbildung 4-34a-c: Phosphorlösung aus Müllverbrennungsschlacke nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von pH-Wert und Probenteufe (a: Bohrkern B1; b: B2; c: B3).....	60
Abbildung 4-35: Phosphorlösung nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von eingesetzter Säuremenge und Probenhorizont (Bohrkern B1)	61
Abbildung 4-36: Phosphorlösung nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von eingesetzter Säuremenge und Probenhorizont (Bohrkern B2)	61
Abbildung 4-37: Phosphorlösung nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von eingesetzter Säuremenge und Probenhorizont (Bohrkern B3)	62
Abbildung 4-38: Phosphorlösung nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von eingesetzter Säuremenge und Probenhorizont (Bohrkern B4)	62
Abbildung 4-39: Phosphorlösung aus Klärschlämmen und Klärschlammasche nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	63
Abbildung 4-40: Vergleich der schwefelsauren Phosphorlösung bei Klärschlammaschen unterschiedlichen Alters.....	64
Abbildung 5-1: XRD-Scan Kalk-Eisen-stabilisierter Klärschlamm	65
Abbildung 5-2: Fraktionierung des Phosphates in verschiedenen Proben der Klärschlammasche (Völkl, 2015)	67
Abbildung 5-3: Anteile der Phosphatfraktionen an der Gesamtfracht nach Hiertjes und Ljiklema (Völkl, 2015).....	68
Abbildung 5-4: Löslichkeit des Phosphats durch CAL- und DL-Auszug in Bezug auf die Gesamtfracht bei verschiedenen Klärschlammascheprobe(n)en (Völkl, 2015)	68
Abbildung 5-5: Ortho-Phosphatkonzentration und pH-Wert im Sickerwasser bei einem Niederschlag mit pH 2,0 (Versuchsreihe I).....	70
Abbildung 5-6: Ortho-Phosphatkonzentration und pH-Wert im Sickerwasser bei einem Niederschlag mit pH 4,5 (Versuchsreihe I).....	71
Abbildung 5-7: Ortho-Phosphatkonzentration und pH-Wert im Sickerwasser bei einem Niederschlag mit pH 5,5 (Versuchsreihe I).....	71
Abbildung 5-8: Sickerwasseranalysen der Versuche bei einem Niederschlag mit pH 2,0 (Versuchsreihe II)	72
Abbildung 5-9: Vertikalprofil der Säulenversuche bei Niederschlag mit verschiedenen Beregnungsraten bei pH 2,0.....	73
Abbildung 5-10: Vertikalprofil der Säulenversuche bei Niederschlag mit 4-facher Beregnungsrate und unterschiedlichen pH-Werten.	74
Abbildung 6-1: Ergebnisse der Elementaranalytik zum Versuch „sequentielles Säureleaching“ beim Klärschlammaschedeponat.....	76
Abbildung 6-2: Ergebnisse der Elementaranalytik zum Versuch „sequentielles Säureleaching“ bei Klärschlammasche aus kurzzeitiger Lagerung.....	77

Abbildung 6-3: Ergebnisse der Elementaranalytik zum Versuch „sequentielles Säureleaching“ bei natürlich entwässertem Klärschlamm.....	78
Abbildung 6-4: Unterschiedliches Laugungsverhalten von Phosphor bei KSnat in Abhängigkeit von der nachträglichen Behandlung der Probe.....	78
Abbildung 6-5: Ergebnisse der Elementaranalytik zum Versuch „sequentielles Säureleaching“ bei Kalk-Eisen stabilisiertem Klärschlamm.....	79
Abbildung 6-6: Ergebnisse der Elementaranalytik zum Versuch „sequentielles Säureleaching“ bei mineralisch stabilisiertem Klärschlamm.....	79
Abbildung 6-7: Phosphorgehalt verschiedener Fällprodukte im Vergleich zum Ausgangsmaterial und verschiedenen Mindestgehalten nach DüMV	81
Abbildung 6-8: Störionengehalte verschiedener Fällprodukte im Vergleich zum Deponat.....	81
Abbildung 6-9: Nickelgehalt des Fällprodukts und der Referenzprobe im Vergleich zum Ausgangsmaterial und den Vorgaben der DüMV	82
Abbildung 6-10: Bleigehalt des Fällprodukts und der Referenzprobe im Vergleich zum Ausgangsmaterial und den Vorgaben der DüMV	82
Abbildung 6-11: Konzentrationen von Phosphor und Störionen in der Klärschlammmasche und im Fällprodukt bei pH-Wertanhebung mittels Natronlauge auf pH 3,0	83
Abbildung 6-12: verschiedene Schwermetallgehalte in KSA und FPG 3,0 im Vergleich zu den Anforderungen der DüMV	83
Abbildung 6-13: Kupfergehalt in Ausgangsmaterial und Produkt im Zusammenhang mit den Vorgaben nach DüMV und BioAbfV.....	84
Abbildung 6-14: Zinkgehalt in Ausgangsmaterial und Produkt im Zusammenhang mit den Vorgaben nach DüMV und BioAbfV	84
Abbildung 6-15: Chromgehalt in Ausgangsmaterial und Produkt im Zusammenhang mit den Vorgaben nach DüMV und BioAbfV.....	85
Abbildung 6-16: Cadmiumgehalt in Ausgangsmaterial und Produkt in Zusammenhang mit dem Grenzwert nach DüMV	85
Abbildung 6-17: Cadmiumgehalt bezogen auf die Phosphatfracht in KSA und FPG 3,0 in Zusammenhang mit den Anforderungen nach DüMV	86
Abbildung 6-18: Urangehalt in der Trockensubstanz bei KSA und Fällprodukt im Vergleich zu Mineraldüngern bei Schnug (2012)	87
Abbildung 6-19: Urangehalt von Ausgangsmaterial und Produkt bezogen auf Phosphatgehalt	87
Abbildung 6-20: Molares Verhältnis von Störionen zu Phosphationen im, Ausgangsmaterial, Fällprodukt, sowie den Feststoffen nach Kationenaustausch bei Neutralisation mit NaOH, KOH und NH ₃	89
Abbildung 6-21: CAL-Löslichkeit des Phosphates im Ausgangsmaterial, Fällprodukt und im Feststoff nach Kationenaustausch.....	89
Abbildung 6-22: Schaumbildung infolge CO ₂ -Freisetzung beim schwefelsauren Aufschluss von KSke.....	92
Abbildung 6-23: XRD-Scan des Produktes aus der MAP-Fällung von KSke.....	92
Abbildung 6-24: Kalkgehalt der untersuchten Deponate.....	95
Abbildung 7-1: Neubauerversuch am Tag des Ansetzens (l.) und nach 8 Tagen Wachstum (r.).....	97

Abbildung 7-2: Trockenmasseerträge der verschiedenen Varianten im Vegetations-versuch bei P-Stufe 10	99
Abbildung 7-3: Trockenmasseerträge der verschiedenen Varianten im Vegetations-versuch bei P-Stufe 20	100
Abbildung 7-4: Trockenmasseerträge der verschiedenen Varianten im Vegetations-versuch bei P-Stufe 40	100
Abbildung 7-5: Biomasseentwicklung von Roggen in Abhängigkeit vom verabreichten Recyclingdünger und der P Düngermenge pro Gefäß zur 3. Ernte (Kontrolle: Null P).	101
Abbildung 7-6: P-Entzüge der verschiedenen Varianten im Vegetationsversuch bei P-Stufe 10.....	102
Abbildung 7-7: P-Entzüge der verschiedenen Varianten im Vegetationsversuch bei P-Stufe 20.....	102
Abbildung 7-8: P-Entzüge der verschiedenen Varianten im Vegetationsversuch bei P-Stufe 40.....	103
Abbildung 7-9: P-Effizienz der verschiedenen Varianten im Vegetationsversuch	103
Abbildung 8-1: Verfahrensfließbild für die Behandlung von Klärschlamm- und Klärschlammaschedeponat	106
Abbildung 8-2: Verfahrensfließbild für die Behandlung von SiA- und MVS-Deponat.....	108
Abbildung 8-3: Vorgehen in einer Abfallökobilanz	109
Abbildung 8-4: Ergebnisse für die Szenarien in der Wirkungskategorie Treibhauseffekt.....	115
Abbildung 8-5: Ergebnisse für die Szenarien in der Wirkungskategorie Versauerungspotenzial.....	116
Abbildung 8-6: Ergebnisse für die Szenarien in der Wirkungskategorie terrestrisches Eutrophierungspotenzial.....	117
Abbildung 8-7: Ergebnisse für die Szenarien in der Wirkungskategorie Quecksilberemissionen in Luft.....	118
Abbildung 8-8: Ergebnisse für die Szenarien in der Wirkungskategorie Bleieintrag in Boden	118
Abbildung 8-9: Ergebnisse für die Szenarien in der Wirkungskategorie Cadmiumeintrag in Boden	119
Abbildung 8-10: Ergebnisse für die Szenarien im Summenparameter fossiler kumulierter Energieaufwand (Quelle: Text).....	119
Abbildung 9-1: Weit gefasste Systemgrenze für Phosphatrückgewinnung aus Klärschlamm und Klärschlammasche.....	125
Abbildung 9-2: Eng gefasste Systemgrenze für Phosphatrückgewinnung aus Siedlungsabfall und Müllverbrennungsschlacken	125
Abbildung 9-3: Eingabemaske des Excel-Tools zur Bewertung von Phosphatrückgewinnungsverfahren.....	130
Abbildung 9-4: Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus natürlich entwässertem Klärschlamm.....	137
Abbildung 9-5: Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus dem Leichtgut < 60 mm (Siedlungsabfall).....	137
Abbildung 9-6: Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus kalk-eisen-stabilisiertem Klärschlamm.....	138

Abbildung 9-7: Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus mineralisch stabilisiertem Klärschlamm.....	138
Abbildung 9-8: Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus Müllverbrennungsschlacken	139
Abbildung 9-9: Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus Klärschlammasche	139
Abbildung 9-10:Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus natürlich entwässertem Klärschlamm aus dem Altschlammplatz Galp	140
Abbildung 9-11:Break-Even-Analyse der Klärschlamm- und Siedlungsabfallszenarien.....	140
Abbildung 9-12:Break-Even-Analyse der Klärschlammaschen und MV-Schlackenszenarien	141
Abbildung 9-13:Break-Even-Analyse des Grundstückspreises.....	141

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Fördermenge, Reserven und Reichweite des Phosphatgesteins bei den wichtigsten Verbrauchern. Stand 2015 (U.S.G.S., 2005 bis 2005).....	6
Tabelle 2-2: Jährliche Abfallmengen und Phosphorpotenzial in Deutschland (Fricke et al. 2003; Knappe et al. 2007; DESTATIS, 2016)	14
Tabelle 2-3: Abschätzung des Phosphorinventars von Siedlungsabfalldeponien in der Bundesrepublik aus den Jahren 1975 bis 2005 sowie zugrunde liegende Annahmen.....	14
Tabelle 2-4: Grundlegende Annahmen zur Schätzung des Phosphorinventars von Klärschlammmonodeponien und Altschlammplätzen.....	16
Tabelle 2-5: Deponievolumen nach Ablagerungsart.....	17
Tabelle 2-6: Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und Klärschlammasche	18
Tabelle 2-7: Im Rahmen des Projektes näher betrachtete Verfahren	19
Tabelle 3-1: Übersicht der beprobten Deponate und Standorte.....	26
Tabelle 3-2: Übersicht über Versuche zum Einsatz von Ionenaustauscherharzen.....	31
Tabelle 3-3: Versuchsprogramm Säulenversuche, Versuchsreihe I.....	33
Tabelle 3-4: Versuchsprogramm Säulenversuche, Versuchsreihe II.....	34
Tabelle 3-5: Simulationszeitraum in Abhängigkeit von der Berechnungsrate	35
Tabelle 4-1: Entwicklung der mittleren Schwermetallgehalte im kommunalen Klärschlamm in Deutschland (Wiechmann et al. 2012).....	50
Tabelle 4-2: Schwermetallbelastungen in kommunalen Klärschlämmen: Vergleich Bundesrepublik – NRW, gewichtete Mittel - Stand 1998 (Wiechmann et al. 2012; Friedrich et al. 2001)	50
Tabelle 4-3: Schwermetallgehalte in Müllverbrennungsschlacken nach 1990 (Reimann, 1996 zitiert aus Meinfelder et al. 2008).....	55
Tabelle 4-4: technisch mobilisierbares Maximum der verschiedenen Siebfraktionen bei Schurf K3	58
Tabelle 5-1: Ergebnisse XRD-Analysen der Ausgangsmaterialien	65
Tabelle 5-2: Al, Ca, Fe und P-Konzentrationen in den verschiedenen Fraktionen bei KSA-FP.....	68
Tabelle 6-1: Versuchsablauf zum Stuttgarter Verfahren	90
Tabelle 6-2: Phosphat, Ammonium, Aluminium und Eisenkonzentrationen sowie das P : N-Verhältnis verschiedener Produkte aus der MAP-Fällung im Vergleich mit dem eingestellten pH-Wert und der Mischzeit.....	91
Tabelle 6-3: Nachgewiesene Kristalle in Fällprodukt aus KSke nach Stuttgarter Verfahren.....	93
Tabelle 7-1: Gesamt-P-Gehalt und P-Löslichkeit der im Vegetationsversuch getesteten Produkte aus deponierter Klärschlammasche (KSA) im Vergleich zu Single-Superphosphat (SSP) und Diammonphosphat (DAP) als Kontrollen.	98
Tabelle 7-2: Elementgehalte (mg/kg) der im Vegetationsversuch getesteten Produkte aus deponierter Klärschlammasche (KSA-GP, FPG 3,0, FPCa, KAP) und von Vergleichsdüngern (SSP, DAP)	98
Tabelle 8-1: Übersicht über die untersuchten Deponate mit den zugehörigen Phosphatrückgewinnungsverfahren.....	105

Tabelle 8-2: Verbrennungssplitt für Klärschlamm in Deutschland.....	107
Tabelle 8-3: Wirkungskategorien in Ökobilanzen.....	110
Tabelle 8-4: Zusammensetzung der Deponate.....	110
Tabelle 8-5: Angesetzte Phosphorrückgewinnungsraten der Verfahren	110
Tabelle 8-6: Eingesetzte Mengen frisches Deponat zur Rückgewinnung von 1 kg Phosphor.....	111
Tabelle 8-7: Normierte Werte für die Wirkungskategorien in Einwohnerdurchschnittswerten (EDWs), bezogen auf eine Schonung der Phosphatressourcen in Höhe von 100.000 EDW; dunkelgrün: größte Einsparungen; dunkelrot bis schwarz: größte Lasten	121
Tabelle 9-1: Zuordnung Materialien zu Behandlungsverfahren – 10 Szenarien zur Phosphatrückgewinnung	124
Tabelle 9-2: Entscheidungsrelevante ökonomische Größen.....	126
Tabelle 9-3: Bewertungskonzept – Vergleich der Kapitalwerte von Phosphatrückgewinnung zu Stilllegung und Nachsorge.....	129
Tabelle 9-4: Rückbau- bzw. Behandlungsmengen für die verschiedenen Materialien.....	132
Tabelle 9-5: Investitionsvolumen der Phosphatrückgewinnungsverfahren.....	132
Tabelle 9-6: Ermittlung der investitionsabhängigen Zahlungen über Zuschlagssätze.....	133
Tabelle 9-7: Kostenaufwand für die Entsorgung von Klärschlamm in Abhängigkeit von der Entsorgungsoption.....	134
Tabelle 9-8: Kostenannahmen für Verbrauchsmaterialien	134
Tabelle 9-9: Kostenannahmen für die Entsorgung von Output-Strömen.....	134
Tabelle 9-10: Kapitalwert der Deponiestilllegung und -nachsorge in Abhängigkeit der Lagerstätte	136
Tabelle 10-1: Bewertung der organikreichen Deponate hinsichtlich der technischen Eignung zum Einsatz in verschiedenen Rückgewinnungsverfahren.....	145
Tabelle 10-2: Bewertung der Deponate aus der thermischen Behandlung hinsichtlich der technischen Eignung zum Einsatz in verschiedenen Rückgewinnungsverfahren	147

Abkürzungsverzeichnis

AbfKlärV	Klärschlammverordnung
BioAbfV	Bioabfallverordnung
Bio-P	Biologische Phosphatelemination
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMUB	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit
BMLFUW	Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (Österreich)
Bio-P	Biologische Phosphateliminierung
DMA-80	Direct Mercury Analyzer
DüMV	Düngemittelverordnung
EBS	Ersatzbrennstoffe
EDW	Einwohnerdurchschnittswerte
ELFM	Enhanced Landfill Mining, Definition vgl. Krüger et al. (2016)
FPG 3,0	Fällprodukt aus Extraktionslösung bei pH 3,0
FS	Frisch-/Feuchtsubstanz
GV	Glühverlust
GR	Glührückstand
ICP-OES	Inducted coupled plasms optical emission spectrometry
ICP-MS	Inducted coupled plasma mass spectrometry
KAP	Kationenaustauschprodukt
KAP-KOH	KAP, neutralisiert mittels Kalilauge
KAP-NaOH	KAP, neutralisiert mittels Natronlauge
KAP-NH ₃	KAP, neutralisiert mittels Ammoniaklösung
KSA	Klärschlammasche
KSnat	Klärschlamm, natürlich entwässert
KSnat-me	Klärschlamm, nach natürlicher Entwässerung maschinell entwässert
KSke	Kalk-Eisen-stabilisierter Klärschlamm
KSms	Mineralisch stabilisierter Klärschlamm
MAP	Magnesium-Ammonium-Phosphat (z.B. Struvit)
Mg	Megagramm (Synonym: t)
MVA	Müllverbrennungsanlage
MKULNV	Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
MVS	Müllverbrennungsschlacke
oTS	Organische Trockensubstanz (als Glühverlust)

P	Phosphor
PBK	Probebohrkern
PGE	Produkt aus gestufter Extraktion
SiA	Siedlungsabfall
TASi	Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen
TierNebG	Tierische Nebenprodukte-Beseitigungsgesetz
TönsLM	BMBF-Förderprojekt FKZ 033R090a-f
TM	Trockenmasse
TS	Trockensubstanz
WFA	Wirbelschichtfeuerungsanlage (Elverlingsen)
WG	Wassergehalt
WHO-TEQ	Toxizitätsäquivalente nach WHO-Definition
XRD	Röntgendiffraktometrie

1 Einleitung

Energiehaushalt der Zellen, DNS, Stabilität von Knochen und Zähnen - Das Element Phosphor beziehungsweise seine häufigste natürliche Erscheinungsform, das Phosphat, ist ein zentraler Bestandteil des Lebens. Darüber hinaus spielt es eine Rolle bei verschiedenen industriellen Prozessen und Zukunftstechnologien. Beispiele für die wirtschaftliche Bedeutung von Phosphat sind zahlreich, die europäischen Reserven gering – In der Bundesrepublik Deutschland sind beispielsweise keine abbauwürdigen, natürlichen Vorkommen bekannt. Die EU-Kommission hat Phosphat im Jahr 2014 in die Liste der kritischen Rohstoffe aufgenommen. Allenthalben werden Phosphorstrategien entwickelt, für einzelne Bundesländer, für die Bundesrepublik, für die Europäische Union. In Österreich und der Schweiz wird die Rückgewinnung von Phosphat aus Klärschlamm zu Dünge Zwecken geprüft. Mit einer Novellierung der Klärschlammverordnung plant die Bundesregierung, die Phosphatrückgewinnung für große Kläranlagen mit einer Übergangsfrist verpflichtend einzuführen.

Nach Schätzungen von Montag et al. (2014) wäre es auf diese Weise möglich, etwa 41% des phosphorbezogenen Mineraldüngerbedarfs in Deutschland zu decken. Wobei sich dieser Bedarf ausschließlich aus jenen Mengen ergibt, die derzeit aus Mineraldünger und der bodenbezogenen Klärschlammverwertung bedient werden. Die bodenbezogene Verwertung von Wirtschaftsdüngern wie Mist und Gülle wird nicht in Frage gestellt. Die Frage bleibt, inwieweit die verbleibende bundesweite Lücke von rund 70.000 Mg P/a, welche nach heutigem Stand über Importe bedient werden muss, aus anderen Quellen abzudecken wären. Die Motivation hierfür ergibt sich aus mannigfaltigen Beweggründen. Einerseits sind die bekannten Phosphatlagerstätten recht ungleichmäßig über die Erdoberfläche verteilt und befinden sich in großen Teilen im nordafrikanischen und arabischen Raum, zum Teil in Gebieten mit derzeit eingeschränkter politischer Stabilität. Weiterhin nimmt mit fortschreitender Ausbeutung der natürlichen Lagerstätten die Qualität des abgebauten Phosphatgesteins ab. Dies äußert sich vor allem in zunehmenden Schwermetallkonzentrationen. Von besonderer Bedeutung sind der Cadmium- und der Urangehalt. Derzeit werden je nach Art des mineralischen Düngers im Mittel zwischen 7,0 und 23 g U/(h·a) in deutsche Ackerböden eingetragen (Diemann et al. 2012).

Bei einigen Wertstoffen, gerät derzeit die Rückgewinnung aus anthropogenen Lagerstätten wie Deponien und Altablagerungen in das Blickfeld von Forschung, Politik und Gesellschaft. Hierbei stellt sich die Frage, ob ein derartiges „Landfill Mining“ wirtschaftlich und ökologisch sinnvoll ist. Die Technische Universität Braunschweig führt hierzu derzeit gemeinsam mit der Firma Karl Tönsmeier Entsorgungswirtschaft GmbH & Co. KG und weiteren Partnern aus Praxis und Forschung das Projekt „TönsLM“ durch. Bei diesem im Rahmen des r³-Förderprogramms „strategische Rohstoffe“ durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projekt, werden die Wirtschaftlichkeit und ökologische Nachhaltigkeit der Wertstoffrückgewinnung durch Deponierückbau untersucht. Unter anderem werden die Qualität verschiedener Deponate und der enthaltenen Wertstoffe sowie mögliche Aufbereitungswege und -technologien untersucht. Neben Metallen und Kunststoffen zur stofflichen Verwertung wird auch die Möglichkeit zur Gewinnung von Ersatz- und Sekundärbrennstoffen sowie Ersatzbaustoffen geprüft. Durch verschiedene Behandlungsschritte wird eine Vielzahl Stoffströme erzeugt, um eine Anreicherung bestimmter Wertstoffe in einzelnen Fraktionen zu erreichen. Trotz des umfangreichen Untersuchungsprogramms wurde die Ressource Phosphor jedoch explizit aus der Untersuchung herausgenommen. Aus diesem Grunde sah sich das, an der Bearbeitung von TönsLM beteiligte, „Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen“ (MKULNV) veranlasst, das Leichtweiß-Institut der TU-Braunschweig mit der zusätzlichen Untersuchung des Themenfeldes Phosphor zu beauftragen. Wo möglich, sollten hierbei Synergieeffekte mit TönsLM genutzt werden.

Ziel war es, die Potenziale des Landfill Minings als Baustein der landeseigenen Phosphorstrategie zu überprüfen. Hierzu waren folgende Punkte zu klären:

- Evaluation der Phosphatpotenziale in nordrhein-westfälischen Deponien;
- Untersuchungen zur Qualität verschiedener Deponate hinsichtlich ihrer Eignung als Düngemittel oder des Einsatzes als Rohstoff in etablierten Phosphatrückgewinnungstechnologien. Darüber hinaus war zu prüfen, ob Lagerart und Lagerzeitraum der Deponate Alterungsprozessen und Verlagerungen der P-Verbindungen unterliegen und dadurch ggf. Auswirkungen auf die Rückgewinnung zu erwarten sind;
- ökologische und ökonomische Bewertung des Deponierückbaus.

Soweit möglich erfolgen nachfolgende Angaben zu Phosphatmengen stets auf den entsprechenden Phosphorgehalt (P) normiert. Ist diese Normierung nicht möglich, wird dies durch eine dem Kontext entsprechende Bezeichnung kenntlich gemacht.

2 Grundlagen

2.1 Phosphor – Relevanz und Verfügbarkeit aus natürlichen Lagerstätten

Phosphor ist neben Stickstoff das begrenzende Element der Biomasseproduktion. Als essentieller Grundstoff tierischer und pflanzlicher Stoffwechselprozesse ist Phosphor nicht substituierbar. Neben der direkten Bedeutung für den eigenen Stoffwechsel ist daher die gesamte Nahrungskette des Menschen durch das Angebot an Phosphor limitiert. Folglich ist die ausreichende Verfügbarkeit dieses Elementes, ungeachtet einer Vielzahl weiterer Verwendungformen, von entscheidender Bedeutung für den Wohlstand einer Gesellschaft. Phosphor kommt hier im Vergleich zu anderen endlichen Rohstoffen wie Öl, Kohle, Gas oder seltenen Mineralien eine kritischere Bedeutung zu. Dementsprechend wurde Phosphatgestein im Mai 2014 von der Europäischen Kommission in die Liste kritischer Rohstoffe aufgenommen.

2.1.1 Der Phosphorkreislauf

In der Biosphäre liegt Phosphor meist in der Oxidationsstufe +V als Phosphat vor. Dieses dient den Organismen als Basis des Energiestoffwechsels, ist Bestandteil der DNS sowie verschiedener Biopolymere und trägt in Form von Apatit maßgeblich zur Stabilität von Zähnen und Knochen bei. Nach Absterben der Zelle werden die organischen Verbindungen schnell abgebaut und Phosphat-Ionen freigesetzt. Im Boden werden diese meist durch Bildung unlöslicher Salze fixiert. Hierbei ist die Art der Bindung von entscheidender Bedeutung für die Pflanzenverfügbarkeit. So bedürfen einige Phosphatsalze extremer Milieubedingungen oder der Reduktion der Bindungspartner als Sulfid, um erneut in Lösung zu gehen und somit für pflanzliche oder tierische Stoffwechselprozesse verfügbar zu werden. Zum Teil wird dies durch Symbiosen von Pflanzen und Mikroorganismen ermöglicht. In Gewässern bleiben Phosphat-Ionen infolge niedriger Kationenkonzentrationen meist löslich und führen bei übermäßigem Eintrag leicht zur Eutrophierung. Andererseits können hohe Phosphorkonzentrationen das Zellwachstum hemmen (Fuchs, 2007).

2.1.2 Wirtschaftliche Bedeutung

Neben seiner Bedeutung für den Stoffwechsel und damit für Landwirtschaft und Viehzucht, dient Phosphor verschiedenen Branchen als Rohstoff. Zu nennen sind hier zuvorderst die Lebensmittel- und die Detergenzien- beziehungsweise Waschmittelindustrie. Phosphor spielt aber auch in der Metallveredelung, bei der Produktion von Flamm- und Korrosionsschutzmitteln und in der Nuklearmedizin eine Rolle. Da die Bundesrepublik über keinerlei abbaubare, natürliche Phosphatlagerstätten verfügt, werden jährlich rund 536.000 Mg Phosphor (P), meist in Form von Phosphat, importiert. Die Verteilung dieser Menge auf die einzelnen Anwendungsbereiche ist in Abbildung 2-1 dargestellt. Die Hauptabnehmer importierten Phosphors sind Land- und Viehwirtschaft sowie die Nahrungsmittelindustrie. Hierbei berücksichtigt die zu Grunde liegende Bilanz nicht nur Rohphosphat, sondern auch Phosphor, der in Form von Produkten wie Agrarprodukten oder Viehfutter in die Bundesrepublik gelangt. Über die dargestellten Mengen hinaus treten innerhalb des Bilanzraums nennenswerte Stoffströme auf. So erhält beispielsweise die Landwirtschaft etwa 420.000 Mg P/a aus Viehwirtschaft, Biogasproduktion, Abfallwirtschaft und Abwasserreinigung. Im gleichen Zeitraum werden etwa 260.000 Mg P/a durch Anreicherung im Boden, Deponierung, menschlichen Verbrauch und die Produktion langlebiger Güter fixiert. Rund 235.000 Mg P/a werden durch den Export phosphorhaltiger Produkte dem Bilanzraum wieder entzogen, weitere 33.000 Mg P/a werden an die Hydrosphäre abgegeben - vgl. Gethke-Albinus (2012).

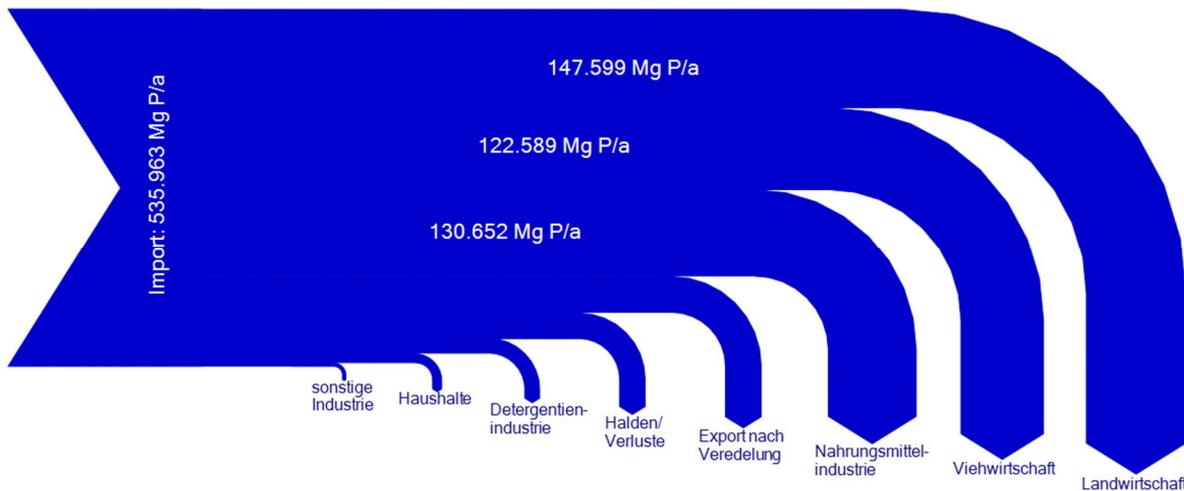


Abbildung 2-1: Verteilung des nach Deutschland importierten Phosphors, nach Daten von Gethke-Albinus (2012)

2.1.3 Gewinnung

Die in Abbildung 2-1 genannten 536.000 Mg importierten Phosphors pro Jahr gelangen lediglich zum Teil als Rohmaterial nach Deutschland. Bei etwa 51.000 Mg/a handelt es sich um reinen Phosphor, bei 154.000 Mg P/a um phosphorhaltige Rohstoffe (u.a. Diphosphor-pentaoxid, Phosphorsäure, Polyphosphorsäuren). Bei den restlichen 331.000 Mg P/a handelt es sich um Phosphor, der in importierten Produkten land- und viehwirtschaftlichen oder industriellen Ursprungs enthalten ist. Hierunter fallen unter anderem Nahrungs- und Futtermittel aber auch Mineraldünger, mit deren Produktion jedoch meist ein Verbrauch von Rohphosphaten einhergeht (Gethke-Albinus, 2012).

Diese Rohphosphate stammen aus natürlichen Lagerstätten. Hierbei ist zwischen drei Ursprungsformen zu unterscheiden. Die qualitativ hochwertigsten Rohstoffe stammen aus Guanolagerstätten. Diese haben infolge weitgehender Ausschöpfung der bekannten Vorkommen lediglich noch marginale Bedeutung. Die häufigste Erscheinungsform stellen marinsedimentäre Phosphorite, gefolgt von vulkanischen Apatiten. Hierbei weisen erstere deutlich höhere Phosphat- aber auch Schwermetallgehalte auf (Killiches, 2013).

In Abbildung 2-2 ist die Entwicklung der Phosphatreserven gemäß Daten der U.S.G.S. Commodity Summaries aus den Jahren 2005-2015 dargestellt (U.S.G.S., 2005-2015). Diese Berichte werden von der U.S. Geological Survey, einer wissenschaftlichen Behörde im Geschäftsbereich des U.S. Innenministeriums, jährlich publiziert. Hierbei werden für eine Vielzahl mineralischer Rohstoffe Informationen unter anderem zu weltweiter Förderung und Verbrauch zusammengetragen. Diese Daten dienen einer Vielzahl von Institutionen, wie beispielsweise der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, als Basis für eigene Studien. Die Angaben zu Reserven beziehen sich dabei auf die Gesamtzahl seitens der U.S.G.S. bekannten und vermuteten Ressourcen, die aufgrund ihres Umfangs und ihrer Qualität nach derzeitigem Stand der Technik wirtschaftlich nutzbar sind. Insgesamt belaufen sich diese Reserven nach U.S.G.S. auf knapp 70 Milliarden Tonnen Phosphatgestein. Der mittlere Phosphorgehalt im weltweit geförderten Phosphatgestein lag in den letzten Jahren bei rund 13% (U.S.G.S. 2013).

Wie in Abbildung 2-2 zu erkennen ist, war die Entwicklung der durch die U.S.G.S. bezifferten Reserven in den Jahren 2005 bis 2010 weitestgehend konstant, mit leicht abnehmender Tendenz ab 2008. Im Jahr 2011 ist jedoch ein deutlicher Sprung besonders bei den marokkanischen Reserven zu verzeichnen. Dies geht nach Angaben der U.S.G.S. auf eine Neubewertung der bekannten Lagerstätten auf Basis von Auskünften lokaler Produzenten und eines Berichts des *International Fertilizer Development Center* zurück. Diese Entwicklung

zieht ebenfalls einen deutlichen Sprung bei der statischen Reichweite der Phosphatreserven mit sich, die sich im Jahr 2011 beinahe vervierfacht (Abbildung 2-4). Die nach derzeitigem Stand technisch und wirtschaftlich abbaubaren Ressourcen wären demnach bei gleichbleibender globaler Fördermenge in etwa 300 Jahren erschöpft.

Neben diesen Reserven, existieren weitere Ressourcen, deren Abbau nach gegenwärtiger Praxis entweder nicht wirtschaftlich oder gar nicht möglich wäre. Wobei die Commodity Summaries seit 2010 nicht mehr einen gesonderten Wert für die Gesamtmenge technisch abbaubarer Ressourcen (Reserve Base) ausweisen. Die Menge der Ressourcen wird insgesamt mit 300 Milliarden Tonnen Phosphatgestein angegeben. Diese Angabe schließt „große Vorkommen“ an Festlandsockeln und in Tiefseebergen innerhalb des Atlantischen und des Pazifischen Ozeans. Inwieweit diese zusätzlichen Ressourcen technisch verfügbar sind geht aus den Daten nicht hervor.

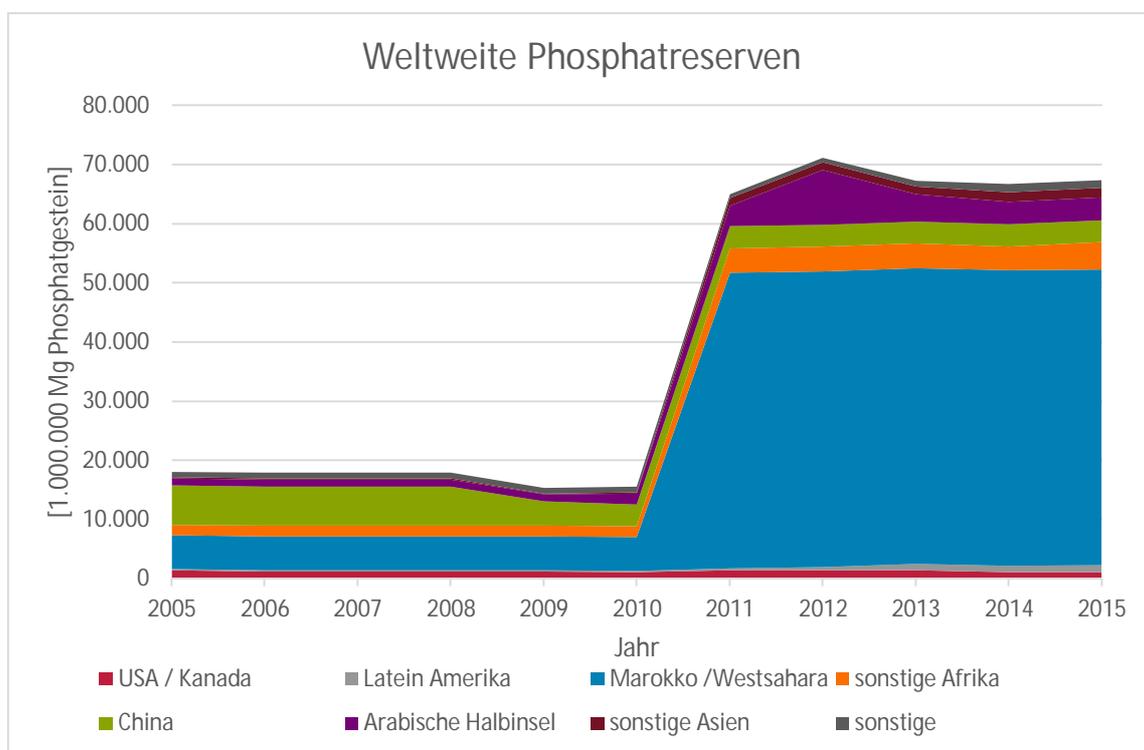


Abbildung 2-2: Weltweite Phosphatreserven, nach U.S. Geological Survey Commodity Summaries (2005 bis 2015)

Bemerkenswert ist, dass trotz des deutlichen Anstieges der Reserven, die Förderung von Phosphatgestein in Marokko während der Jahre nach 2010 stagnierte beziehungsweise zuletzt eher zurückging. Nach dem U.S.G.S 2011 Mineral Yearbook sind die Produzenten im Land bemüht, die Produktionskapazitäten von 30 auf 50 Mt/a in 2018 zu steigern (Jasinski, 2013). In den vorliegenden Daten sind bislang jedoch noch keine Auswirkungen dieser Strategie zu erkennen.

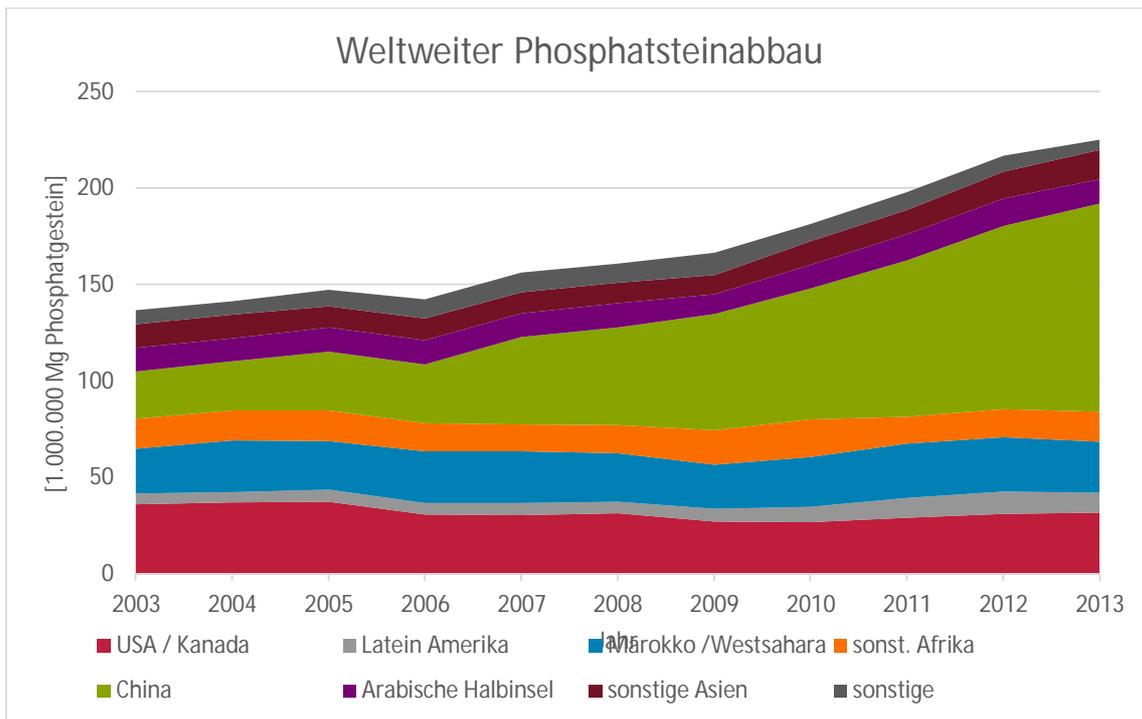


Abbildung 2-3: Entwicklung des Phosphatsteinabbaus, nach U.S.G.S. Commodity Summaries (2005 bis 2015)

Mit Blick auf die Entwicklung der jährlichen Fördermengen (Abbildung 2-3 und Tabelle 2-1) fällt weiterhin auf, dass der Anstieg der Gesamtproduktion vor allem auf die gestiegene Fördermenge in China zurückzuführen ist. Hier zeigt sich ein strategisches Problem in Bezug auf die Ressource Phosphat. Zwar sind China und USA die beiden Hauptförderländer, gleichzeitig verbrauchen sie aber auch gemeinsam mit Indien und Brasilien etwa 70% der verfügbaren Phosphatdüngemittel (Killiches, 2013, S. 12). Gemeinsam fördern diese Länder 65% des Phosphatgesteins (U.S.G.S., 2005-2015). Zusätzliche Brisanz erfährt diese Tatsache angesichts der statischen Reichweiten der Ressourcen dieser Länder, wie sie in Tabelle 2-1 zu ersehen ist.

Tabelle 2-1: Fördermenge, Reserven und Reichweite des Phosphatgesteins bei den wichtigsten Verbrauchern. Stand 2015 (U.S.G.S., 2005 bis 2005)

Land	Fördermenge Phosphatgestein [1000 Mg/a]	Reserven [1000 Mg]	Statische Reichweite [a]
China	108.000	3.700.000	34,3
USA	31.200	1.100.000	35,3
Brasilien	6.000	270.000	45,0
Indien	1.270	35.000	27,6

Wichtigste Quelle für Phosphatgestein werden künftig die Reserven sein, welche sich derzeit unter marokkanischer Hoheit befinden. Diese stellen aktuell etwa 76% der weltweiten Reserven, jedoch lediglich 12% der weltweiten Phosphatgesteinsförderung. Somit ist der globale Phosphatmarkt mittelfristig auf einen umfassenden Ausbau der marokkanischen Förderkapazität angewiesen - In einer Region, die in den vergangenen Jahrzehnten mehrfach Schauplatz von Unabhängigkeitskämpfen war und deren aktueller Status völkerrechtlich umstritten ist (WSRW, 2015).

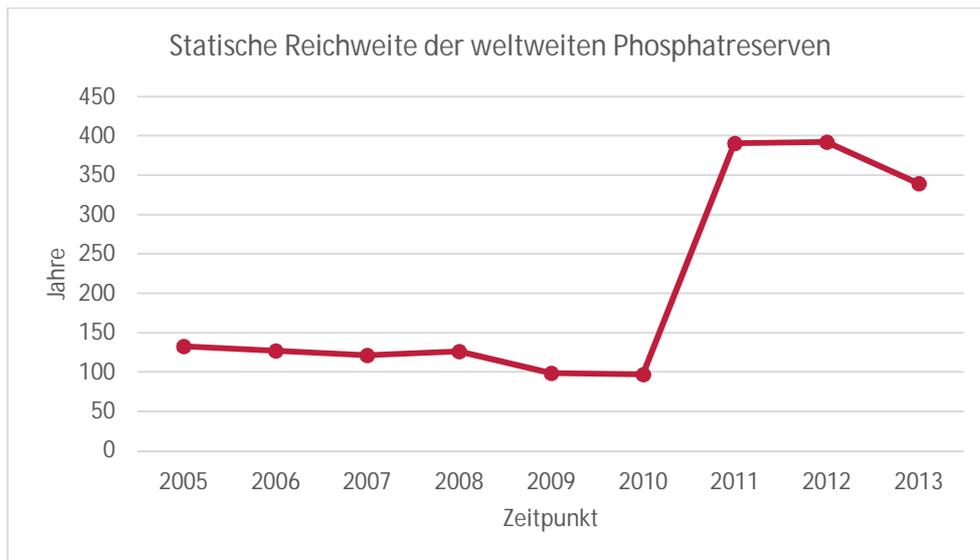


Abbildung 2-4: Entwicklung der statischen Reichweite der weltweiten Phosphatsteinreserven, nach U.S.G.S. Commodity Summaries (2005 bis 2015)

Neben dem Umfang der weltweiten Reserven ist auch ein kritischer Blick auf deren Qualität zu werfen. Während die hochreinen Guanolagerstätten mittlerweile nahezu erschöpft sind, entfallen etwa 90% der globalen Reserven auf marin-sedimentär gebildete Lagerstätten etwa 10% sind magmatischen Ursprungs. Zwar weisen die marin-sedimentär gebildeten Lagerstätten in der Regel die höheren Phosphatgehalte auf, sind jedoch auch stärker mit Schadstoffen wie zum Beispiel Uran und Cadmium belastet. Die unterschiedlichen Lagerstätten werden dabei nicht vollständig gleichmäßig ausgebeutet. So werden die sedimentären Lagerstätten derzeit mit 85% der weltweiten Förderung im Vergleich leicht unterproportional ausgebeutet (Bildliches 2013, S.9 – 10). Zwar zeigen die weitreichendsten Lagerstätten magmatischen Ursprungs in Russland und Südafrika statische Laufzeiten über das Jahr 2100 im Falle Südafrikas 2600 hinaus auf (eigene Berechnungen nach U.S.G.S.) Allerdings ist dies in großem Maße auf Handelshemmnisse und logistische Schwierigkeiten zurückzuführen (Reuvers, 2008), weshalb in Zukunft mit einer erhöhten Ausbeutung dieser Lagerstätten zu rechnen ist.

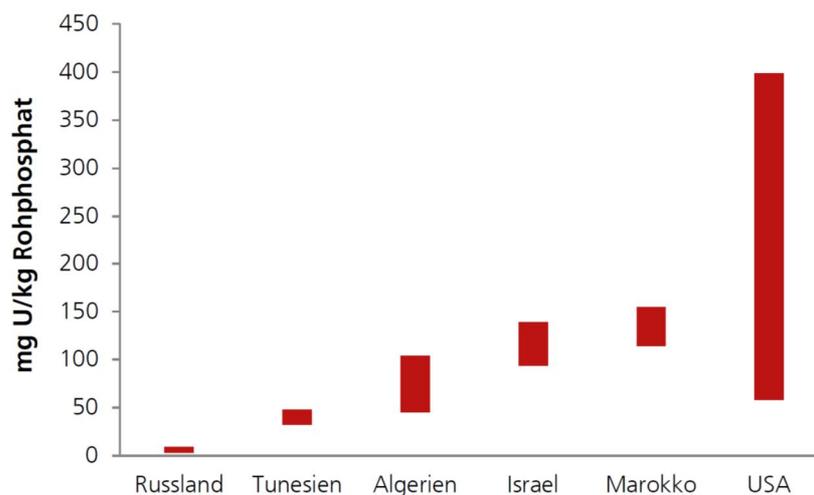


Abbildung 2-5: Urangehalt in ausgewählten Rohphosphaten (Dimaczek et al. 2012)

Derzeit gibt es in Deutschland keine Beschränkung für den düngemittelbezogenen Uraneintrag in Ackerböden, zumal die Nutzpflanzen lediglich einen sehr geringen Anteil des Urans aufnehmen. Auch ist die resultierende Strahlenbelastung vernachlässigbar. Da infolge der

fortschreitenden Anreicherung im Boden jedoch mittlerweile Einträge in das Grundwasser nachweisbar sind, wird angesichts der humantoxischen Eigenschaften des Urans verschiedentlich eine Beschränkung des Eintrages über Düngemittel gefordert (Dimaczek et al. 2012).

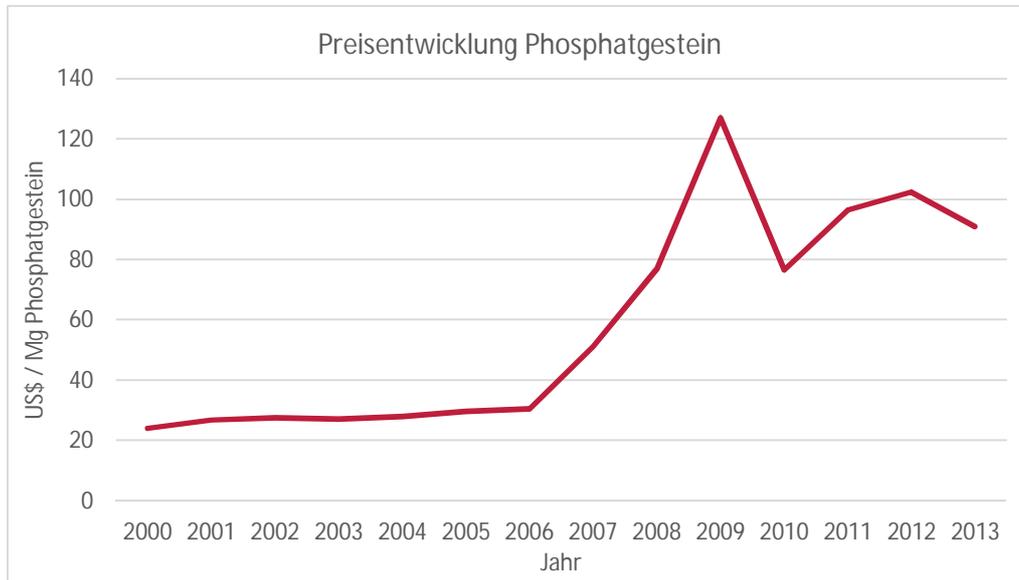


Abbildung 2-6: Preisentwicklung Rohphosphat frei ab Bergwerk, nach U.S.G.S. Commodity Summaries 2005 bis 2015

Ein Blick auf die Preisentwicklung (Abbildung 2-6) von Phosphatgestein während der letzten Jahre zeigt die Sensibilität des Marktes. In den drei Jahren von 2006 bis 2009 stieg der Preis um mehr als 400%. In 2013 lag er noch immer knapp 200% über dem Wert von 2006.

2.2 Anthropogene Phosphorquellen

Neben geogenen Lagerstätten, die durch geologische Prozesse wie Sedimentation und Vulkanismus über die Dauer von Erdzeitaltern hinweg entstehen und durch herkömmliche Abbaumethoden erschlossen werden können, kennt die moderne Ressourcenwirtschaft die anthropogenen Ressourcen. Hiermit sind im weitesten Sinne Konzentrationen von Wertstoffen gemeint, die durch direkten oder indirekten menschlichen Umgang mit dem jeweiligen Material entstehen. Im Falle des Phosphors sind dies unter anderem Halden nach Abbau natürlicher Ressourcen, phosphorreiche Industrieprodukte, Anreicherung im Ackerboden durch Düngung, land- und viehwirtschaftliche Erzeugnisse, organische Reststoffe in (Bio-)Abfall- und Abwasserbehandlung aber auch langlebige Industrieprodukte und Deponien. Derartige Ressourcen (Stocks) zu erschließen ist das Ziel des Urban Mining. Hierbei werden neben Stoffströmen zur Verwertung und Entsorgung auch die aktuell in Gebrauch befindlichen Massen betrachtet, und folglich erst zukünftig zur Wiederverwertung zur Verfügung stehen. Ein nachhaltiges Urban Mining bedarf eines konsequenten Wiege-zu-Wiege-Ansatzes, der die Rückgewinnung verwendeter Rohstoffe zum Ende des Lebenszyklus bereits bei Produktdesign und Herstellung berücksichtigt. Im Bereich der Phosphorwirtschaft kommen vor allem klassische Instrumente der Entsorgungswirtschaft zum Einsatz. Sei es die bodenbezogene Verwertung von Klärschlamm und Reststoffen aus der Viehwirtschaft oder die Kompostierung organischer Abfälle aus der Getrenntsammlung. Phosphor in Reststoffen, die nicht auf einem dieser oder ähnlichen Wege erfasst werden, geht dem Stoffkreislauf meist langfristig verloren.

2.2.1 Verwertung fester organischer Abfälle und Kompostierung

Die Sammlung und Kompostierung organischer Reststoffe sowie die anschließende Verwendung als organischer Dünger und Bodenverbesserer gehört wohl zu den ältesten Beispielen für die Nutzung anthropogener Ressourcen.

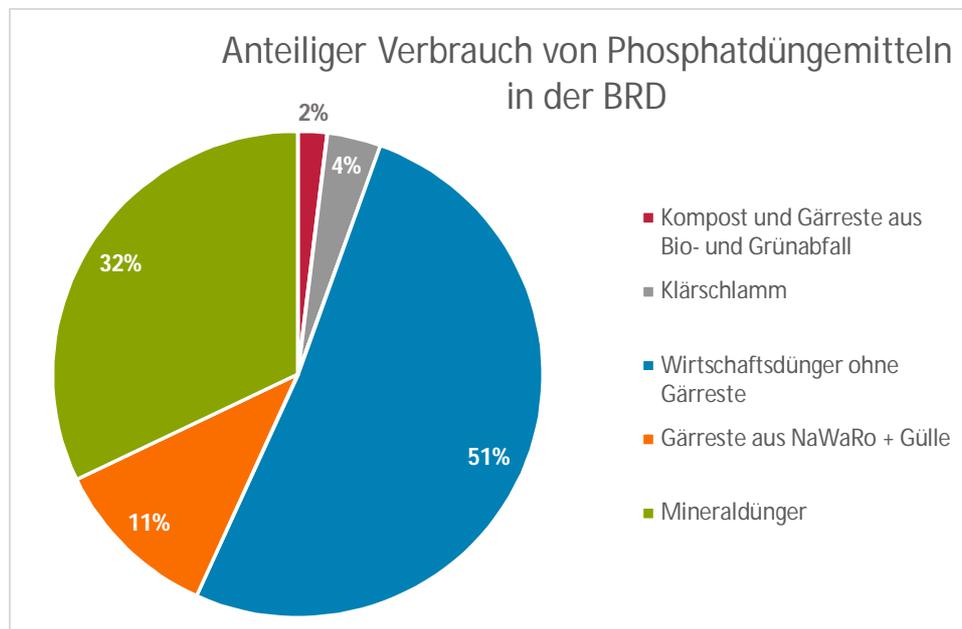


Abbildung 2-7: Anteil verschiedener Düngemitteltypen an der Phosphatdüngung in der Bundesrepublik, nach Daten von Luyten-Naujoks (2013)

Seit den 1980er Jahren hat sich in der Bundesrepublik eine Kompostwirtschaft entwickelt. Diese hat das Ziel, durch getrennte Sammlung organischer Siedlungsabfälle und deren biologischer Behandlung und anschließender Verwertung, die enthaltenen Nährstoffe der Landwirtschaft wieder zuzuführen. Mittlerweile werden in Deutschland aus rund 9,8 Millionen Mg getrennt erfasster Bio- und Grünabfälle (DESTATIS, 2016) 3,5 Millionen Mg Kompost und 7,5 Millionen Mg Gärprodukte erzeugt (Luyten-Naujoks, 2013). Mit diesen gelangen insgesamt etwa 8.800 Mg Phosphor zurück in die Landwirtschaft (Luyten-Naujoks, 2013). Im Restabfall sind auch nach Einführung der Getrenntsammlung von Bioabfällen noch große Mengen organischer Substanz enthalten. Bei weitgehender Erfassung dieser Potenziale (70% Erfassungsquote) wäre es laut Fricke et al. (2013) möglich, 2,39 Millionen Mg organischer Abfälle jährlich zusätzlich zu akquirieren. Diese enthielten schätzungsweise rund 2.150 Mg Phosphor. Der potenzielle Beitrag organischer Düngemittel aus der Abfallwirtschaft liegt somit in einem Bereich zwischen 1,9% (aktueller Stand) und 2,3% der Phosphatdüngung in Deutschland. Wie Abbildung 2-7 zeigt, stammt die weitaus größte Menge der Phosphoreinträge in die Landwirtschaft aus sogenannten Wirtschaftsdüngern der Viehwirtschaft.

2.2.2 Klärschlamm Entsorgung

Wie in Abbildung 2-8 zu sehen ist, wurden 2013 in der Bundesrepublik etwa 38% des direkt entsorgten Klärschlammes im Rahmen von Landwirtschaft und Landschaftsbau stofflich verwertet. In Nordrhein-Westfalen entfielen 2014 bei rückläufiger Tendenz noch rund 20% auf diese Entsorgungswege (Statistisches Bundesamt, 2015). Die Klärschlammverwertung in der Landwirtschaft deckt dabei etwa ein Zehntel des jährlichen landwirtschaftlichen Phosphorbedarfs in Deutschland (Gethke-Albinus, 2012). Gemäß des Referentenentwurfs zur Novellierung der Klärschlammverordnung (BMUB, 2015) soll die bodenbezogene Klärschlammverwertung jedoch zum 1. Januar 2025 weitestgehend beendet und eine Verpflichtung zur Phosphorrückgewinnung eingeführt werden. Der Entwurf trägt damit dem Koalitionsvertrag

zur 18. Legislaturperiode Rechnung, in dem die Beendigung der „Klärschlammverwertung zu Düngezwecken“ vereinbart wurde (Bergs, 2014).

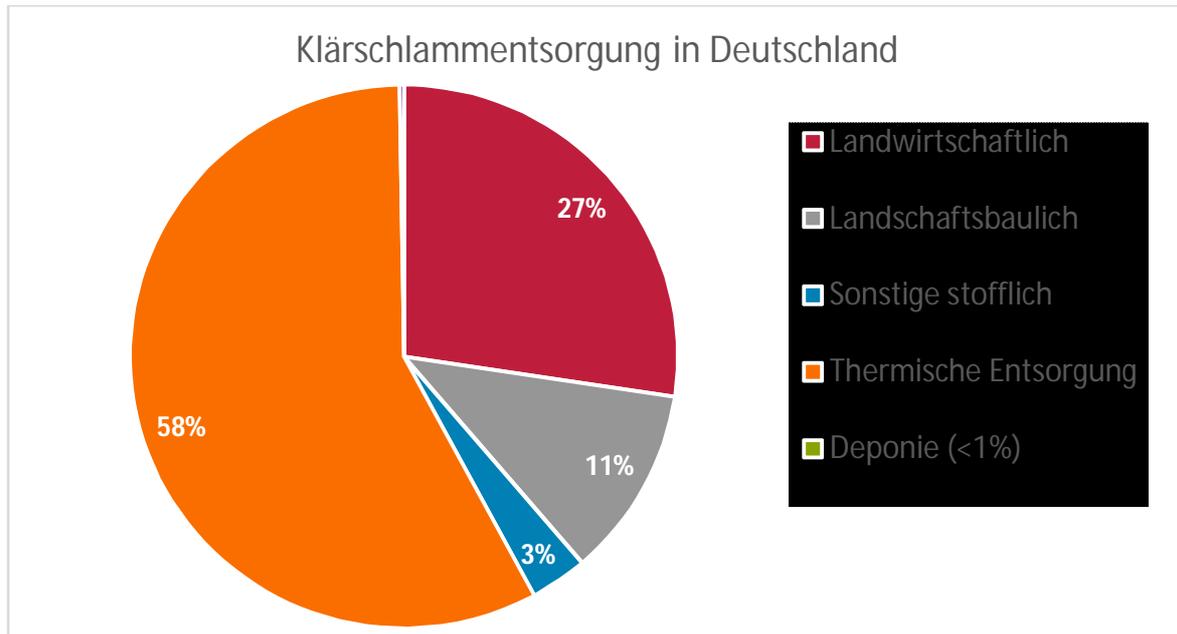


Abbildung 2-8: Wege der Klärschlamm Entsorgung in Deutschland - Stand 2013, nach Daten des Statistischen Bundesamtes (2015)

Grundsätzlich wäre diese Regelung geeignet, bislang ungenutzte Phosphorpotenziale aus der Abwasserbehandlung zu erschließen. Derzeit finden sich etwa 72.000 Mg P/a im Zulauf deutscher Kläranlagen. Gemäß einem Szenario von Montag et al. 2014 wäre im Falle eines Ausbaus der Klärschlammmonverbrennung auf 85% die Rückgewinnung von 45.000 Mg P/a aus den entstehenden Aschen realistisch. Bei nass-chemischer Behandlung der verbleibenden Klärschlammengen könnten weitere 5.000 Mg P/a erschlossen werden. Durch die Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm wäre es damit möglich, in Bezug auf Phosphat etwa ein Drittel des jährlichen Mineraldüngerbedarfs in Deutschland zu substituieren.

Ein erheblicher Teil der jährlichen Phosphorfracht im Klärschlamm wurde in der Vergangenheit in Deponien eingelagert. Franke et al. (2015) beziffern die Masse des in den Jahren 1980 bis 2009 bundesweit in Deponien über Klärschlamm und Klärschlammaschen eingetragenen Phosphors auf 350.000 Mg P. Dabei variierte der jährliche Eintrag in Deponien aufgrund dreier Faktoren. Zum einen verringerte sich die Phosphorfracht im Zulauf der Kläranlagen. Dies ist vor allem durch den Verzicht auf Phosphat in Detergenzien zu erklären. Die einwohnerspezifische Fracht aus menschlichen Ausscheidungen und Nahrungsmittelresten ist weitestgehend konstant (siehe auch Abbildung 2-9).

Des Weiteren spielen Änderungen bei der Abwasserreinigung eine wesentliche Rolle. Allen voran die seit 1990 verpflichtende Phosphorelimination hat hierbei einen großen Einfluss. Während Klärschlamm ohne Phosphatfällung oder biologische Phosphorelimination (Bio-P) einen Gehalt von 0,9% P in der Trockenmasse aufweist, enthält der Faulschlamm moderner Kläranlagen bis zu 3,1% P in der Trockenmasse (Franke et al. 2015).

Ein entscheidender Faktor für die mit der Deponierung von Klärschlamm verbundene Phosphorfracht ist die Art der Klärschlamm Entsorgung. Die Deponierung des Klärschlammes stellte in den 1970er und 1980er Jahren den Regelfall dar. 1993 wurde in der *Technischen Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen* (TASi) das Verbot zur Deponierung unbehandelter organischer Abfälle ab dem 1. Juni 2005 festge-

legt. In der Folge nahm die Deponierung von Klärschlamm stark ab. Die entsprechenden Mengen gingen zunächst vornehmlich in die bodenbezogene Klärschlammverwertung. Mit zunehmenden Ausbau der thermischen Behandlung gelangt vor allem seit Mitte der 2000er Jahre vermehrt Phosphor über Klärschlammaschen in Deponien. Diese Entwicklung ist in Abbildung 2-11 und Abbildung 2-12 dargestellt. Insgesamt wird das Phosphorinventar in deutschen Deponien aus Klärschlamm auf 289.000 Mg P, aus Klärschlammaschen auf 58.000 Mg P geschätzt (Franke et al. 2011).

Die obige Schätzung umfasst sämtliche seit 1980 abgelagerten Klärschlämme und Klärschlammaschen. Es fehlt eine Übersicht über die Art der Ablagerung. Insbesondere der besonders förderungswürdig erscheinende Anteil in Monodeponien bleibt unbekannt. Der Zeitraum vor 1980 wird von Franke et al. (2015) aufgrund der fehlenden Phosphorelimination nicht betrachtet. Basierend auf Angaben von Brammer (1997) lassen sich die Einträge von Klärschlamm in geordnete Deponien zu 13 Millionen Mg TM in den Jahren 1972 bis 1979 abschätzen. Bei einem angenommenen mittleren Gehalt von 0,9% P ohne gezielte Phosphorelimination (Franke et al. 2015) ergibt sich ein zusätzliches Potenzial von 117.000 Mg P für diesen Zeitraum. Insgesamt ergibt sich bundesweit ein Phosphorpotenzial von gut 460.000 Mg P aus Klärschlämmen und Klärschlammaschen in Deponien. Diese Menge würde ausreichen um das Phosphat aus Mineraldüngern in der Bundesrepublik für 3 bis 4 Jahre zu substituieren.

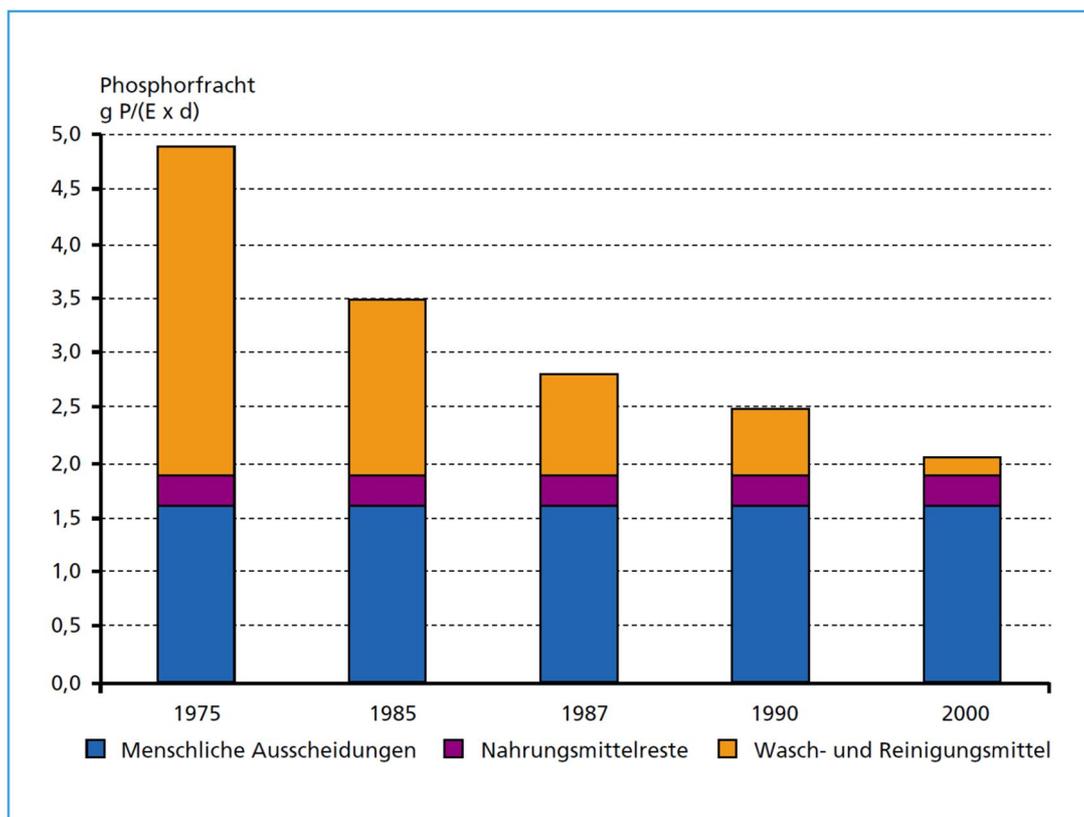


Abbildung 2-9: Einwohnerspezifische Phosphorfracht in Deutschland (Franke et al. 2015)

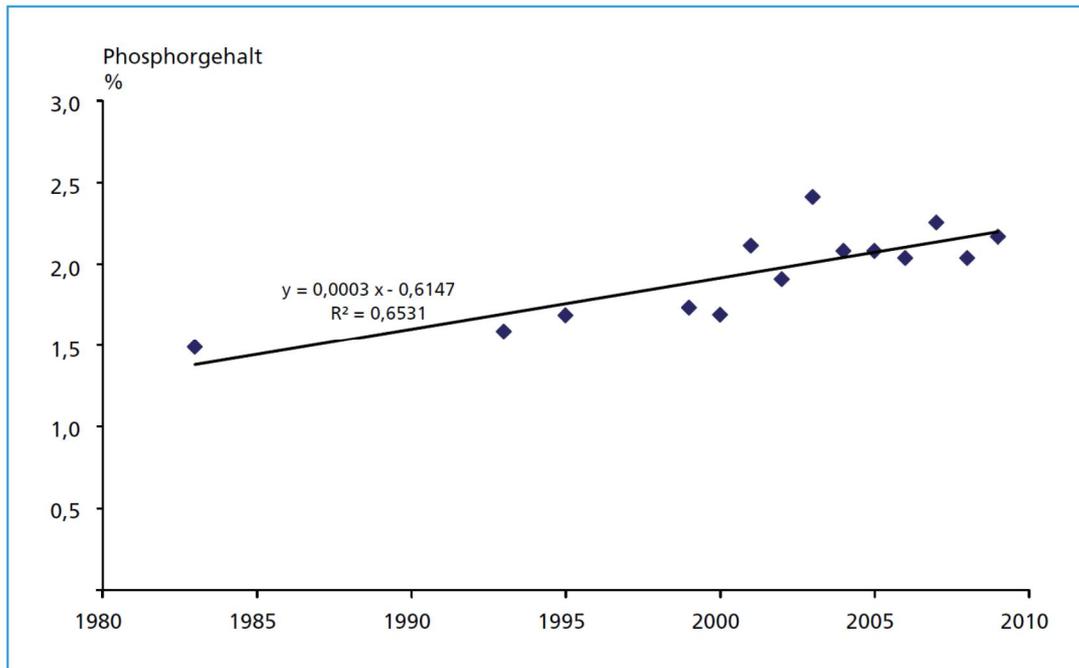


Abbildung 2-10: Phosphorgehalt im Klärschlamm (Franke et al. 2015)

Für die Zeit vor 1972 ist eine Abschätzung der abgelagerten Mengen nicht möglich. Erst mit dem damaligen Inkrafttreten des Abfallbeseitigungsgesetzes wurden die rechtlichen Rahmenbedingungen für eine behördliche Reglementierung und Kontrolle der Verbringung von Abfällen auf Deponien geschaffen (Brammer, 1997).

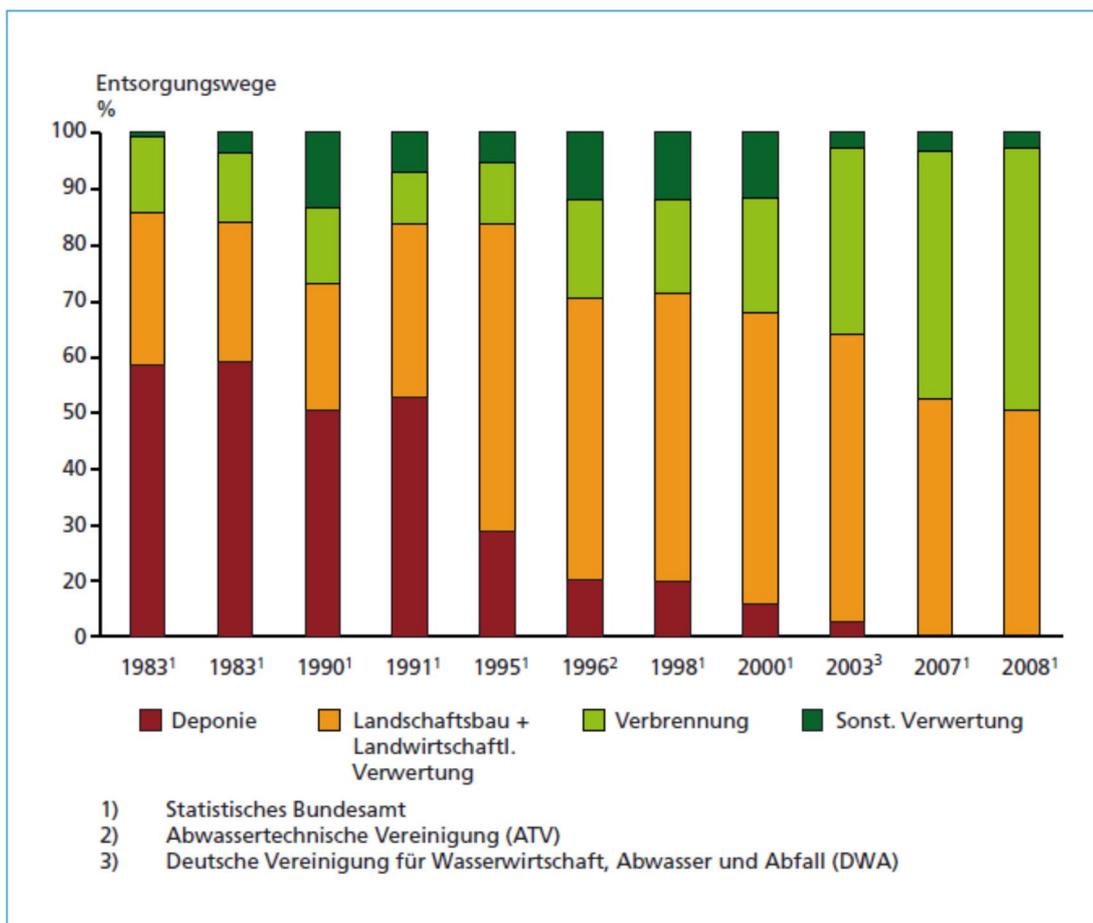


Abbildung 2-11: Verteilung der Klärschlamm Entsorgung in Deutschland (Franke et al. 2011)

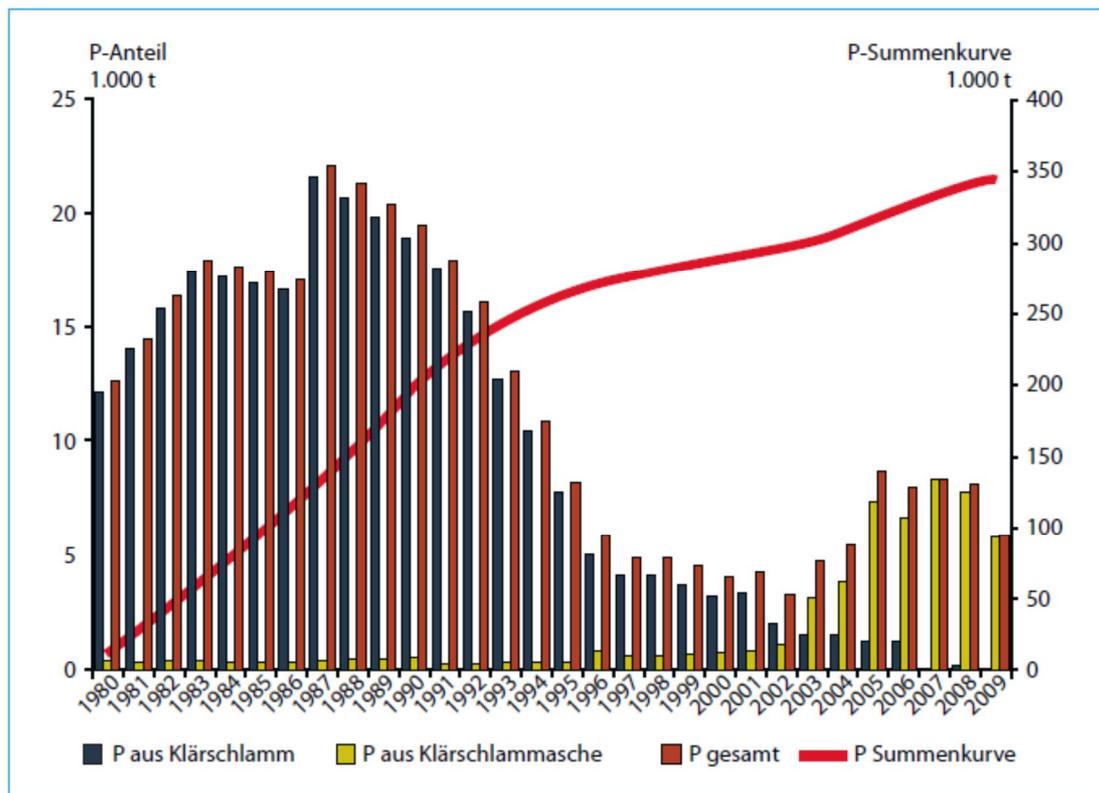


Abbildung 2-12: Abschätzung der Phosphorfracht aus Klärschlamm und Klärschlammaschen in Deponien (Franke et al. 2011)

2.2.3 Phosphorpotenzial Siedlungsabfalldeponien in Deutschland

Über den Klärschlamm hinaus gelangten in der Vergangenheit weitere organische und damit phosphorhaltige Abfälle auf Deponien.

Tabelle 2-2 gibt einen Überblick über das jährliche Aufkommen der wichtigsten organischen Abfallströme in der Bundesrepublik. Hieraus ergibt sich ein mittlerer Phosphorgehalt von 5,5 g P/kg TS oder 0,55% P. Mit diesem Wert lässt sich das maximale Phosphorpotenzial der Deponien in der Bundesrepublik abschätzen. Da Tier-, Fleisch- und Knochenmehl sowie Tierfette in der Regel einer Verwertung zugeführt wurden, ist es zweckdienlich, diese bei der Potenzialabschätzung außenvorzulassen. Ohne diese Materialien und die bereits im vorherigen Abschnitt behandelten Klärschlämme und Klärschlammaschen ergibt sich der mittlere Phosphorgehalt zu 1,5 g P/kg TS beziehungsweise 0,15% P.

Je nach Gebietsstruktur und Ausbaugrad der getrennten Bioabfallsammlung weist Restabfall, einen Anteil nativ organischer Abfälle zwischen 30 und 40% auf, mit einem Trockensubstanzgehalt der nativ organischen Abfälle von etwa 35 bis 40% bei Anlieferung. Basierend auf diesen Annahmen sowie den zuvor ermittelten Phosphorgehalten, ergibt sich hinsichtlich des Phosphorinventars auf deutschen Deponien eine Spanne von 192.150 bis 1.073.600 Mg P (siehe Tabelle 2-3). Verluste durch Sickerwasseraustrag bleiben bei dieser vorläufigen Schätzung unberücksichtigt. Zu klären bleibt die Frage, ob und in welchem Umfang die bei der Ablagerung oft mit weiteren Abfällen vermischten Stoffe, in Qualität und Phosphorkonzentration für eine ökonomisch wie ökologisch sinnvolle Rückgewinnung in Frage kommen.

Tabelle 2-2: *Jährliche Abfallmengen und Phosphorpotenzial in Deutschland (Fricke et al. 2003; Knappe et al. 2007; DESTATIS, 2016)*

Abfallart	Abfallmenge [Mg FS]	TS [%]	Abfallmenge [Mg TS]	P-Konz. [% TS]	Menge P [Mg]	Menge P₂O₅ [Mg]
Bioabfall	4.602.900	40	1.841.160	0,43	7.917	18.138
Grünabfall	5.228.600	40	2.091.440	0,38	7.947	18.208
Holz	14.100.000	70	9.870.000	0,08	7.896	18.090
Klärschlamm	10.800.000	25	2.700.000	2,1	56.700	129.900
Speiseabfälle	358.000	11,9	42.602	0,55	234	537
Tiermehl	407.151	95,4	388.422	3,1	12.041	27.586
Fleisch- und Knochenmehl	198.276	95,4	189.155	12	22.699	52.003
Tierfette	284.181	99,8	283.613	0,19	539	1.235
Schlachtabfälle	400.000	14,7	58.800	0,59	347	795
Papier/Pappe	5.809.000	75	4.356.750	0,1	4.357	9.981
Gesamt	42.188.108	52	21.821.942	0,55	120.677	276.471

Tabelle 2-3: *Abschätzung des Phosphorinventars von Siedlungsabfalldeponien in der Bundesrepublik aus den Jahren 1975 bis 2005 sowie zugrunde liegende Annahmen*

Deponierte Abfälle (ohne Bauabfälle) [Mg]	Organik, nativ [%FS]	TS, frisch [%FS]	P-Gehalt [%TS]	Phosphorpotenzial [Mg P]
1.220.000.000 ¹⁾	30 - 40	35 - 40	0,15	192.150 - 292.800
			0,55	704.550 - 1.073.600

¹⁾nach Mocker et al. (2009)

2.3 Phosphorpotenzial anthropogener Lagerstätten in Nordrhein-Westfalen

Um das Potenzial der Phosphorrückgewinnung aus Deponien im Hinblick auf die künftige Phosphatstrategie des Landes abschätzen zu können, wurden im Rahmen der vorliegenden Studie Untersuchungen zum Phosphorinventar auf nordrhein-westfälischen Deponien durchgeführt. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt.

2.3.1 Untersuchungsrahmen

In Anbetracht der im Vergleich mit anderen Reststoffen hohen Phosphorgehalte lag das Augenmerk auf den Abfallströmen aus der Beseitigung tierischer Nebenprodukte und aus der Abwasserbehandlung. Hierzu wurde die Datenbank ERIKA des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) ebenso ausgewertet, wie veröffentlichte Abfallwirtschaftskonzepte von Wasserverbänden. Ergänzend wurden persönliche Auskünfte bei Verbänden und Behörden eingeholt.

2.3.2 Ergebnisse

Beseitigung tierischer Nebenprodukte

Die Verordnung (EG) Nr. 1069/2009 des Europäischen Parlamentes definiert in den Artikeln 7-10 drei Kategorien nicht zum Verzehr geeigneter tierischer Nebenprodukte und regelt nachfolgend den Umgang mit den betroffenen Materialien. Hierbei erfolgt die Kategorisierung anhand der hygienischen Bedenklichkeit der Materialien, wobei Kategorie 1 die höchste Risikostufe darstellt (EU, 2007). Die Durchführung der Verordnung insbesondere der Materialien der Kategorien 1 und 2 in Deutschland erfolgt durch das Tierische Nebenprodukte-

Beseitigungsgesetz (TierNebG). Aus den Materialien dieser Kategorien werden üblicherweise Tiermehl und -fett hergestellt. Tiermehl aus Kategorie-1-Material muss dabei thermisch entsorgt beziehungsweise verwertet werden. Bei dem entsprechenden Tierfett kommt neben der direkten thermischen Verwertung auch eine Konversion zu Biodiesel in Betracht. Material der Kategorie 2 kann zu Dünge Zwecken oder in der Fettindustrie genutzt werden, nicht jedoch für Kosmetika oder in der Pharmazie. Kategorie-3-Materialien darf als Substrat in Vergärungs- und Kompostieranlagen eingesetzt werden (Murschall, 2015).

Die tierischen Nebenprodukte zur Beseitigung aus Nordrhein-Westfalen werden in insgesamt vier Tierkörperbeseitigungsanlagen verarbeitet, wobei sich eine dieser Anlagen außerhalb des Bundeslandes befindet. Derzeit werden etwa 75.000 Mg aus NRW angenommen, wovon rund 64.000 Mg auf die Kategorien 1 und 2 entfallen. Jährlich werden etwa 21.500 Mg Tiermehl aus Kategorie-1 erzeugt, die aus Nordrhein-Westfalen stammen. Das Tiermehl wird in zugelassenen Verbrennungsanlagen wie beispielsweise Kraft- und Zementwerken verbrannt. Fette wurden ebenfalls verbrannt oder zu Biodiesel verarbeitet. Zu Verbleib und Qualität der entstandenen Aschen finden sich wenige Angaben. Auch in Bezug auf Materialien die vor der Verbrennungspflicht anfielen, gibt es keine Hinweise auf Umfang und Qualität etwaiger Einlagerungen von Tiermehlen oder -fetten in Siedlungsabfall- oder Monodeponien. Es ist daher nicht von relevanten Mengen Phosphors aus tierischen Nebenprodukten in anthropogenen Lagerstätten auszugehen, vielmehr wurde es in der Vergangenheit dem Kreislauf entweder in Form von Tierfutter oder Düngemitteln bereits wieder zugeführt oder aber durch anderweitige Verwendung, etwa in Zementwerken, langfristig entzogen.

Abwasserreinigung

In der Abwasserreinigung fällt Klärschlamm als Abfallstrom an. Wird dieser anschließend in Monoverbrennungsanlagen verbrannt entsteht als Reststoff Klärschlamm asche. Bei Mitverbrennung in Müllverbrennungsanlagen wird der Ascheanteil des Klärschlamm vollständig in die Matrix der Verbrennungsschlacke integriert. Insbesondere die gezielte Phosphoreliminierung im Zuge der Abwasserreinigung seit den 1980er Jahren führt zu einer verstärkten Anreicherung von Phosphor im Klärschlamm. In Bezug auf Aufkommen und Verbleib von Klärschlamm gibt es in Nordrhein-Westfalen eine breite Datenbasis. Es konnte somit ein umfangreiches Bild zum Klärschlamm inventar in nordrhein-westfälischen Deponien erstellt werden. Problematisch hierbei ist, dass diese Angaben für gewöhnlich verfüllte Volumina wiedergeben, genaue Angaben zu Dichte, Trockensubstanzgehalt oder gar der enthaltenen Phosphorfracht stehen nicht zur Verfügung. Um diese abschätzen zu können, müssen die Lagerstätten entsprechend ihrer Ausführung unterschieden werden:

Altschlammplätze sind Lagerstätten, in denen der Klärschlamm in der Regel ohne weitere Behandlung direkt abgelagert wurde. Durch Sedimentation und Verdunstung entwässert der Schlamm im Laufe der Zeit auf Trockensubstanzgehalte von 10 bis 15%. (Murschall, 2015).

Klärschlammdeponien sind Monodeponien, auf denen Klärschlamm gemäß abfallrechtlicher Genehmigung eingelagert wurde. Um die zur Einlagerung notwendigen physikalischen Eigenschaften zu erhalten wurde das Material oft getrocknet oder mit mineralischen Zuschlägen versehen.

Siedlungsabfalldeponien stellten ebenfalls eine Möglichkeit der Endlagerung von Klärschlamm dar. Um die Standsicherheit des Deponiekörpers zu gewährleisten wurde der Klärschlamm entweder mit dem Siedlungsabfall vermengt oder in sogenannte Klärschlammkassetten eingebaut. Bei der Vermischung mit Siedlungsabfall durfte der Massenanteil des Klärschlamm 20% nicht überschreiten, um die Standsicherheit des Deponiekörpers bei ebener Grundfläche nicht zu gefährden. Bei Deponien in Hanglagen verringerte sich der zulässige Klärschlammanteil weiter. Beim Einbau in Klär-

schlammkassetten wurden Mulden im Deponiekörper geschaffen und anschließend mit Klärschlamm verfüllt. Diese Kassetten wurden nach Einbau des Klärschlammes mit Siedlungsabfall überdeckt. Da Klärschlamm sich im Gegensatz zu Siedlungsabfällen kaum mechanisch verdichten lässt, war bei der Einrichtung der Kassetten auf eine gleichmäßige Verteilung im Deponiekörper zu achten (Spillmann, 1987). Ein gezielter Rückbau der Kassetten erscheint nicht möglich, da die jeweilige genaue Lage in der Regel kaum zu rekonstruieren ist. Weiterhin ist eine nachträgliche Vermischung mit dem umgebenden Siedlungsabfall nicht auszuschließen.

Daten zum Verbleib der Klärschlammmasche werden nicht zentral erfasst. Gemäß telefonischer Auskunft mehrerer Entsorger aus Nordrhein-Westfalen, wurde und wird sie, sofern nicht anderweitig verwertet gemeinsam mit anderen Abfällen deponiert oder als Deponieersatzbaustoff eingesetzt. Eine Monodeponie für Klärschlammmaschen aus der Klärschlammmonoverbrennung, mit Ausnahme des in dieser Studie beschriebenen Standortes, ist für Nordrhein-Westfalen wie auch in der Bundesrepublik insgesamt nicht bekannt. Das vergleichsweise kleine Schüttfeld am Raffelsberg ist mittlerweile infolge von Umbauarbeiten auf der Deponie jedoch ebenfalls nicht mehr als reine Klärschlammmaschenablagerungsfläche erhalten oder zugänglich. Dementsprechend stellen nachfolgende angeführte Betrachtungen zum Thema Klärschlammmasche einen Ausblick für den Umgang mit zukünftigen Lagerstätten dar, die im Zuge der geplanten Novellierung der Klärschlammverordnung möglicherweise errichtet werden. Derzeit erfolgt die thermische Behandlung von Klärschlamm häufig in Form der Mitverbrennung in Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen oder Zementwerken. Eine Vermischung der Klärschlämme mit anderen, phosphorärmeren Abfällen oder Brennstoffen führt zu einer Verschlechterung der Qualität anfallender Reststoffe hinsichtlich der Phosphatrückgewinnung. Der Phosphorgehalt sinkt und die Stör- und Schadstoffbelastung kann zunehmen.

Als rückholbare Klärschlammdeponate kommen daher nur solche in Betracht, die entweder in Monodeponien oder Klärschlammplätzen abgelagert wurden. Bei einer Mischdeponierung mit Siedlungsabfällen, unabhängig von der Art des Einbaus, ist eine gezielte Rückgewinnung der klärschlambürtigen Wertstoffe nicht möglich. Eine Wertstoffrückgewinnung ist hier bestenfalls im Rahmen des Rückbaus aller deponierten Fraktionen technisch umsetzbar.

Im Zuge der Recherche konnten, zusätzlich zur Datenbank ERIKA des LANUV, Daten von acht der neun in Nordrhein-Westfalen ansässigen Wasserverbände eingeholt werden. Hierbei wurde ersichtlich, dass ein Großteil der Verbände die angefallenen Klärschlämme thermisch entsorgt oder gemeinsam mit Siedlungsabfällen abgelagert hat.

Um das Phosphorinventar der identifizierten Lagerstätten abschätzen zu können wurden, basierend auf den im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse und gestützt durch Literaturwerte, die in Tabelle 2-4 aufgeführten Annahmen getroffen.

Tabelle 2-4: Grundlegende Annahmen zur Schätzung des Phosphorinventars von Klärschlammmonodeponien und Altschlammplätzen

Parameter	Einheit	Klärschlamm in Altschlammplätzen	Klärschlamm in Monodeponien
Lagerungsdichte	[Mg/m ³]	1 – 1,2	1,0-2,6
TS	[% FS]	10 – 15 ¹⁾	25 – 50
Phosphorgehalt	[g P/kg TS]	9 – 33 ²⁾	10

¹⁾(Franke et al. 2011 ²⁾ ebd.; eigene Untersuchungen sonst.: eigene Untersuchungen

Insgesamt konnten 3.003.000 m³ verfülltes Volumen in Klärschlammplätzen und Monodeponien identifiziert werden. Hiervon befinden sich Volumina von 330.900 m³ in Räumung oder

stehen zur Räumung an. Die Verteilung des verbleibenden Volumens deponierter Klärschlämme ist in Tabelle 2-5 zusammengestellt.

Tabelle 2-5: Deponievolumen nach Ablagerungsart

Lagerungsart	Volumen [Mio. m ³]	TS [Mio. Mg]	P-Inventar [Mg]
Monodeponien	1,839	0,460 – 2,391	4.600 – 23.910
Altschlammplätze	0,833	0,083 – 0,15	750 – 4.950
Gesamt			5.845 – 28.860

Anhand der in Tabelle 2-4 getroffenen Annahmen ergibt sich ein Phosphorpotenzial von 5.431 Mg P bis 32.579 Mg P. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die maximale Lagerungsdichte von 2,6 Mg/m³ im Falle von Klärschlammmonodeponien ein theoretischer Wert ist, der bei einem Anteil von nahezu 100% mineralischer Konditionierungsmittel im Deponat eintreten würde. In diesem Fall würde der Phosphorgehalt im Deponat jedoch deutlich unter den in der Tabelle genannten Wert absinken. Bei einem realistischen Mittelwert von 1,8 Mg/m³ und einem mittleren TS von 30% bei der Monodeponierung ergibt sich ein Phosphorpotenzial von rund 11.000 bis 15.000 Mg P in Monodeponien und Schlammplätzen in Nordrhein-Westfalen.

2.4 Technologien zur Rückgewinnung von Phosphor aus Abfallströmen

Die im Rahmen dieser Studie betrachteten Verfahren zur Phosphorrückgewinnung entstammen der Abwasser- und Schlammbehandlung. Hier wurden in den letzten Jahren zahlreiche Verfahren entwickelt. Meist mit dem Ziel, die im Abwasser enthaltenen Nährstoffe einer landwirtschaftlichen Nutzung zuführen zu können, ohne die negativen Einflüsse der bodenbezogenen Klärschlammverwertung in Kauf zu nehmen. Herkömmlicher Weise erfolgt die Einteilung der Verfahren nach deren Einsatzort im Verlauf der Abwasserbehandlung und nachgeschalteter Entsorgungsschritte:

1. Rückgewinnung aus wässriger Phase (Zentrat, Kläranlagenablauf);
2. Rückgewinnung aus Klärschlamm;
3. Rückgewinnung aus Klärschlammasche.

Aufgrund der stofflichen Ähnlichkeit mit den Edukten kommen für die Phosphorrückgewinnung aus Deponaten vor allem Verfahren der zweiten und der dritten Gruppe in Frage. Diese lassen sich wie in Tabelle 2-6 dargestellt, nach der Verfahrensweise des Aufschluss weiter unterteilen. Die Tabelle gibt einen aktuellen Überblick wieder, ohne Anspruch auf Vollständigkeit. Viele dieser Verfahren sind gezielt auf besondere Anwendungsfälle und Randbedingungen zugeschnitten. Die Übertragbarkeit auf Deponate hängt stark davon ab, auf welche Randbedingungen die jeweiligen Verfahren ursprünglich zugeschnitten wurden. So wurden einige Verfahren speziell für Klärschlämme aus Kläranlagen mit biologischer Phosphoreliminierung entwickelt, also für Materialien mit einem hohen Anteil biologisch gebundenen Phosphors. Für Schlämme aus der Phosphoreliminierung mittels Metallsalzfällung, sind solche Verfahren nur bedingt oder überhaupt nicht anwendbar. Dies gilt beispielsweise für eine Vielzahl thermischer Verfahren wie zum Beispiel der Krepro- oder der Cambi-Prozess. Andere Technologien, wie das AirPrex-MAP-Verfahren wurden in erster Linie aus Gründen der Betriebssicherheit entwickelt, um zu verhindern, dass unkontrollierte Ausfällreaktionen in den Rohrleitungen zu Ausfällen der Klärschlammbehandlung führen. In diesen Fällen ist die Rückgewinnung des Phosphors eher ein positiver Nebeneffekt. Die oftmals angeführte positive wirtschaftliche Bilanz ergibt sich zu großen Teilen aus verringerten Wartungs- und Instandsetzungskosten der Gesamtanlage und käme im Falle der Behandlung von Deponaten nicht zum Tragen. Auch weisen diese Verfahren oft nur eine geringe Rückgewinnungsrate in Bezug auf Phosphor auf. Hinzu kommt, dass Deponate oft größere Beimengungen störender

Stoffe aufweisen, die sich, teils erheblich, nachteilig auf die Anwendbarkeit einzelner Verfahren auswirken

Trotz einer Vielzahl unterschiedlicher technischer Lösungen, basieren die meisten Verfahren entweder auf einer nasschemischen Extraktion oder auf einer thermischen Behandlung. Bei der Laugung werden Phosphate und Schwermetalle mit Hilfe von Säure oder Base in Lösung gebracht. Die basische Lösung hat hierbei den Vorteil, dass kaum Schwermetalle in Lösung gehen. Jedoch ist die Phosphorausbeute deutlich geringer als bei saurer Rücklösung. Die Effizienz der Rücklösung hängt stark von der vorgeschalteten Phosphorelimination und damit von der Bindungsform des Phosphors im Schlamm ab. Schlämme mit organisch gebundenem Phosphor und solche aus Fällung mit Aluminiumsalzen sind für basische Rücklösung deutlich besser geeignet als Schlämme aus Eisensalzfällung (Weidener et al. 2005). Der entstehenden Lösung werden durch verschiedene Prozesse Phosphor und Schadstoffe getrennt entnommen. Hierfür kommen selektive Fällungsreaktionen oder auch Ionenaustauscher sowie Solventextraktion in Frage. Thermische Verfahrensweisen werden im Falle von Klärschlamm mit zwei möglichen Zielen eingesetzt. Entweder dient der thermische Prozess in erster Linie der Mobilisierung des organisch gebundenen Phosphors mittels Zellaufschluss oder das Hauptziel liegt in der Abtrennung von Schadstoffen. In beiden Fällen nutzen einige Verfahren den enthaltenen Kohlenstoff als Energiequelle. Diese Einteilung ist dabei als Orientierung zu verstehen,

Tabelle 2-6: Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und Klärschlammasche

Klärschlamm / organische Abfälle	Klärschlammasche
Nasschemische Verfahren	Nasschemische Verfahren
<ul style="list-style-type: none"> ▪ AirPrex ▪ StuttgarterVerfahren ▪ Seaborne-Verfahren ▪ Kemira KEMICOND ▪ PRISA ▪ CSH-Verfahren/P-ROC 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ PASCH ▪ SEPHOS/SESAL ▪ BioCon ▪ Remondis Terraphos ▪ RecoPhos
Thermische Verfahren	Thermische Verfahren
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mephrec ▪ ATZ-Eisenbadreaktor ▪ PHOXNAN LOPROX ▪ Kemira KREPRO ▪ Cambi 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ AshDec/SUSAN ▪ Mephrec ▪ ATZ-Eisenbadreaktor
Sonstige Verfahren	Sonstige Verfahren
<ul style="list-style-type: none"> ▪ PECO-Verfahren ▪ Bioleaching 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ephos ▪ INOCRE

Beim Seaborne Verfahren kommt, wie bei vielen nasschemischen Verfahren, zunächst eine saure Phosphatlösung zum Einsatz. Im folgenden Schritt erfolgt eine Schwermetallfällung durch Zugabe von Biogas. Der hierin enthaltene Schwefelwasserstoff (H_2S) reagiert mit den gelösten Metallen zu Sulfid und fällt aus. Hierdurch werden sowohl das Biogas als auch die Phosphorlösung von Störstoffen befreit. Das Verfahren wurde in modifizierter Form auf der kommunalen Kläranlage in Gifhorn großtechnisch umgesetzt. Die Anlage ging im Jahr 2005 zunächst in den Probetrieb (n.a., 2005). Nachdem die Anlage ab 2007 in den Regelbetrieb überging, wurde dieser im Jahr 2013 eingestellt, da das Ziel, wirtschaftliche Erlöse zu erreichen, verfehlt wurde (n.a., 2013). Verfahren, die sich nicht der nasschemischen oder der thermischen Prozessführung zuordnen lassen, setzen beispielsweise auf biologische Prozesse zur Phosphatmobilisierung wie extreme Versäuerung mit anschließender, selektiver Phosphatanreicherung (Bio-P) oder auf elektrokinetische Prozesse. Ein Sonderfall ist das

Peco-Verfahren (Dockhorn, 2007), bei welchem der biologisch gebundene Phosphor aus Bio-P Anlagen unter anaeroben Bedingungen remobilisiert und anschließend durch Zugabe von Meerwasser als MAP ausgefällt wird.

Aufgrund der technischen Ähnlichkeiten zwischen den einzelnen Verfahren wurde für das vorliegende Forschungsprojekt eine Auswahl von vier Verfahren getroffen, anhand derer die technische, ökologische und ökonomische Machbarkeit der Phosphorrückgewinnung aus Deponaten evaluiert werden sollte. Nach der Zusammensetzung der Deponate wurden jeweils ein thermisches und ein nasschemisches Verfahren ausgewählt.

Nur wenige der genannten Verfahren wurden bislang bis zur Marktreife entwickelt, so dass hinsichtlich wirtschaftlicher und technischer Bewertung der Verfahren meist auf Angaben und Prognosen der Entwickler zurückgegriffen werden muss.

Tabelle 2-7: Im Rahmen des Projektes näher betrachtete Verfahren

Deponat	Nasschemische Verfahren	Thermische Verfahren
Organikreiches Material <ul style="list-style-type: none"> ▪ Siedlungsabfall ▪ Klärschlamm natürlich ▪ Klärschlamm behandelt 	Stuttgarter Verfahren	Mephrec
Organikarmes Material <ul style="list-style-type: none"> ▪ MVA-Schlacke ▪ Klärschlammasche 	PASCH	AshDec

2.4.1 Stuttgarter Verfahren

Das Stuttgarter Verfahren basiert auf dem Prinzip der sauren Rücklösung mit anschließender selektiver Fällung. Das Fließdiagramm des Verfahrens ist in Abbildung 2-13 dargestellt. Im ersten Schritt werden Phosphor und Schwermetalle mittels Schwefelsäureaufschluss in Lösung gebracht. Hierfür wird in einem Reaktor ein pH-Wert von 2,0 oder niedriger eingestellt. Der Großteil des Phosphats aber auch einige andere Ionen gehen in Lösung. Im Anschluss werden die Feststoffe durch eine Zentrifuge von der Lösung abgetrennt. Der entstehende Schlamm wird beseitigt oder nach entsprechender Aufbereitung einer weiteren Verwertung zugeführt. Aufgrund des zu erwartenden hohen Kohlenstoffgehalts kann hierbei eine thermische Behandlung erforderlich sein. Der Flüssigphase werden im folgenden Prozessschritt zunächst Natriumcitrat als Komplexbildner und Natriumsulfid als Fällmittel zugeben. Durch den Komplexbildner werden Aluminium- und Calcium-Ionen daran gehindert, im Zuge der nachfolgenden Schritte eine Verbindung mit den Phosphat-Ionen einzugehen. Das Natriumsulfid dient der selektiven Ausfällung von Schwermetallen, insbesondere Eisen, durch Bildung schwerlöslicher Metallsulfide. Hierzu ist eine pH-Wertanhebung mittels Natronlauge notwendig. Anschließend wird in einer weiteren Zentrifuge der entstehende Metallschlamm abgetrennt. Der Flüssigphase wird in einem weiteren Reaktor schließlich Magnesiumoxid zugegeben. Dies führt zur Bildung von Magnesium-Ammonium-Phosphat (Struvit), welches gegebenenfalls als Düngemittel in der Landwirtschaft eingesetzt werden kann (Maier et al. 2005).

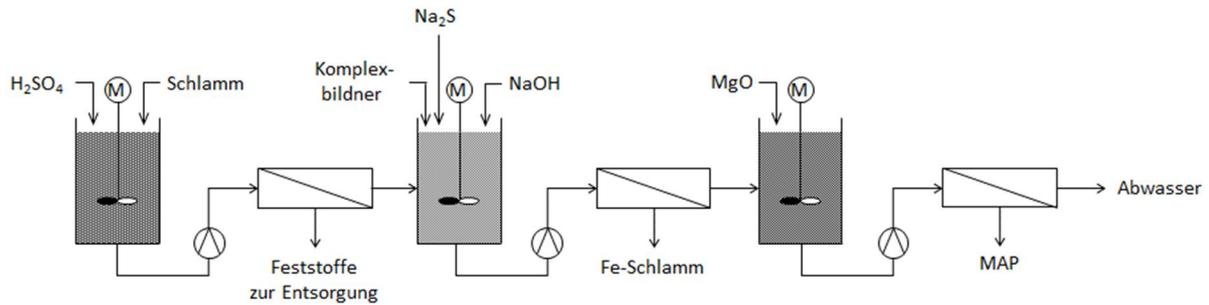


Abbildung 2-13: Fließdiagramm des Stuttgarter Verfahrens; nach Pinnekamp (2007)

2.4.2 Mephrec

Basierend auf einem modifizierten Kupolofen, wurde das Mephrec-Verfahren entwickelt, um mittels Schmelzvergasung aus mechanisch entwässerten Klärschlämmen ein Brenngas und eine phosphorhaltige Schlacke zu gewinnen. Die Edukte werden hierfür zunächst brikettiert. Je nach Zusammensetzung kann hierzu der Einsatz von 12 bis 15% Zement erforderlich sein. Im Kupolofen entsteht bei reduzierender Atmosphäre aus der organischen Substanz ein Synthesegas, welches in Blockheizkraftwerken genutzt oder innerhalb des Prozesses recirkuliert werden kann. Hierfür ist die Zugabe von Koks im Umfang von etwa 15% GR der Briketts erforderlich, durch dessen Verbrennung einerseits die notwendigen Temperaturen erzeugt und andererseits der eingetragene Sauerstoff verbraucht werden soll. Die verbleibende mineralische Substanz wird zu einer phosphorreichen Schlacke aufgeschmolzen. Zeitgleich bildet sich eine Metallschmelze, welche als Schwermetallsenke getrennt abgestochen wird. Das in der Schlacke enthaltene Phosphat weist eine hohe Löslichkeit in Zitronensäure auf, was auf eine gute Pflanzenverfügbarkeit schließen lässt. Die Schwermetallbelastung im Produkt wird deutlich reduziert. Eine Ausnahme stellt hierbei das Chrom dar, das in den vorliegenden Untersuchungen in Produkt und brikettiertem Ausgangsmaterial vergleichbare Konzentrationen erreicht. Da dem Verfahren die benötigte Energie in Form von Koks zugeführt wird, ist es prinzipiell auch für mineralische Abfälle wie Klärschlammaschen geeignet, wobei hier naturgemäß kein oder nur wenig Synthesegas generiert wird. Mit dem Mephrec-Verfahren werden etwa 80% des Phosphors aus dem Edukt in das Produkt überführt (Scheidig et al. 2010). Im Juli 2016 ist in Nürnberg eine Mephrec Versuchsanlage in Betrieb gegangen.

2.4.3 PASCH

Das PASCH-Verfahren (Akronym für Phosphat aus Asche) beruht auf dem Prinzip der Solventextraktion. Zunächst erfolgt eine Lösung von Phosphat und Schwermetallen aus Klärschlammmasche mittels Säure oder Lauge. Anschließend werden mit Hilfe einer organischen Solventlösung die Schwermetalle aus der Mutterlösung abgetrennt. Dieser Schritt nutzt die unterschiedliche Löslichkeit einzelner Stoffe in zwei verschiedenen, nicht mischbaren Flüssigkeiten. Im vorliegenden Fall reichern sich die Metallionen in der organischen Solventlösung an, während das Phosphat größtenteils in der Mutterlösung verbleibt. Im nächsten Schritt werden die beiden Lösungen getrennt und schließlich das Phosphat aus der Mutterlösung mittels pH-Verschiebung ausgefällt. Es verbleiben nunmehr ein salzhaltiges Prozesswasser sowie die schwermetallhaltige Solventlösung, welche im Anschluss aufbereitet bzw. regeneriert werden müssen (Montag et al. 2011).

2.4.4 AshDec

Das AshDec-Verfahren dient der Erzeugung eines schwermetallarmen Phosphatdüngers aus Klärschlammmasche. Der Klärschlammmasche werden hierzu chloridhaltige Additive zugesetzt. Anschließend wird das Gemisch homogenisiert und pelletiert, bevor es in einem Drehrohrofen für 30 min. auf $1000^{\circ}C$ erhitzt wird. Hierbei gehen einige Schwermetalle nach Reaktion mit den Chloriden in die Gasphase über und werden schließlich in der Filterasche der Abgas-

reinigung angereichert. Zurück bleibt eine phosphatreiche, aber schwermetallarme Klärschlammasche, welche gegebenenfalls als Düngemittel eingesetzt werden könnte (Hermann et al. 2008).

3 Material und Methoden

3.1 Standorte und Probenahme

Im Rahmen des Projektes wurden an fünf Standorten Proben von sechs verschiedenen Deponaten genommen. Hierbei handelt es sich um die Siedlungsabfalldeponie Pohlsche Heide des Kreises Minden-Lübbecke, die Müllverbrennungsschlackedeponie Offenbach, die Filterkuchendeponie Mülheim-Raffelberg (= Deponie Kaßlerfeld) sowie den in Räumung befindlichen Klärschlammplatz Galp. Die Deponie Mülheim-Raffelberg und der Klärschlammplatz Galp gehören dem Ruhrverband.

3.1.1 Siedlungsabfalldeponie Pohlsche Heide

Auf der in den Jahren 1985 bis 1989 errichteten Deponie auf der Pohlschen Heide in Hille-Mindenerwald, wurden im Zeitraum von 1989 bis 2005 etwa 2,6 Mio. Mg Siedlungsabfälle abgelagert. Seit Januar 2005 dient die Deponie zur Ablagerung mechanisch-biologisch behandelter Abfälle.



Abbildung 3-1: Siedlungsabfalldeponie Pohlsche Heide

Abbildung 3-1 zeigt einen Überblick über die Deponie Pohlsche Heide mit den beprobten Abschnitten sowie die Orte der Probenahme. Es wurden hierbei drei Abschnitte der Deponie beprobt, die verschiedene Ablagerungszeiträume abbilden. Die zweistufige Probenahme erfolgte in Zusammenarbeit mit dem durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderte Forschungsvorhaben TönsLM. Zunächst wurden für jeden der drei Abschnitte jeweils 2 Probebohrungen abgeteuft, um in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des gewonnenen Materials die idealen Positionen der späteren Schürfe K1 – K3 festzulegen. Die zugehörigen Bohrkern wurden nach dem Muster „PBK a.i“ nummeriert, wobei a für den Index des Ablagerungsabschnittes und i für jenen des jeweiligen Bohrkerns innerhalb des Abschnittes steht. Für das vorliegende Projekt erschienen vor allem die Schürfe aus den bis 1995 verfüllten Abschnitten 1 und 3 interessant, da im zugehörigen Landkreis Minden-Lübbecke zu diesem Zeitpunkt die Getrenntsammlung von Biomüll eingeführt wurde. Dementsprechend fehlte nachfolgend ein wesentlicher Teil der phosphorhaltigen Organikfraktion.



Abbildung 3-2: Probebohrungen Pohlsche Heide

Nach Auswertung der Probebohrungen wurden drei Schürfe mittels Bagger niedergebracht.



Abbildung 3-3: Materialentnahme Schürfe

Anschließend wurde das Material in einem mobilen Shredder vor Ort zerkleinert und im Anschluss mittels mobiler Trommelsiebe bei den Siebschnitten 65 mm und 25 mm klassiert.

3.1.2 Filterkuchendeponie Raffelberg

Auf der Filterkuchendeponie Raffelberg wurden Reststoffe aus der Abwasserbehandlung abgelagert. Ursprünglich für die Entsorgung der Schlämme eines einzelnen Klärwerks geplant, wurde die Deponie in den Jahren 2004 und 2005 für die Umlagerung von Schlämmen aus Altschlammplätzen genutzt, um die Umwelt durch eine örtliche Konzentration sowie eine dem Stand der Technik entsprechende Ablagerung zu entlasten. Die entsprechenden Altstandorte stehen hierbei für einen Ablagerungszeitraum von 1951 bis 2003.



Abbildung 3-4: Filterkuchendeponie Raffelberg (Ruhrverband; maps.google.de)

Zusätzlich wurde Asche aus der Klärschlammmonoverbrennung der Wirbelschichtfeuerungsanlage-Elverlingsen auf die Deponie verbracht. Wie in Abbildung 3-4 zu sehen, bildeten sich im Rahmen dieser Maßnahmen drei unterschiedliche Ablagerungsfelder heraus. Auf der grünlichen Fläche im Nordosten der Abbildung (rund um Probenahmestelle P1) fanden sich zum Zeitpunkt der Probenahme die Kalk-Eisen-stabilisierten Schlämme des Klärwerks Duisburg-Kaßlerfeld. In dem rotbraunen Bereich bei P2 wurden Klärschlammaschen abgelagert und auf der graugrünen Fläche bei P3 die verschiedenen Klärschlämme aus der erwähnten Umlagerungsmaßnahme. Da diese Schlämme, bei sehr unterschiedlichen Qualitäten, nicht mehr eindeutig einem bestimmten Ursprungsort oder Entstehungszeit und somit einer klaren Behandlungsart zugeordnet werden können, werden sie unter dem Oberbegriff mineralisch stabilisierte Schlämme zusammengefasst.

Die Probenahme erfolgte in 2 Schritten. Zunächst wurden für jede Ablagerungsfläche punktuelle Proben mittels Riversidebohrer und Pürkhauer aus bis zu einem Meter Tiefe entnommen. Hierbei wurden jeweils drei tiefenabhängige Teilproben gewonnen. Um für spätere großmaßstäbliche Versuche Probenmaterial zu sichern, wurden im Rahmen von Umbaumaßnahmen vor Ort größere Mengen der drei Materialien mit Hilfe eines Tieflöffelbaggers entnommen, so dass von jedem der drei Materialien etwa 1 Mg Material zur Verfügung steht.

3.1.3 Schlammplatz Galp

Der Schlammplatz Galp (offener Betrieb von 1976 bis 1.6.2005) befand sich zur Zeit der Untersuchung in Räumung. Auf diese Weise bestand die Möglichkeit im Zuge dieser Räumungsarbeiten auf Klärschlämme zuzugreifen, welche ursprünglich zur natürlichen Entwässerung an dieser Stelle abgelagert wurden. Das eingelagerte Material stammt hierbei aus einer Anlage mit Phosphorelimination durch Eisenfällung.



Abbildung 3-5: Schlammplatz Galp; l: Luftbild (maps.google.de; bearbeitet); m: Rückbau; Probenahme nach Dekanter

Zur Räumung des Schlammplatzes wurde der infolge der Lagerung teilentwässerte Schlamm mit Hilfe eines Sturmbootes und Niederschlagswassers (Abbildung 3-5; rechts) in eine pumpfähige Suspension überführt. Diese wurde zunächst über einen mobilen Rechen geleitet und anschließend zum nahegelegenen Klärwerk Abtsküche gefördert. Dort wurde es zunächst zwischengespeichert und anschließend, unter Zugabe polymerer Flockungshilfsmittel, in einem Gegenstromdekanter entwässert. Stromabwärts des Dekanters wurden die Proben entnommen. Eine zweite Probe wurde zu einem späteren Zeitpunkt direkt aus dem Schlammplatz entnommen.

3.1.4 MVA-Schlackedeponie Offenbach

Schlacke entsteht als Rückstand in der Verbrennung von Abfällen. Nach dem Brennvorgang werden die mineralischen Stoffe in einem Flüssigkeitsbad abgekühlt. Hierbei erstarren die

geschmolzenen Anteile der Asche und schließen andere Stoffe in ihrer Matrix ein. Auf diese Weise werden die Rückstände teilweise inertisiert. Dieser Effekt ist jedoch reversibel und kann durch mechanische Beanspruchung, zum Beispiel während der Ablagerung oder durch Setzungsvorgänge im Deponiekörper, verringert werden. Im Vergleich zu Asche ist Schlacke grobkörniger.

Die Schlackedeponie Offenbach war in der Zeit von 1970 bis 1990 in Betrieb. Die Endprofilierung und Abdeckung erfolgte bis Ende 2009. Insgesamt wurden auf den beiden Abschnitten der 7,6 ha großen Deponie rund 1,1 Millionen Mg Verbrennungsrückstände abgelagert. Neben Verbrennungsschlacke und -asche umfasst dies auch Filterstäube und Schrott. (RMD Rhein-Main Deponie GmbH, 2016)



Abbildung 3-6: Schlackedeponie Offenbach Quelle: (RMD Rhein-Main Deponie GmbH, 2016)

Die Probenahme auf der Schlackedeponie Offenbach erfolgte mittels Rammkernbohrung mit einem Durchmesser von 278 mm bei einer Teufe von bis zu 25 m (Abbildung 3-7; links und Mitte). Die Kerne wurden zur Sichtung und Lagerung in Kästen von 1 m Länge gepackt (Abbildung 3-7; rechts).



Abbildung 3-7: Durchführung der Rammkernbohrung auf der Schlackedeponie Offenbach

3.1.5 Überblick

In Tabelle 3-1 sind die beprobten Deponate und Standorte sowie die zugehörigen, nachfolgend verwendeten Bezeichnungen zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Übersicht der beprobten Deponate und Standorte

Deponat	Standort	Bezeichnung
Siedlungsabfälle	Pohlsche Heide	SiA
Müllverbrennungsschlacke	Schlackedeponie Offenbach	MVS
Klärschlamm, kalk-eisen-stabilisiert	Raffelberg	KSke
Klärschlamm, mineralisch stabilisiert	Raffelberg	KSms
Klärschlamm, natürlich entwässert	Schlammplatz Galp	KSnat
Klärschlammmasche	Raffelberg	KSA

3.2 Analytik

3.2.1 Abfalltechnische Basisanalytik

Zur allgemeinen Charakterisierung der Materialien wurde an den genommenen Proben eine Reihe von Analysen durchgeführt. Diese dienen sowohl dem Vergleich der Proben untereinander, als auch mit Vergleichsproben frischen Materials und Literaturwerten.

Organoleptische Ansprache

Die organoleptische Ansprache umfasst die optische, haptische und olfaktorische Beurteilung der Proben sowie eine Zusammenfassung relevanter Eindrücke am Ort der Probenahme. Sie erlaubt erste Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und auch die Qualität der Proben.

Wassergehalt und Trockensubstanz

Der Wassergehalt (WG) einer Probe wird bestimmt als deren prozentualer Gewichtsverlust durch Trocknung bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C. Im Rahmen des Projektes dient der Wassergehalt neben anderen Parametern vor allem der Abschätzung der Milieubedingungen im Deponiekörper. Dem Wassergehalt gegenüber steht der Trockensubstanzgehalt (TS). Dieser stellt das Massenverhältnis zwischen dem Rückstand der Trocknung und der Ausgangsprobe dar. Die Trockensubstanz ist eine wichtige Bezugsgröße, da sie als Referenz für eine Vielzahl weiterer Parameter dient. So ist die spezifische Wassermenge innerhalb einer Probe ständigen klimatischen Einflüssen und damit Schwankungen ausgesetzt. Hiermit verändert sich auch das Verhältnis einzelner Inhaltsstoffe zur Feuchtsubstanz. Konzentrationsangaben werden daher in der Regel auf die Trockensubstanz bezogen, da hier das Verhältnis zu den jeweiligen Inhaltsstoffen in den meisten Fällen nicht oder nur gering durch Änderungen des Feuchtegehaltes beeinflusst wird.

Glühverlust / organische Trockensubstanz

Der Glühverlust (GV) gibt ähnlich dem Wassergehalt den prozentualen Massenverlust einer Probe durch Verglühen flüchtiger Bestandteile bis zur Gewichtskonstanz bei 550°C an. Da hierbei vor allem Organik durch Oxidation zu Kohlendioxid eliminiert wird, wird der Glühverlust oft mit der organischen Trockensubstanz (oTS) gleichgesetzt. Dies ist insofern problematisch, als dass hierbei neben den natürlichen Kohlenstoffverbindungen auch Kunststoffe verglüht werden. Dem kann bei entsprechender Zusammensetzung beziehungsweise ausreichender Partikelgröße durch manuelles Aussortieren der Kunststoffe begegnet werden. Das Gegenstück zum Glühverlust ist der Glührückstand (GR). Dieser stellt die mineralische Substanz der Probe dar und wird daher oft auch als Aschegehalt bezeichnet. Beide Parameter (GV/oTS und GR) werden auf die Trockensubstanz bezogen und dienen dem Vergleich mit anderen Materialien. So können beispielsweise durch einen Vergleich des Glührückstandes einer Deponatprobe mit dem einer vergleichbaren frischen Probe Rückschlüsse auf den

Abbaugrad der Organik oder auf den Verunreinigungsgrad durch mineralische Beimengungen gezogen werden.

pH-Wert

Die Messung des pH-Wertes der Proben dient der Bewertung der Milieubedingungen während der Ablagerungsphase. Er wird gemäß DIN 19682-13 in einer Suspension aus 2,5 Teilen Wasser und 1 Teil Probensubstanz gemessen. Zum Einsatz kommt die pH-Messung mittels KCl-Elektrolyt-Elektrode. Diese wird ebenfalls für pH-Messungen in Flüssigproben im Rahmen des Projektes verwendet.

Siebklassierung

Im Falle der Siedlungsabfalldeponien wurden, zusätzlich zum unbehandelten Deponat, Proben einzelner Siebschnitte untersucht. Hergestellt wurden diese im Rahmen des TönsLM-Projektes.

3.2.2 Elementaranalytik

Zur Bewertung der Qualität der untersuchten Materialien wurden Elementaranalysen durchgeführt. Diese erfolgte nach vorhergehender Extraktion mittels optischer Emissionsspektrometrie oder Massenspektrometrie im induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES beziehungsweise ICP-MS). Als Extraktionsverfahren kamen Säureaufschlüsse mittels Ameisen-, Schwefel und Salzsäure bei unterschiedlichen Säurekonzentrationen sowie der Königswasseraufschluss zum Einsatz. Die Säureaufschlüsse erfolgten in Anlehnung an die Eluatherstellung nach DIN EN 12457-4 im Überkopfschüttler bei 24 h Behandlungsdauer und einem Massenverhältnis zwischen Probe und Lösungsmittel von 1:10. Die Elementaranalyse wurde vor allem zur Analyse der Schwermetallgehalte sowie der Konzentrationen von Phosphor und Calcium in den Proben angewandt. Im Falle von Phosphat/Phosphor, Eisen, Aluminium und Calcium sowie Ammonium-Stickstoff kam im Rahmen der Untersuchungen weiterhin die photometrische Messung im Spektralphotometer zum Einsatz. Hierbei wurden vorkonfektionierte Standardküvetten der Firmen Merck (Calcium) und Hach-Lange (sonstige) verwendet.

Da die Proben zur Herstellung des Königswasseraufschlusses getrocknet werden mussten, kam die Analyse leichtflüchtiger Stoffe mittels ICP nicht in Frage. Die Quecksilberanalytik erfolgte daher mittels eines DMA-80 Systems der Firma MLS-GmbH. Die Urananalytik erfolgte durch das *SGS Institut Fresenius* nach DIN EN ISO 17294-2

3.2.3 Messung organischer Schadstoffe

Zur weiteren Beurteilung der Schadstoffbelastung erfolgte eine Bestimmung der Belastung mit PCDD/F und PCB nach AbfklärV, Anhang 1, 1.3.3.1/.2, ebenfalls durch *SGS Institut Fresenius*.

3.2.4 Kristallstrukturanalyse mittels Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ermöglicht die Unterscheidung beziehungsweise den Nachweis kristalliner Substanzen anhand der individuellen Röntgenbeugung. So ist es beispielsweise möglich die Bindungsformen der Phosphate zu untersuchen, sofern diese nicht amorph vorliegen. Es handelt sich hierbei um eine rein qualitative Bestimmung. Eine Quantifizierung ist nicht möglich. Die Messungen erfolgten durch das *Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik* an der TU-Clausthal.

3.2.5 Messung der Phosphatlöslichkeit nach Calciumlaktat-Auszug und Doppellaktat-Auszug

Neben der Zitronensäurelöslichkeit können zur Abschätzung des pflanzenverfügbaren Phosphates im Boden der Calciumlaktat-Auszug (CAL) oder der Doppellaktat-Auszug (DL) verwendet werden. Das Ergebnis dient beispielsweise als Basis zur Düngungsempfehlung. Die

Auswahl des Extraktionsverfahrens erfolgt dabei anhand des pH-Wertes im Boden, wobei der DL-Auszug im Bereich kleiner und der CAL-Auszug im Bereich größer pH 6,0 zum Einsatz kommt. Hintergrund ist die Annahme, dass die DL-Methode den pflanzenverfügbaren Anteil des Apatit-gebundenen Phosphates miterfasst (Baumgarten, 2000). Beschrieben wird die CAL-Methode bei Schüler (1969), die DL-Methode nach Egnér-Riehm findet sich unter anderem bei Herrmann et al. 1944. Die Phosphatmessung in den Auszügen erfolgte mittels standardisierten Küvettentests im Spektralphotometer.

3.2.6 pH-abhängige Phosphorlaugung mittels Schwefelsäure

Um das Löslichkeitsverhalten des Phosphors aus den betrachteten Deponaten hinsichtlich unterschiedlicher pH-Werte zu untersuchen, wurden von den jeweiligen Proben schwefelsaure Aufschlüsse nach Kapitel 3.2.2 hergestellt. Hierbei wurde der Anteil der Säure im Lösungsmittel variiert. Aus dem Feststoffgehalt der Probe, der Konzentration der Säure und der Konzentration des Phosphors in der filtrierten Lösung folgt die spezifische lösliche Phosphormenge:

$$\dot{m}_P = \frac{C_{P,F} \left(V_{H_2O} + \frac{m_S \cdot (1-TS) + V_A \cdot \rho_A \cdot (1-C_A)}{\rho_{H_2O}} \right)}{m_S \cdot TS} \quad \text{Gl. 3-1}$$

Hierin sind:

\dot{m}_P	spezifische, lösliche Phosphormenge $\left[\frac{g P}{kg TS} \right]$
$C_{P,F}$	Phosphorkonzentration im Filtrat $\left[\frac{g}{l} \right]$
V_{H_2O}	Volumen des Wasseranteils im Lösungsmittel $[l]$
m_S	Feuchtmasse der Probe $[kg]$
TS	Trockensubstanzgehalt $[-]$
V_A	Volumen des Säureanteils im Lösungsmittel $[l]$
ρ_A	Dichte der Säure $\left[\frac{kg}{l} \right]$
ρ_{H_2O}	Dichte Wasser $\left[1 \frac{kg}{l} \right]$
C_A	Konzentration der Säure $\left[\frac{kg}{kg} \right]$

Weiterhin ergibt sich der spezifische Säurebedarf in Bezug auf die Trockensubstanz zu:

$$\dot{m}_{A,TS} = \frac{V_A \cdot \rho_A \cdot C_A}{m_S \cdot TS} \quad \text{Gl. 3-2}$$

Mit:

$\dot{m}_{A,TS}$	Spezifischer Säurebedarf bezogen auf die Trockensubstanz $\left[\frac{g A}{kg TS} \right]$
------------------	---

Hieraus lässt sich der spezifische Säurebedarf in Bezug auf den Phosphor bestimmen:

$$\dot{m}_{A,P} = \frac{\dot{m}_{A,TS}}{\dot{m}_P} \quad \text{Gl. 3-3}$$

Mit:

$$\dot{m}_{A,P} \quad \text{Spezifischer Säurebedarf bezogen auf den Phosphor} \left[\frac{g A}{g P} \right]$$

3.3 Versuche zur Aufbereitung des Phosphors durch gestufte Lösung und Rückfällung

Wie bereits in Kapitel 2.3 erläutert, weisen verschiedene Ionen Unterschiede in der pH-Wert-abhängigen Löslichkeit auf. Dieser Effekt kann zur gezielten An- oder Abreicherung bestimmter Stoffe in einzelnen Stoffströmen genutzt werden. In Abbildung 3-8 ist der Ablauf eines Versuches zur gestuften Phosphorlösung dargestellt. Die angegebenen pH-Werte orientieren sich an der untersuchten Klärschlammmasche und sind als exemplarisch anzusehen. Da sich der Großteil des Phosphors innerhalb eines bestimmten pH-Wertbereiches löst, wird zunächst ein saurer Aufschluss bei einem pH-Wert oberhalb dieses Bereiches hergestellt (1). Durch eine anschließende Filtration wird die Flüssigkeit gemeinsam mit den darin in Lösung gegangenen Stoffen von dem phosphorreichen Feststoff abgetrennt (2). Mit einem zweiten Säureaufschluss knapp unterhalb des hierzu optimalen pH-Wertes werden die Phosphate in Lösung gebracht. Der bei diesem pH-Wert nicht lösliche Teil der Schwermetalle und sonstigen Begleitstoffe verbleibt im Feststoff (3). Dieser wird durch einen weiteren Filtrationsschritt abgetrennt (4). Durch Neutralisation des verbleibenden Filtrats wird ein phosphorreiches Produkt ausgefällt (5) und mittels eines letzten Filtrationsschrittes von der Flüssigkeit abgetrennt (6).

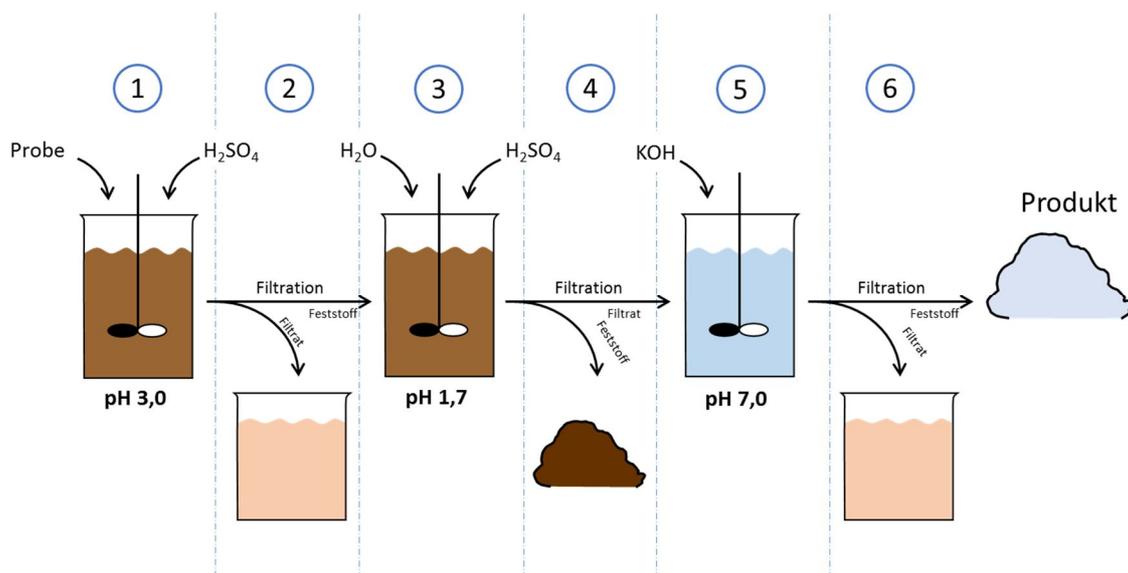


Abbildung 3-8: Versuchsablauf gestufte Phosphatlösung

Analog zur gestuften Phosphatlösung wurden Versuche zur gestuften Rückfällung durchgeführt (siehe Abbildung 3-9). Im Unterschied zur gestuften Phosphorlösung beginnt dieser Versuch mit einer weitestgehenden Phosphorlösung beim hierzu optimalen pH-Wert (1). Mittels Filtration wird der Feststoffanteil einschließlich nicht gelöster Stör- und Schadstoffe entfernt (2). Im dritten Schritt wird der pH-Wert gerade soweit angehoben, dass der Großteil des Phosphates ausfällt. Abschließend wird das phosphorreiche Produkt mittels Filtration von der stoffhaltigen Flüssigkeit abgetrennt (4).

Die Teilschritte beider Versuche erfolgen im gerührten Becherglas, der pH-Wert wurde mittels Titration von Säure oder Lauge eingestellt. Das Produkt der gestuften Phosphorlösung wird nachfolgend mit PGE, jenes der gestuften Rückfällung als FPG abgekürzt. Die behandelten Volumina der beschriebenen Versuche bewegten sich im Bereich von 200 -1000 ml, jeweils mit einem Wasser/Feststoffverhältnis von etwa 1:10. Für nachfolgende Versuche wurde zur Gewinnung größerer Mengen FPG ein Glasreaktor zur Behandlung von Volumina bis 15 l eingerichtet.

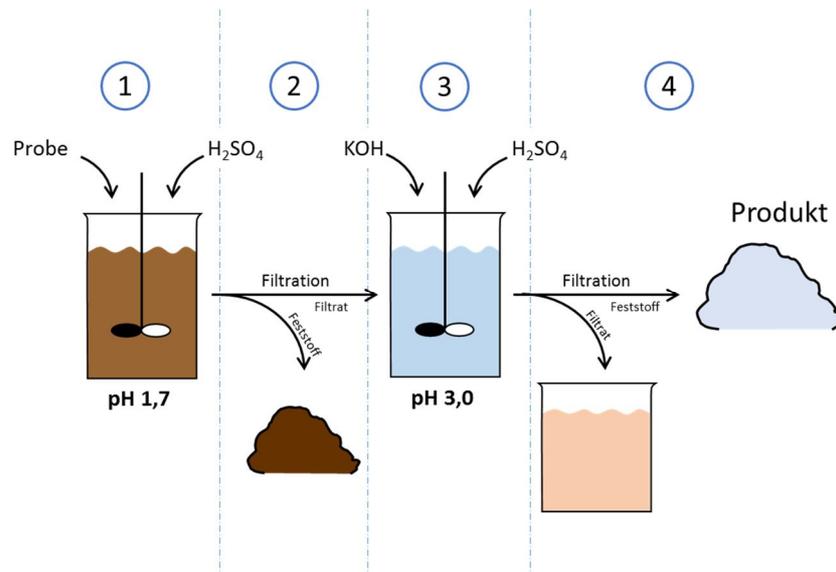


Abbildung 3-9: Versuchsablauf gestufte Rückfällung

3.4 Versuche zur Aufbereitung des Phosphors mittels Ionenaustauschern

Da Phosphationen negative Ladungen aufweisen, besteht die Möglichkeit mit Hilfe sogenannter Ionentauscher schädliche oder störende Begleitstoffe zu entfernen, sofern diese Begleitstoffe positiv geladen sind. Bei Ionenaustauschern handelt es sich um Materialien, deren Oberfläche eine elektrische Ladung aufweist, an welche gegenteilig geladene Ionen elektrostatisch gebunden sind. Diese Bindung ist reversibel, so dass die Ionen durch Teilchen gleicher Ladung ausgetauscht werden können. Im Rahmen dieser Studie wurden Versuche durchgeführt, um durch Entfernung der positiv geladenen Kationen – im Wesentlichen Aluminium und Calcium - die Phosphatverfügbarkeit zu erhöhen. Hierzu wurde zunächst per saurem Aufschluss eine phosphatreiche Lösung aus FPG hergestellt. Es wurden sowohl Versuche mit einem Anionentauscher als auch mit einem Kationentauscher durchgeführt. Der Einsatz des Anionentauschers verfolgte das Ziel, die Phosphationen selektiv aus der Lösung zu entfernen und durch die anschließende Regeneration des Ionentauschers zurückzugewinnen. Der Kationentauscher sollte im Gegensatz dazu Eisen, Aluminium und Calcium aus der Lösung entfernen. Diese wurden jeweils in eine Glassäule eingebaut und von oben mit einer definierten Menge der Phosphatlösung aufgegeben. Nach einer kurzen Reaktionszeit wurde die Flüssigkeit aus der Säule abgelassen und mit de-ionisiertem Wasser nachgespült. Abschließend wurde der Ionentauscher regeneriert.

Tabelle 3-2: Übersicht über Versuche zum Einsatz von Ionenaustauscherharzen

	Kationentauscher	Anionentauscher
Verwendetes Produkt	Dowex 50 WX4 hydrogen form	Lewatit S100G
Regenerationsmittel	NaOH	NaCl
Phosphat in	Stammlösung	Regenerationslösung
Kationen in	Regenerationslösung	Stammlösung

3.5 Versuche zur Anwendbarkeit des Stuttgarter Verfahrens auf ausgewählte Deponate

Das Stuttgarter Verfahren dient wie in Kapitel 2.3 beschrieben der Gewinnung von MAP-Dünger aus Klärschlämmen. Da das Verfahren vor allem auf frische Schlämme aus der Metallsalzfällung ausgelegt ist, kann davon ausgegangen werden, dass es bei vergleichbaren Materialien, die ohne weitere Beimengungen deponiert wurden, grundsätzlich zur Anwendung in Frage kommt. Alterungsabhängige Einschränkungen hierzu waren durch die im Folgenden beschriebenen Versuche abzuklären. Bei Materialien mit großen Beimengungen ist darüber hinaus mit Einschränkungen der Anwendbarkeit infolge ungünstigerer chemischer wie physikalischer Stoffeigenschaften zu rechnen. Aus diesem Grund wurden im Rahmen der vorliegenden Studie laborpraktische Untersuchung zur Anwendbarkeit des Verfahrens bei den Proben KSnat und KSke durchgeführt. Die Versuche folgten hierbei dem in Kapitel 2.3 erläuterten Verfahrensablauf. Im Unterschied zum Großtechnischen Verfahren wurde bei der laborpraktischen Umsetzung auf Batchansätze für die Reaktoren und Filtration für die Fest/Flüssig-Trennung zurückgegriffen. Der genaue Versuchsablauf ist nachfolgend dargestellt:

- 1. Lösung der Phosphate:** Der mit de-ionisiertem Wasser verdünnten Probe wird unter Rühren Schwefelsäure zugegeben, bis der für die Phosphatlösung optimale pH-Wert erreicht ist. Die Konzentrationen von $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, Fe, Al und CA in der Lösung werden gemessen. Hierbei werden auch zeitabhängige Effekte untersucht.
- 2. Filtration:** Die Feststoffe werden mittels Druckfiltration abgetrennt.
- 3. Komplexbildung:** Dem Filtrat wird in Abhängigkeit von dessen Ca- und Al-Konzentration Tri-Natrium-Citrat als Komplexbildner zugegeben.
- 4. Metallfällung:** Durch Zugabe von Natriumsulfid wird das gelöste Eisen ausgefällt. Hierzu ist weiterhin eine Anhebung des pH-Wertes auf pH 6 notwendig.
- 5. Filtration:** Der ausgefällte Metallschlamm wird über Filtration abgetrennt.
- 6. MAP-Fällung:** Durch Zugabe von Magnesiumoxid (MgO) wird MAP ausgefällt. Hierzu ist ein pH-Wert von pH 8,5 - 9,7 erforderlich sowie ein molares Verhältnis der Edukte Magnesium:Ammonium:Phosphat von etwa 2:1:1. Gegebenenfalls müssen Ammonium und Lauge hinzugegeben werden.
- 7. Filtration:** Das Fällprodukt wird abgetrennt, getrocknet und labortechnisch auf seine Eignung als Düngemittel untersucht.

Bei jedem der genannten Schritte wurde durch Variation in der Dosierung der Betriebsmittel sowie der Behandlungsdauer versucht, das jeweilige, technische Optimum zu finden.

3.6 Versuche zur altersabhängigen Phosphatfraktionierung

Um mögliche Alterungseffekte durch eine zunehmende Festlegung der Phosphate über die Zeit zu erfassen, wurden neben den erwähnten XRD-Analysen, vergleichende Untersuchungen zur Phosphatfraktionierung durchgeführt. Fraktionierung meint in diesem Zusammenhang die Verteilung des Phosphates auf verschiedene Bindungspartner. Um dies zu untersuchen, wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl verschiedener Verfahren vorgestellt, unter anderem jenes nach (Hieltjes et al. 1980). Hierbei handelt es sich um ein sequentielles Extraktionsverfahren, welches nacheinander zunächst die leicht verfügbaren Phosphate mit-

tels Ammoniumchlorid-Lösung aus der Probe herauslöst. Im zweiten Schritt sollen dann die aluminium- und eisengebundenen Phosphate durch basische Laugung mittels Natronlauge extrahiert werden. Schließlich erfolgt eine saure Laugung mittels Salzsäure, welche die verbliebenen Calcium-gebundenen Phosphate lösen soll. Durch einen Vergleich von Deponaten und entsprechenden Frischabfällen sollten hierbei zeitabhängige Veränderungen untersucht werden. Durchgeführt wurden diese Untersuchungen an den Materialien KSA und KSnat. Erstere wurde hierbei mit Klärschlammasche aus der WFA Elverlingsen verglichen, das Material aus dem Schlammplatz Galp mit Klärschlamm aus der Kläranlage Abtsküche.

3.7 Säulenversuche zur Simulation des Langzeitverhaltens von Klärschlammaschen hinsichtlich von Umlagerungsprozessen des Phosphors

Da die Verfügbarkeit deponierter Klärschlammaschen unterschiedlichen Alters als Probenmaterial sehr begrenzt ist, wurden im Rahmen der vorliegenden Studie zwei Versuchsreihen zum Langzeitverhalten deponierter Klärschlammaschen durchgeführt. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen lag auf Evaluation etwaiger Phosphorverluste durch Umlagerungsprozesse bei verschiedenen Randbedingungen. Das zugehörige Untersuchungsprogramm wurde eigens entwickelt, um besonders solche Randbedingungen zu berücksichtigen, die bei der Phosphorlaugung durch Niederschlagswasser eine besondere Rolle spielen könnten. Die erste Versuchsreihe mit einer Laufzeit von zwei Monaten diente hierbei der Evaluation des gewählten Versuchsaufbaus, des Probenahmeplans sowie geeigneter Untersuchungsparameter. Für die zweite Versuchsreihe wurde eine Dauer von fünf Monaten gewählt.

3.7.1 Versuchsreihe I

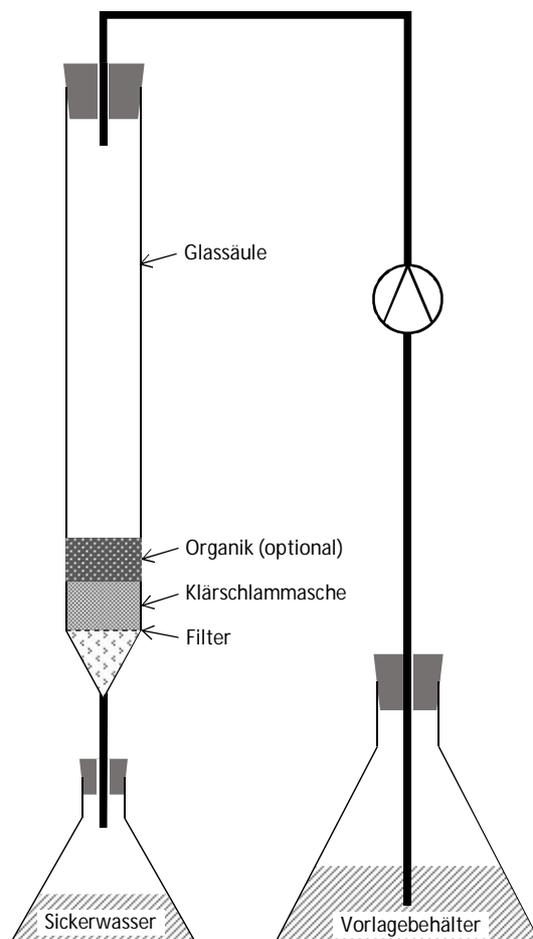


Abbildung 3-10: Versuchsaufbau Säulenversuch

Die Versuche zur zeitabhängigen Phosphorlaugung wurden in Anlehnung an die SAV 3 nach Heyer et al. (1998) sowie den Säulenversuchen nach Durner et al. (2004) entwickelt. Es kommen Glassäulen mit einer Höhe von 70 cm und einem Durchmesser von 8,5 cm zum Einsatz. Die Säulen verfügen über einen trichterförmigen Auslass am unteren Ende. Der Konus des Trichters wurde mit Kunststofffüllkörpern ausgefüllt. Auf diese wurde ein Filterpapier aufgelegt, um den Austrag von Klärschlammasche über das Sickerwasser zu verhindern. Im Anschluss wurden 26 g getrocknete Klärschlammasche handverdichtet eingebaut, wodurch sich eine Schichthöhe von etwa 2 cm ergab. Die Beaufschlagung mit künstlichem Regenwasser erfolgte mittels einer Dosierpumpe für 15 min täglich, über ein loses Schlauchende. Um eine Beeinträchtigung der Messergebnisse durch Verdunstung zu vermeiden, wurden Vorlage- und Sickerwasserbehälter verschlossen. Der schematische Versuchsaufbau ist in Abbildung 3-10 dargestellt.

Die eingesetzten Glassäulen haben den Vorteil, dass sich bevorzugte Fließwege und Totzonen zumindest im Randbereich bereits während Versuchsbetrieb gezeigt hätten.

Es wurde Klärschlammasche aus einem Zwischenlager auf der Deponie Raffelsberg eingesetzt. Diese war zum Zeitpunkt der Entnahme etwa 3 Wochen der Witterung ausgesetzt gewesen und stammte aus der Wirbelschichtfeuerungsanlage der WFA Elverlingsen GmbH. Die täglich applizierte Niederschlagsmenge betrug 30 ml, was einem durchschnittlichen Niederschlag von 5,3 l/m²-d oder 700 l/m²-a entspricht, wie er am Standort Mülheim an der Ruhr zu erwarten ist. Um die Versuchsbedingungen möglichst realistisch zu gestalten, wurde die tägliche Regenmenge auf Basis der Anzahl von Regentagen mit mehr als 1 mm Niederschlagshöhe ermittelt. Am gewählten Standort ist dies an 132 Tagen im Jahr der Fall. Die Versuchsreihe bestand aus 5 Versuchsansätzen. Es kamen Niederschläge mit unterschiedlichen pH-Werten zum Einsatz. Um eventuelle Einflüsse durch den Kontakt mit organischen Abfällen zu untersuchen, wurde bei zwei Versuchsansätzen eine Schicht aus Kompost auf die Klärschlammasche aufgebracht, zusätzlich wurde bei diesen Ansätzen eine größere Menge Klärschlammasche eingebaut, so dass diese eine Schichthöhe von etwa 4 cm aufwies. An jeweils drei Tagen pro Woche wurden für alle fünf Ansätze die ortho-Phosphatkonzentration und der pH-Wert im Sickerwasser bestimmt. Aus logistischen Gründen wurden die beiden Versuchsansätze mit Kompostabdeckung eine Woche später als die anderen Ansätze gestartet. In Tabelle 3-3 ist das Versuchsprogramm der ersten Versuchsreihe zusammengefasst.

Tabelle 3-3: Versuchsprogramm Säulenversuche, Versuchsreihe I

Kennz. ¹⁾	Beregnungsrate	Organik	pH-Wert	Versuchsbeginn	Versuchsende
1x/2	1-fach	-	2,0	08.01.2015	04.03.2015
1x/4,5	1-fach	-	4,5	08.01.2015	04.03.2015
1x/5,5	1-fach	-	5,5	08.01.2015	04.03.2015
1x/4,5/org	1-fach	x	4,5	15.01.2015	04.03.2015
1x/5,5/org	1-fach	x	5,5	15.01.2015	04.03.2015

¹⁾ Die Kennzeichnung ergibt sich aus den jeweiligen Werten für Beregnungsrate, pH-Wert und Organik

3.7.2 Versuchsreihe II

Aus den Beobachtungen und Ergebnissen der ersten Versuchsreihe ergaben sich zahlreiche Erkenntnisse, aus welchen für den zweiten Durchlauf folgende Änderungen abgeleitet wurden:

- Teilweiser Ersatz der Kunststofffüllkörper durch Glaswolle, um Funktion des Papierfilters zu unterstützen;
- Optimierung der Niederschlagsstreuung zwecks Vermeidung der Ausbildung bevorzugter Fließwege;
- identische Schichthöhen, um Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Darüber hinaus wurde ein deutlich längerer Versuchszeitraum von 166 Tagen angesetzt, was auch eine deutlich höhere Einbauhöhe erlaubte. Da das Ziel der Säulenversuche in der Simulation des Langzeitverhaltens der Klärschlammaschen lag, wurde das Versuchsprogramm erweitert, um durch unterschiedliche Niederschlagsraten längere Ablagerungszeiträume zu simulieren. Mit dem Ziel, eine gleichmäßige Verdichtung und somit gleichförmige Durchfeuchtung des Probenkörpers zu gewährleisten, erfolgte der Einbau der Klärschlammasche in mehreren Schichten. Diese wurden jeweils mit Hilfe einer Glasflasche verdichtet. Anschließend wurde die Masse der eingebauten Asche bestimmt.

Während bei der ersten Versuchsreihe vor allem die Entwicklung der Sickerwasserzusammensetzung im Vordergrund stand, um die prinzipielle Funktionalität des Versuchsaufbaus zu überprüfen, wurde das Untersuchungsprogramm im zweiten Durchgang um eine regelmäßige Feststoffanalytik ergänzt. Neben dem pH-Wert der Feststoffproben wurden die Parameter Phosphor, Calcium, Aluminium und Eisen bestimmt. Die Entnahme der Feststoffproben erfolgte durch seitliche Öffnungen der Glassäule. Diese waren im Normalbetrieb verschlossen, die Stutzen mit Schaumstoff ausgefüllt, um die Ausbildung von Totzonen zu verhindern. Wie in der ersten Versuchsreihe wurde erneut der Einfluss einer organikhaltigen Deckschicht untersucht, in dem drei der insgesamt zwölf Versuchsansätze mit Kompost abgedeckt wurden. Bei einem dieser drei Ansätze wurde zudem der Zutritt von Luftsauerstoff unterbunden, um einen Deponiekörper mit anaeroben Verhältnisse zu simulieren.



Abbildung 3-11: Filterschicht mit Glaswolle vor Einbau der Asche

Tabelle 3-4: Versuchsprogramm Säulenversuche, Versuchsreihe II

Kennz. ¹⁾	Beregnungsrate	pH-Wert Niederschlag	Organik	Anaerob
1x/2	1-fach (30 ml/d)	2,0	-	-
1x/4	1-fach	4,0	-	-
1x/5,5	1-fach	5,5	-	-
1x/5,5/org	1-fach	5,5	X	-
2x/4	2-fach (60 ml/d)	4,0	-	-
2x/5,5	2-fach	5,5	-	-
2x/5,5/org	2-fach	5,5	X	-
2x/5,5/org/an	2-fach	5,5	X	X
4x/2	4-fach (120 ml/d)	2,0	-	-
4x/4	4-fach	4,0	-	-
4x/5,5	4-fach	5,5	-	-
4x/5,5/org	4-fach	5,5	X	-

¹⁾ Die Kennzeichnung ergibt sich aus den jeweiligen Werten für Beregnungsrate, pH-Wert, Organik und Anaerob

In Tabelle 3-4 ist das Versuchsprogramm einschließlich der Kurzbezeichnungen der einzelnen Versuchsansätze aus Versuchsreihe II zusammengefasst. Die Versuchsreihe wurde am 02.04.2015 gestartet und endete am 14.09.2015. Infolge der täglichen Beregnung und der Vernachlässigung regenfreier Tage bei der Bemessung des täglichen Niederschlages, konnten in diesem Zeitraum folgende Ablagerungszeiträume simuliert werden:

Tabelle 3-5: Simulationszeitraum in Abhängigkeit von der Berechnungsrate

Berechnungsrate	Simulierter Zeitraum
1-fach	1,25 a
2-fach	2,50 a
4-fach	5,00 a



Abbildung 3-12: Versuchsaufbau Säulenversuche Versuchsreihe II

4 Charakterisierung der Deponatproben

Im vorliegenden Kapitel werden anhand der Ergebnisse aus abfalltechnischer Basisanalytik, Elementaranalytik, Phosphoranalytik und Röntgendiffraktometrie die sechs unterschiedlichen Deponate charakterisiert und ihre Qualität hinsichtlich des Einsatzes in verschiedenen Phosphorrückgewinnungsverfahren bewertet.

4.1 Organoleptische Ansprache

4.1.1 Siedlungsabfalldeponat (SiA)

Das heterogene Material der Deponie Pohlsche Heide zeigte hohe Volumenanteile an Kunststoffen sowie einzelne Zonen dunklen, feuchten Materials vermutlich organischen Ursprungs. Darüber hinaus waren Zonen mit hohen Anteilen mineralischer Feststoffe festzustellen. Abbildung 4-1 zeigt exemplarisch Teile des Probenmaterials aus einer der Probebohrungen (vergleiche Kapitel 3.1.1). Im Vergleich zu den anderen Schürfen wurde bei K3 ein höherer Anteil Grünschnitt festgestellt.



Abbildung 4-1: Bohrkern PBK1.1; unten: 0-3,m; oben: 5-8m

4.1.2 Müllverbrennungsschlacke (MVS)

Das Material aus der MVA-Schlacke war grau und vorwiegend feinkörnig mit vereinzelt Konglomeraten. Die Bohrkern wiesen einige Horizonte mit abweichender Färbung oder Korngröße auf. Vereinzelt waren metallische Reststoffe wie Besteck, Münzen oder Kabelreste nachweisbar.



Abbildung 4-2: Bohrung auf MVA-Schlackedeponie Offenbach (l), Bohrkern (r)

4.1.3 Natürlich entwässerter Klärschlamm (KSnat)

Wie bereits im Luftbild (Abbildung 3-5) zu erahnen, zeigte der Schlammplatz Galp flächenweise einen starken Bewuchs vorwiegend mit Schilf und kleineren Büschen. Nach der mechanischen Vorbehandlung war das Material homogen, pumpfähig und wies einen erdig- Fauligen Geruch auf. Nach Zugabe des Flockungspolymers und der anschließenden Entwässerung ergibt sich ein weitgehend homogenes, krümeliges, schwarzes Material. Eine weitere Probe, die direkt aus dem Schlammplatz entnommen wurde, ohne Zugaben von Flockungsmitteln und mechanische Entwässerung, wies eine gallertartige Konsistenz auf.



Abbildung 4-3: Schlammplatz Galp (von l. n. r.): Mechanische Reinigung, Zwischenlager, Probenmaterial

4.1.4 Kalk-Eisen-stabilisierter Klärschlamm (KSke)

Auf der Filterkuchendeponie Raffelberg, welche zum Zeitpunkt der Probennahme über keine Oberflächenabdichtung verfügte, zeigte das Ablagerungsfeld des Kalk-Eisen stabilisierten Klärschlammes einen starken, teils mannshohen Bewuchs, vornehmlich mit Brennnesseln. Das oberflächennahe Material bis etwa 50 cm Tiefe war bräunlich-grau bei einem erdigen Geruch. In größerer Tiefe war das Material dunkler, teils schwarz bei fauligem Geruch. Das Material zeigte weiterhin schwarze Einschlüsse sowie kleine kieselartige Konglomerate.



Abbildung 4-4: Probenahmestelle Kalk-Eisen-stabilisierter Klärschlamm (l) und entnommenes Material (r)

4.1.5 Mineralisch stabilisierter Klärschlamm (KSms)

Ebenso wie beim Kalk-Eisen stabilisierten Klärschlamm zeigte sich ein hoher Bewuchs, vornehmlich mit Brennnesseln, aber auch mit Gräsern und Wildkräutern. Das oberflächennahe Material war grau mit weißen Einschlüssen. Es wies einen hohen Anteil teils steinartiger Konglomerate und Einschlüsse auf. Ab einer geringen Tiefe wies das Material einen starken Ammoniakgeruch auf, bei leicht bräunlicher Färbung.



Abbildung 4-5: Probenahmestelle mineralisch stabilisierter Klärschlamm (l) und entnommenes Material (r)

4.1.6 Klärschlammmasche (KSA)

Am Ort der Probennahme zeigte sich lediglich leichte grasartige Vegetation. Das Material war homogen und feinkörnig bei vereinzelter Bildung von Konglomeraten. Es zeigte eine rötlich braune Färbung und wies keinerlei Geruch auf. Die Ablagerungsfläche war wie an allen drei Probennahmestellen des Standortes Raffelberg begeh- und befahrbar.



Abbildung 4-6: Probenahmestelle Klärschlammmasche (l) und entnommenes Material (r)

Als Vergleichsmaterial zum Klärschlammaschedeponat wurden frische Kesselasche aus der Wirbelschichtfeuerungsanlage Elverlingsen, aus welcher auch das Deponat stammte, herangezogen sowie selbiges Material nach mehrwöchiger Haldenlagerung auf der Deponie. Im Vergleich zur frischen Asche war das Deponat grobkörniger und wies, infolge des Bewuchses, sichtbare organische Verunreinigungen wie Wurzeln und Blätter auf. Die frische Kesselasche wies im Vergleich zum deutlich rotbraunen Deponat eine gräuliche Färbung auf. In dem Material aus der Haldenlagerung waren nach mehrwöchigem Witterungseinfluss erste, lose Konglomerate zu finden. Die vom Deponat bekannte rotbraune Färbung war deutlich ausgeprägter als bei der frischen Kesselasche. Die Konglomerate im Deponat und in dem Material aus der Haldenlagerung waren meist durch geringe mechanische Belastung zu zerstören.



Abbildung 4-7: Vergleichsproben – Kesselasche aus der WFA-Elverlingsen (links) und nach mehrwöchiger Haldenlagerung (rechts)

4.2 Abfalltechnische Basisanalytik

4.2.1 Wassergehalt und Trockensubstanz

Infolge eines, bei der Probennahme festgestellten, teilweisen Sickerwassereinstaus in der Deponie Pohlsche Heide, wiesen die entnommenen Proben große Schwankungen im Wassergehalt auf. Die gemessenen Werte bewegten sich im Bereich zwischen 35% und 55%. Das in dieser Studie vorwiegend betrachtete Feinkorn wies gegenüber den trockeneren Be-

reichen leicht niedrigere Wassergehalte von etwa 25 bis 30% auf. Die Müllverbrennungsschlacke zeigte den größten Anteil an Feststoffen auf. Der natürlich entwässerte Klärschlamm wies bei direkter Probenahme rund 14% Trockensubstanzgehalt auf, durch die mechanische Entwässerung verdoppelte sich der Wert auf 28%. Der Kalk-Eisen-stabilisierte Klärschlamm wies einen Trockensubstanzgehalt von 49% auf, beim mineralisch stabilisierten Klärschlamm sowie die Klärschlammasche lagen die Werte bei 70%.

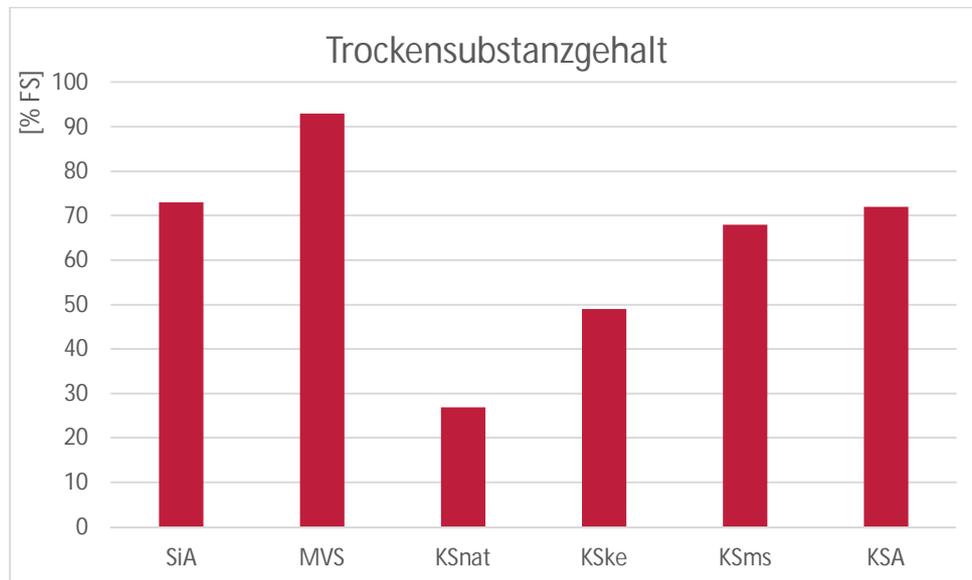


Abbildung 4-8: Trockensubstanzgehalt der Deponate

4.2.2 Organikgehalt

Der Glühverlust des Siedlungsabfalldeponats weist Schwankungen im Bereich von 8 – 40% TS auf. Beim Feinkorn zwischen 1 und 8 mm Korndurchmesser liegt der Wert zwischen 10 und 25% TS. In Abbildung 4-9 ist der Mittelwert dieser Fraktion für Schurf K3 aufgeführt. Dieses Material kam auch bei den weiteren Analysen zum Einsatz. Der Glühverlust der Müllverbrennungsschlacke liegt bei 2% TS. Der natürlich entwässerte Klärschlamm weist mit 44% TS den höchsten Glühverlust auf, der Kalk-Eisen stabilisierte Klärschlamm kommt hier mit 21% TS auf knapp die Hälfte. Der Glühverlust des mineralisch stabilisierten Klärschlamm erreicht mit 12% TS im Vergleich zu KSnat gut ein Viertel. Die Klärschlammasche erreicht mit der Müllverbrennungsschlacke vergleichbare Werte.

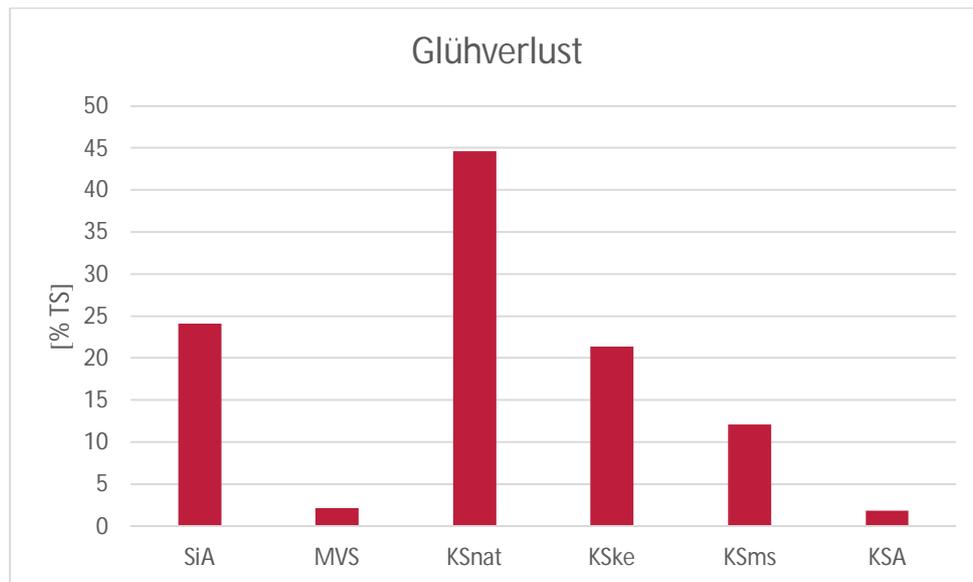


Abbildung 4-9: Glühverlust der Deponate

Die gemessenen Werte des Gesamten organischen Kohlenstoffs verhalten sich analog zu den Beobachtungen beim Glühverlust.

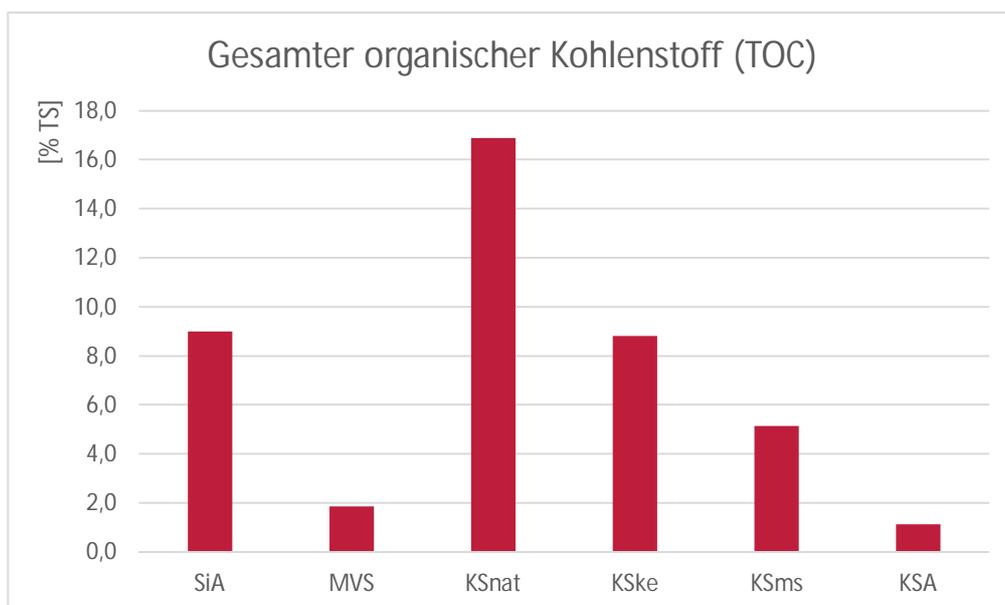


Abbildung 4-10: Organischer Kohlenstoff im Feststoff (TOC)

4.2.3 pH-Wert

Die Siedlungsabfälle sowie die konditionierten Klärschlämme weisen pH-Werte im neutralen Bereich auf. Die Wert des natürlich entwässerten Klärschlamm bewegt sich im leicht sauren, die der thermisch vorbehandelten Deponate im leicht alkalischen Bereich.

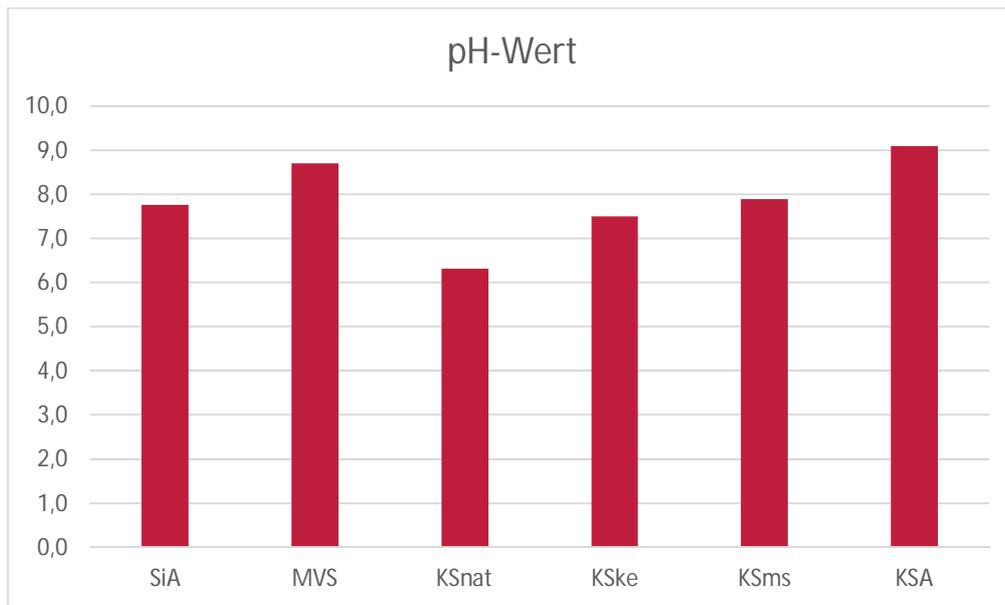


Abbildung 4-11: pH-Wert der Deponate

4.3 Phosphorgehalt

4.3.1 Vergleich der untersuchten Deponate

Bei der vergleichenden Bewertung der Inhaltsstoffe der unterschiedlichen Deponate ist zu beachten, dass die Trockensubstanz als Bezugsgröße durch die Höhe der organischen Substanz beeinflusst wird. Durch Verringerung der organischen Substanz, infolge des biologischen Abbaus während der Lagerzeit, werden Schwermetalle aufkonzentriert. Durch die weitgehende Oxidation der organischen Substanz bei der Verbrennung ist dieser Effekt bei Schlacken und Aschen besonders ausgeprägt. Gegenüber frischen Schlämmen (Rohschlamm, Faulschlamm) mit Anteilen an organischer Substanz von 45 bis 85% kann der Aufkonzentrationsfaktor zwischen 1,3 und 5 liegen.

Auch die zur Anwendung kommenden Zuschlagsstoffe erschweren einen Vergleich und eine Generalisierung der Ergebnisse. Die insbesondere vor dem Sachverhalt, dass die Qualität und der Umfang der Zuschlagstoffe stark variieren.

In Abbildung 4-12 sind die gemessenen Phosphorgehalte der verschiedenen Deponate bei unterschiedlichen Analysemethoden dargestellt. Der rote Balken zeigt jeweils den Wert der Photometrischen Analyse nach Schwefelsäureaufschluss gemäß Kapitel 3.2.2 bei 5 ml 98%-tiger Schwefelsäure in der Elutionslösung. Der graue Balken gibt den Wert der photometrischen Analyse nach Königswasseraufschluss wieder, der blaue Balken das Ergebnis der ICP-Messung. Bei den photometrischen Analysen wurde jeweils das Ortho-Phosphat gemessen. Die rote Linie markiert den Grenzwert der Phosphatrückgewinnungspflicht für Klärschlämme, wie sie für 2025 geplant ist (BMUB, 2015). Aufgrund der geringen Unterschiede zwischen den Ergebnissen bei unterschiedlichen Messverfahren kann die photometrische Phosphatmessung nach Schwefelsäureaufschluss für die meisten Materialien als zuverlässig angesehen werden, ein weiterer Aufschluss wie bei der Gesamtposphoranalyse erzielt bei niedrigen pH-Werten keine höheren Ergebnisse.

Die untersuchten Proben aus der Siedlungsabfalldéponie wiesen Werte zwischen 0,8 und 1,9 g P/kg TS auf. Die in Abbildung 4-12 dargestellten Werte geben die Mittelwerte der Kornfraktion 1 – 4 mm des Schurfes K3 wieder, welche im Vergleich die höchsten Ergebnisse bei den Siedlungsabfällen darstellen. Hinsichtlich der Müllverbrennungsschlacke wurden bei

Schwefelsäureaufschluss zwischen 2,0 und 3,6 g P/kg TS bei Königswasseraufschluss 4,2 bis 5,8 mg P/kg TS gemessen. Der Mittelwert von 2,8 g P/kg TS bei Schwefelsäureaufschluss liegt rund 43% unterhalb des Königswasseraufschlusses mit im Mittel 4,97 g P/kg TS bei photometrischer Messung und 30% unter den Ergebnissen der ICP-Messung. Versuche zur Phosphorlösung mit Salzsäure aus Müllverbrennungsschlacke lieferten vergleichbare Werte wie der Königswasseraufschluss. Der natürlich entwässerte Klärschlamm erreicht Werte von 32 bis 33 g P/kg TS bei photometrischer Analyse nach Schwefelsäure- und Königswasseraufschluss. Der Wert der ICP-Messung fällt gegenüber den anderen Methoden deutlich ab. Beim Kalk-Eisen stabilisierten Klärschlamm liegt der Wert beim schwefelsaurem Aufschluss mit knapp 20% Differenz deutlich unter dem Wert nach Königswasseraufschluss. Insgesamt bewegen sich die Werte für dieses Material um die 15 - 16 g P/kg TS, liegen also etwa bei der Hälfte des natürlich entwässerten Klärschlammes. Mit 7 – 8 g P/kg TS liegt der Phosphorgehalt des mineralisch stabilisierten Klärschlammes bei etwa einem Viertel im Vergleich zu dem Material aus dem Schlammplatz.

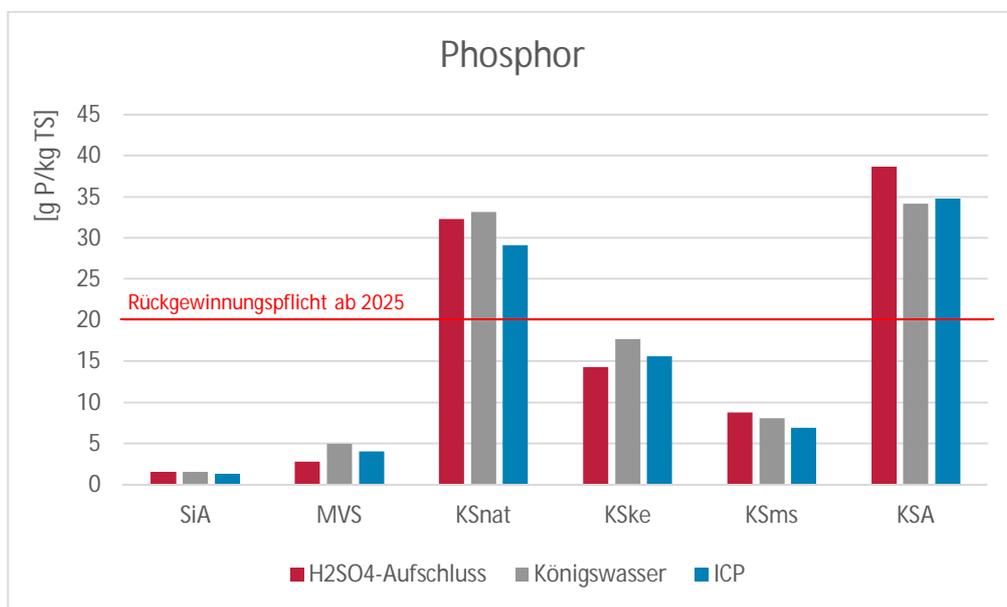


Abbildung 4-12: Messergebnisse für den Phosphorgehalt der Deponate, bei unterschiedlichen Aufschluss- und Messverfahren

4.3.2 Tiefenorientierte Phosphormessungen Siedlungsabfalldeponie

Die Probebohrungen auf der Deponie Pohlsche Heide im Jahr 2013 erlaubten eine erste, tiefenorientierte Beprobung des Siedlungsabfalldeponats. Da zu diesem Zeitpunkt noch keine ausreichenden Erfahrungen mit dem Material vorlagen, wurde das gelöste Phosphat nach schwefelsaurem Aufschluss bei pH 2,0 gemessen. Der optimale pH-Wert zur Lösung des Phosphors aus Siedlungsabfall liegt jedoch deutlich darunter (siehe Kapitel 4.9), weshalb Minderbefunde möglich sind. Abbildung 4-13 dient daher einer rein qualitativen Betrachtung der Phosphorverteilung über die Tiefe.

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, ergibt sich keine Korrelation zwischen Tiefe und Phosphorgehalt der Probe. Während bei PBK 2.2 der Phosphorgehalt mit zunehmender Tiefe abnimmt, nimmt er bei PBK 3.1 leicht zu. Bei anderen Bohrkernen fällt der Wert zunächst ab, um weiter unten wieder anzusteigen (PBK 2.1, PBK 1.2).

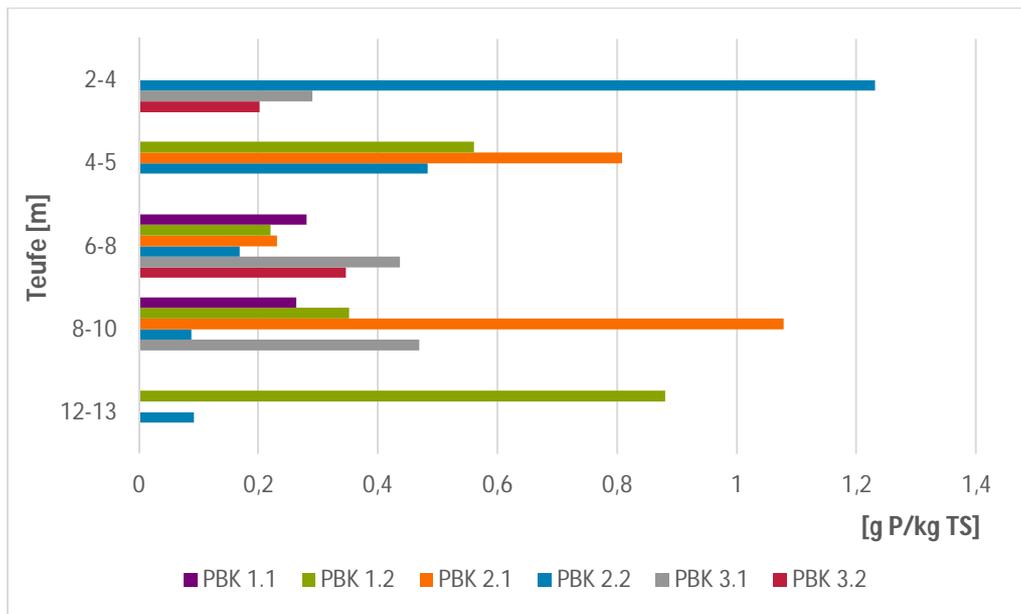


Abbildung 4-13: Phosphorkonzentration in Abhängigkeit von der Teufe bei den Probebohrungen auf der Deponie Pohlische Heide

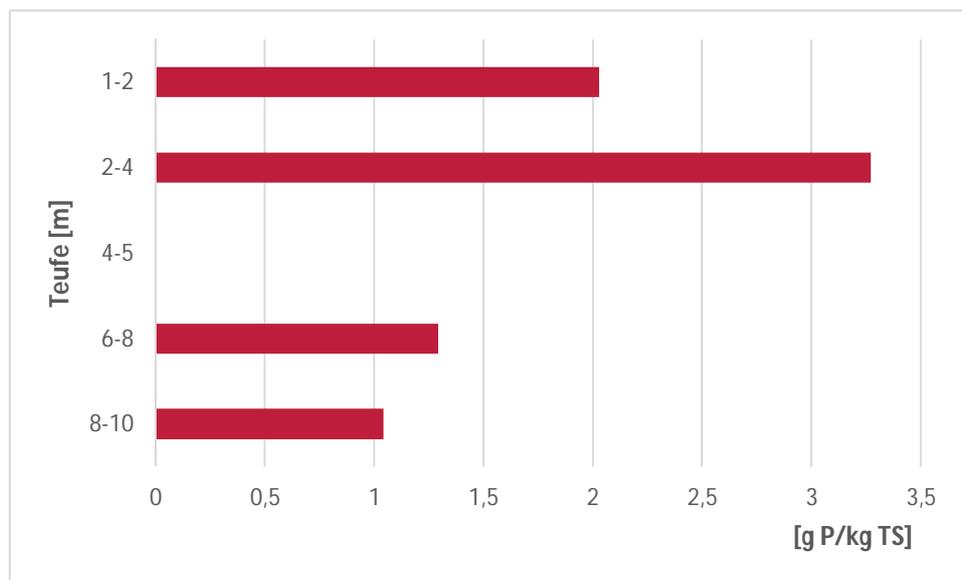


Abbildung 4-14: Phosphorgehalt bei Referenzbohrung R in Abhängigkeit von der Teufe

In Abbildung 4-14 sind die Daten einer im Rahmen der Probebohrungen durchgeführten Referenzbohrung dargestellt. Das Material wies bei 3 m graue und weiße Kristalle auf. Bei den Probebohrkernen wiesen einige Profile schwarze oder organisch-schwarze Horizonte auf. Dies war vor allem bei PBK 1.1 auf 10 m und bei PBK 1.2 auf 5 m Tiefe der Fall.

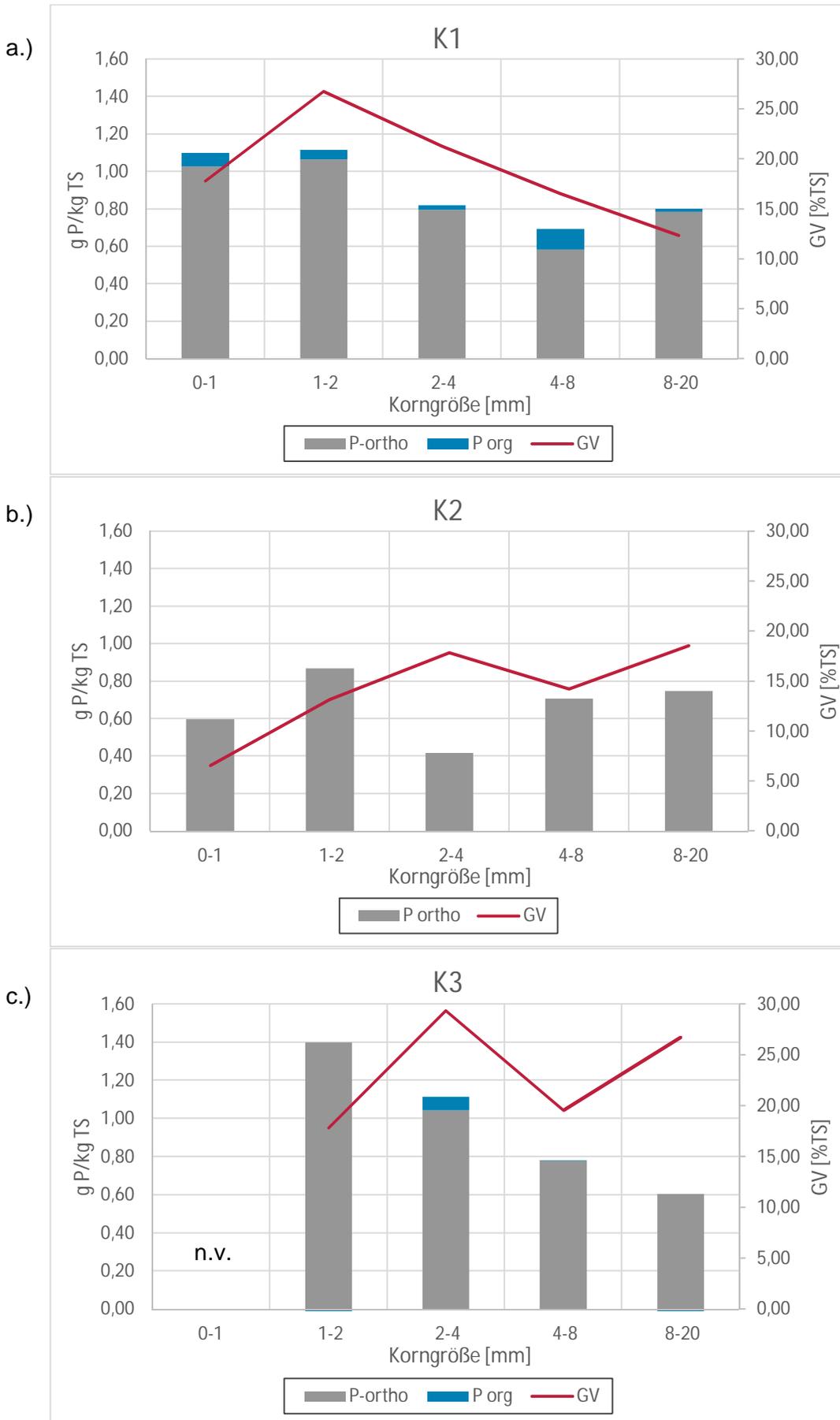


Abbildung 4-15a-c: Ortho-Phosphat (als $PO_4\text{-P}$), Organo-Phosphor und Glühverlust bei verschiedenen Korngrößen im Siedlungsabfall

Die Phosphorgehalte verschiedener Siebschnitte der Siedlungsabfallproben sind in Abbildung 4-15 den jeweiligen Glühverlusten gegenübergestellt. Der Wert für Organo-Phosphor entspricht hierbei der Differenz zwischen Gesamtphosphor und Ortho-Phosphat wobei für K2 keine Daten zum Gesamtphosphor vorliegen. Kampagnenübergreifend sind keine Korrelationen zwischen dem Glühverlust und dem Phosphor- oder Ortho-Phosphatgehalt zu erkennen.

4.3.3 Tiefenorientierte Phosphatanalysen MVA-Schlackedeponie

Für die Bohrungen B1-B5 wurde tiefenorientiert das gelöste Ortho-Phosphat nach schwefelsaurem Aufschluss bei verschiedenen Säurekonzentrationen gemessen (vergleiche Kapitel 3.2.2 und 4.9). Zum tiefenorientierten Vergleich der Phosphorkonzentrationen werden nachfolgend analog zu Kapitel 4.3.1 die Werte bei Zugabe von 5ml 98%-tiger Schwefelsäure aufgeführt.

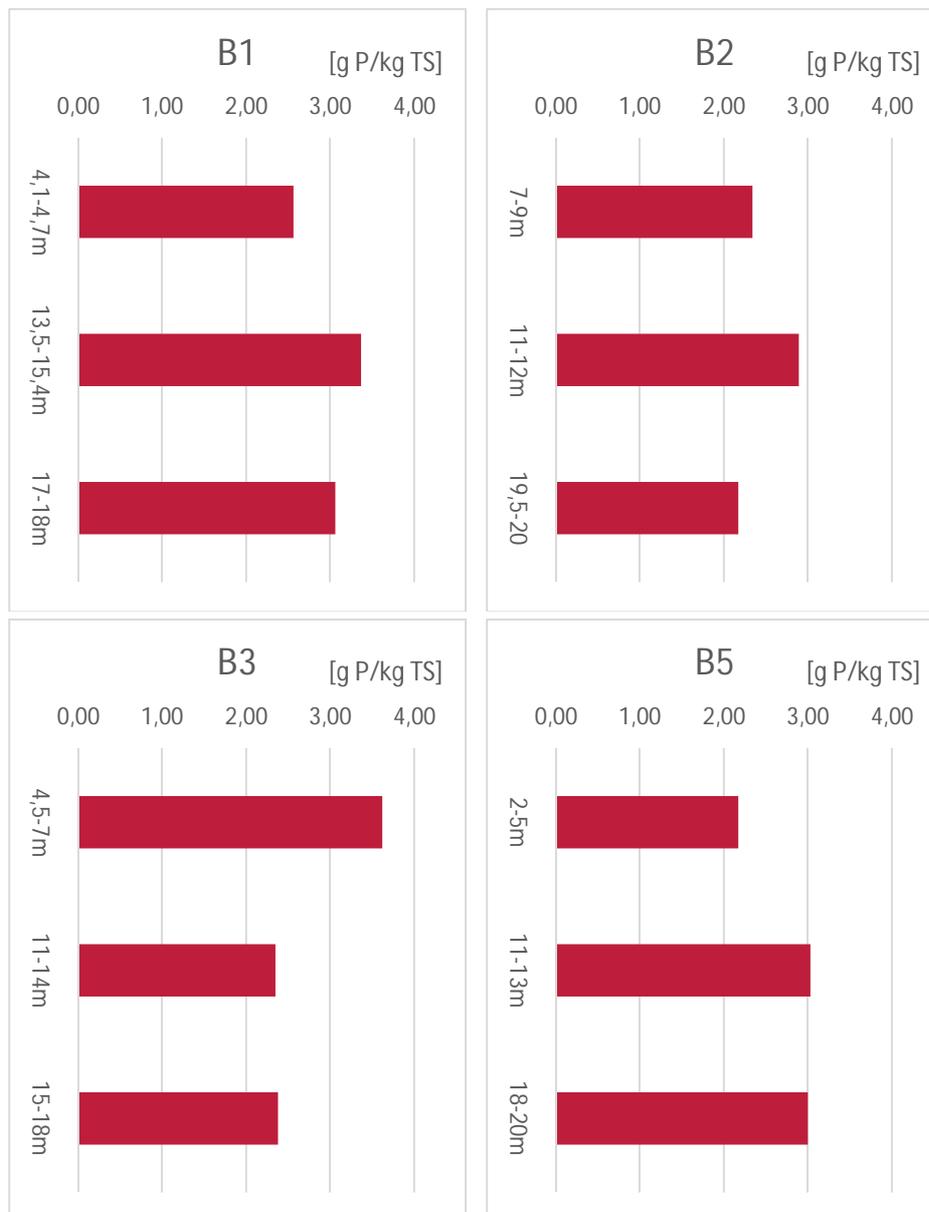


Abbildung 4-16: Tiefenorientierte Darstellung der Phosphorgehalte in der MVA-Schlackedeponie Offenbach

Bei Betrachtung der Diagramme in Abbildung 4-16 lassen sich keine eindeutigen Hinweise für Umlagerungen erkennen. Zwar weisen die Profile von Bohrkern B1 und B5 in der Tendenz eine leichte, für Umlagerungsprozesse typische Zunahme der Konzentration mit zu-

nehmender Tiefe auf, für die übrigen Bohrkerne ist dies jedoch nicht zu erkennen. Insbesondere Bohrkern B3 weist eher eine atypische Abnahme der Konzentration über die Tiefe auf.

4.4 Säureverbrauch bei der nasschemischen Phosphorrückgewinnung

Um die Effizienz nasschemischer Aufbereitungsverfahren mit saurer Aufschlussstufe zu beurteilen werden im Folgenden die zur optimalen Phosphorextraktion benötigten spezifischen Säuremengen dargestellt. Hierbei liegen jeweils die Daten zugrunde, bei welchen nach obigen Ergebnissen das Verhältnis zwischen der eingesetzten Säuremenge und dem gelösten Phosphor minimal wird, bei gleichzeitig möglichst maximaler Phosphorextraktion. In Abbildung 4-17 ist hierzu das Verhältnis von Schwefelsäure zu Trockensubstanz der Proben dargestellt. Wie zu sehen ist, wird beim Siedlungsabfall die geringste Säuremenge benötigt um die optimalen Bedingungen zur Phosphorextraktion einzustellen. Der Grund hierfür liegt im Wesentlichen in einer im Vergleich zu den anderen Materialien geringen Pufferkapazität. Es folgen die Müllverbrennungsschlacke und die Klärschlammasche. Bei den Klärschlämmen weist der mineralisch stabilisierte Klärschlamm mit rund 400 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{kg TS}$ den geringsten Säurebedarf für die notwendige pH-Wertabsenkung auf. Da beim natürlich entwässerten Klärschlamm der pH-Wert weniger weit abgesenkt muss ist auch hier von einer im Vergleich zu KSms höheren Pufferkapazität auszugehen.

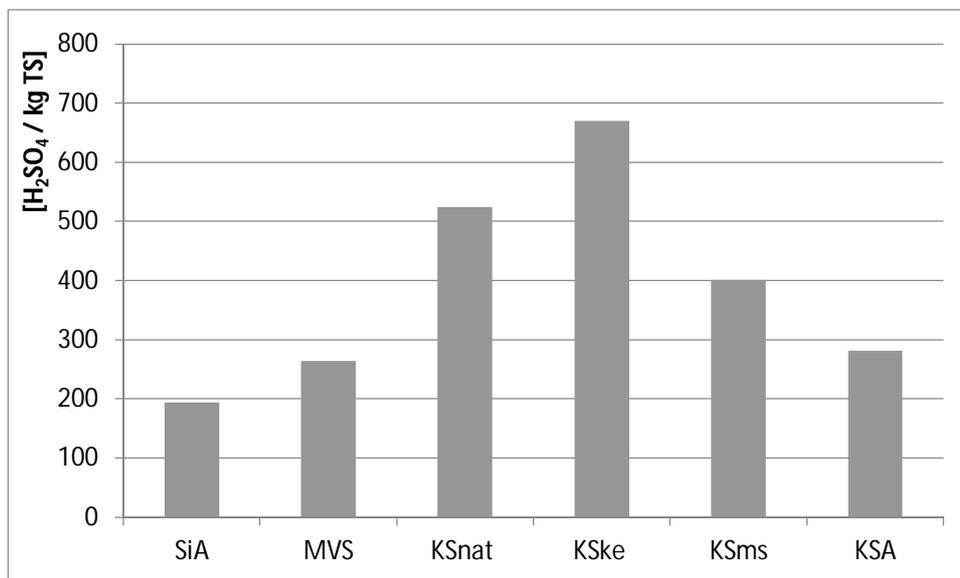


Abbildung 4-17: Säurebedarf zur optimalen Phosphorextraktion in Bezug auf die Trockenmasse

Der höchste Säurebedarf in Bezug auf die Trockensubstanz fällt beim Kalk-Eisen stabilisierten Klärschlamm an. Dies ist zum einen auf die notwendige starke pH-Wertabsenkung, zum anderen auf eine hohe Pufferkapazität infolge des sehr hohen Calciumgehalts zurückzuführen. Der Säurebedarf in Bezug auf die Trockensubstanz eignet sich zwar zur weiteren Charakterisierung der Ausgangsmaterialien, bei der bilanziellen Bewertung der sauren Phosphorextraktion trifft dies hingegen nur eingeschränkt zu. Besser geeignet ist der Blick auf das Verhältnis von Säure zu extrahiertem Phosphor, wie er in Abbildung 4-18 dargestellt ist. Vor allem infolge des geringen Phosphorgehalts erreichte das Siedlungsabfalldeponat mit rund 190 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g P}$ einen extrem hohen Säurebedarf. Dieser ist mehr als 20-mal so hoch wie bei der Klärschlammasche mit 8,0 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g P}$. Die Müllverbrennungsschlacke sowie die durch Zuschlagstoffe beeinträchtigten Klärschlämme KSkE und KSms zeigen ebenfalls deutlich erhöhte Säureverbräuche.

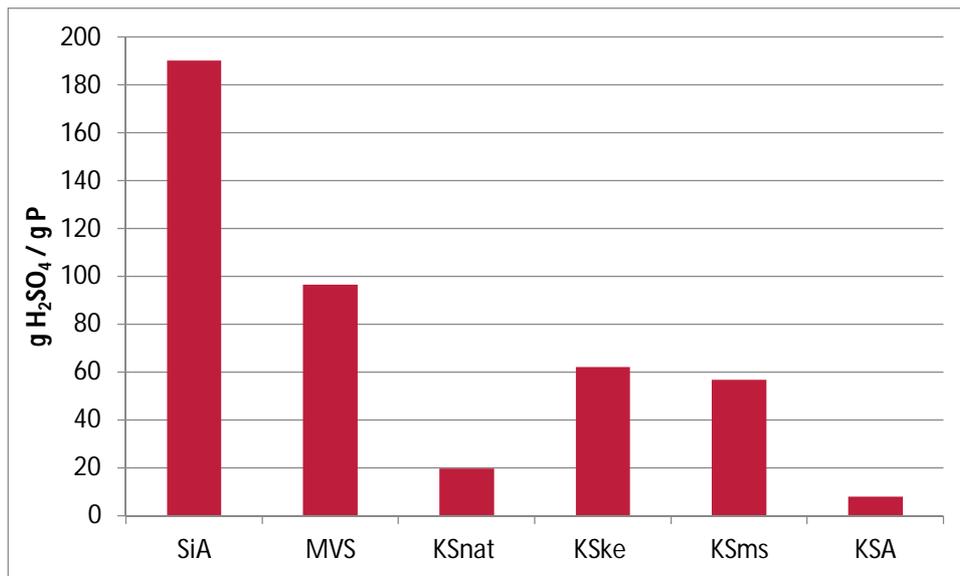


Abbildung 4-18: Säurebedarf zur optimalen Phosphorextraktion in Bezug auf die extrahierte Phosphormenge

Wie in Abbildung 4-12 zu sehen, liegt der Phosphorgehalt dieser vier Deponate ebenfalls deutlich unterhalb des geplanten Grenzwertes zur Phosphorrückgewinnung, welcher einzig vom natürlich entwässerten Klärschlamm und der Klärschlammasche unterschritten wird. Mit Blick auf Phosphorgehalt und Säureverbrauch lässt sich somit zusammenfassen, dass aus technischer Sicht die Siedlungsabfälle sowie die Müllverbrennungsschlacke kaum und die qualitativ beeinträchtigten Klärschlämme KSke und KSms nur eingeschränkt für nasschemische Verfahren zur Phosphorrückgewinnung geeignet sind. Der natürlich entwässerte Klärschlamm sowie die Klärschlammasche bewegen sich in Bezug auf ihre Zusammensetzung und ihr Lösungsverhalten innerhalb der jeweiligen Schwankungsbreite vergleichbarer Frischmaterialien.

4.5 Messung der Phosphatlöslichkeit mittels CAL- und DL-Auszug

In Abbildung 4-19 ist die Löslichkeit des Phosphates nach CAL- und DL-Auszug in den verschiedenen Deponaten dargestellt. Die prozentuale Löslichkeit ergibt sich dabei aus der im jeweiligen Auszug nachgewiesenen Phosphatfracht zu derjenigen, wie sie nach Königswasseraufschluss ermittelt wurde.

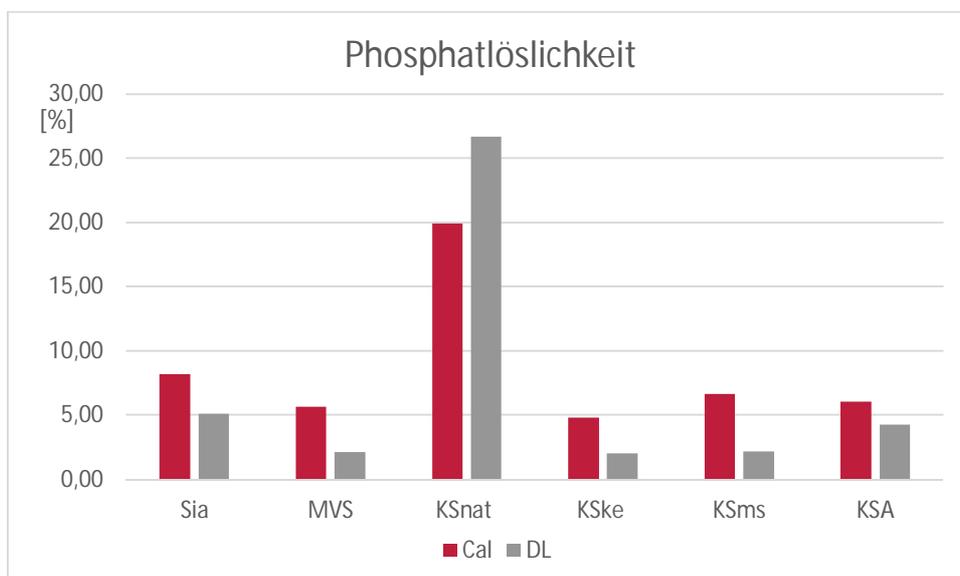


Abbildung 4-19: CAL- und DL-Löslichkeit des Phosphats in den untersuchten Deponaten

Wie bereits in Kapitel 3.2.5 erwähnt, dienen beide Auszüge zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphates. Der DL-Auszug arbeitet dabei in einem niedrigerem pH-Bereich und soll zusätzlich das apatitgebundene Phosphat lösen. Beide Methoden dienen der Bodenanalytik im Agrarbereich. Die Eignung der Methode zur Abschätzung der Pflanzenverfügbarkeit ist dabei nach Leppin (2007) insofern eingeschränkt, als dass sich keine der Methoden in der Lage zeigte, organisch gebundenes Phosphat aufzuschließen. Bis auf den natürlich entwässerten Klärschlamm weisen alle Proben eine niedrige CAL- und DL-Löslichkeit auf. Auffällig ist, dass die Löslichkeit nach CAL-Auszug ebenfalls bei allen Proben außer KSnat deutlich über derjenigen nach DL-Auszug liegt, obgleich dieser nominell den stärkeren Aufschluss darstellt.

4.6 Elementaranalytik

4.6.1 Störionen

Unter Störionen im Sinne dieser Studie werden die Elemente Kalzium, Eisen und Aluminium bezeichnet. Diese sind nicht als schädlich eingestuft. Als Kationen gehen sie jedoch unter bestimmten Umständen enge Bindungen mit dem Anion Phosphat ein. Somit können diese Elemente die Löslichkeit und damit die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphates beeinflussen.

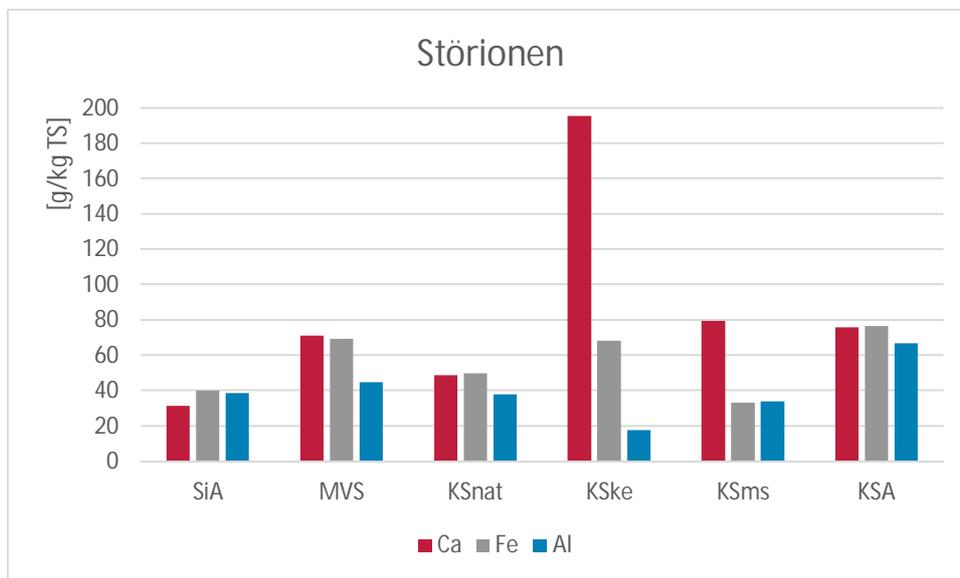


Abbildung 4-20: Konzentration der Störionen in den untersuchten Deponaten

Wie in Abbildung 4-20 zu sehen, ist die Befrachtung der verschiedenen Deponate mit Ausnahme des Kalziumgehaltes im Kalk-Eisen-stabilisierten Klärschlamm ähnlich. Das Siedlungsabfalldeponat weist leicht geringere Frachten auf, während die Asche und die Schlacke die obere Grenze markieren. Der Kalk-Eisen-stabilisierte Klärschlamm sticht deutlich hervor, der Kalziumgehalt übertrifft den des unbehandelten Klärschlammes um das Fünffache und auch der Eisengehalt ist verglichen mit den anderen Schlämmen leicht erhöht.

Abbildung 4-20 und die abgeleiteten Aussagen beziehen sich auf die absoluten Konzentrationen der Ionen. Wichtiger für die Beurteilung der Auswirkung der Störionen auf die Löslichkeit einer Verbindung ist jedoch das Verhältnis zwischen Anionen und Kationen, in diesem Fall von Störion zu Phosphat. So weist Calciumdihydrogenphosphat ($\text{Ca}[\text{H}_2\text{PO}_4]_2$) eine deutlich höhere Löslichkeit als beispielsweise Hydroxylapatit ($\text{Ca}_5[\text{F},\text{Cl},\text{OH}](\text{PO}_4)_3$). Das Verhältnis von Störionen zu Phosphor ist in Abbildung 4-21 dargestellt. Diese Werte erlauben eine erste qualitative Abschätzung der Phosphatlöslichkeit. Wie zu erkennen ist, weist das Siedlungsabfalldeponat hierbei mit 56 mol/mol P die mit Abstand höchsten Werte auf, obgleich die eigentliche Fracht vergleichsweise moderat ausfällt. Bei der Müllverbrennungsschlacke liegt das stöchiometrische Verhältnis bei gut der Hälfte von jenem des Siedlungsabfalls, je-

doch noch deutlich höher als bei den anderen Proben. Der natürlich entwässerte Klärschlamm und die Klärschlammasche weisen mit 3 beziehungsweise 5 mol/mol P die niedrigsten Werte auf. Insgesamt weisen die Werte aller sechs Materialien auf eine deutliche Beeinträchtigung der Phosphatlöslichkeit hin.

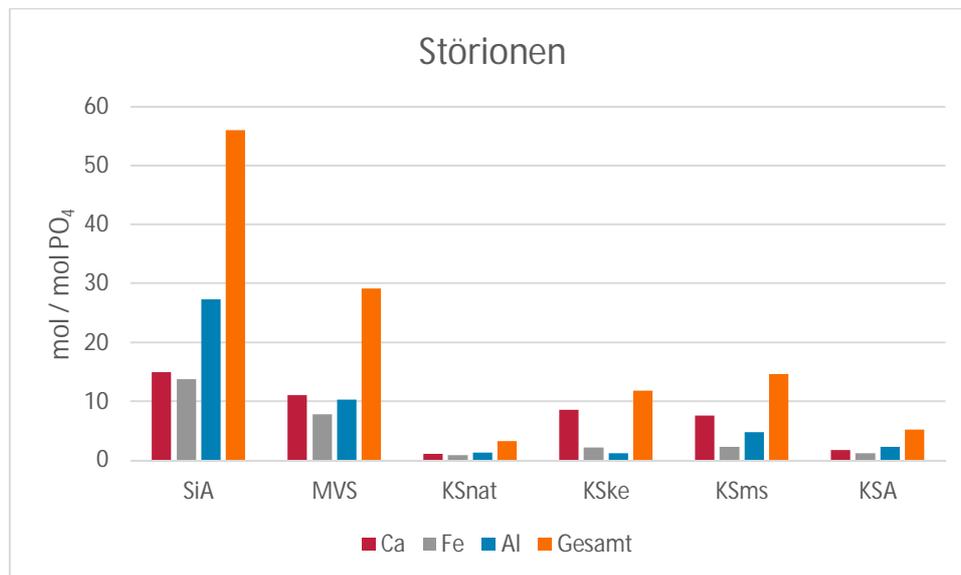


Abbildung 4-21: Molares Verhältnis von Störionen zu Phosphor

4.6.2 Schwermetalle

Die Schwermetallbelastung ist ein wichtiger Indikator für die Qualität eines Wertstoffes bei der Verwendung als Dünger oder in der Düngemittelproduktion. Aus diesem Grund wurden im Rahmen der Studie die nach DüMV relevanten Schwermetallkonzentrationen der verschiedenen Deponate gemessen. Um die Qualität der Proben bewerten zu können, werden sie, soweit vorhanden, dem jeweiligen Grenzwert sowie dem Schwellenwert zur Kennzeichnungspflicht gemäß Düngemittelverordnung (DüMV, Stand 5.12.2012) gegenübergestellt.

Die Schwermetallbelastungen liefern auch Hinweise für die anwendbaren methodischen Ansätze sowie zu erwartenden Aufwendungen bei der Erzeugung von Phosphatdüngemitteln.

Zur weiteren Einordnung der Klärschlammanalysen zeigt Tabelle 4-1 die zeitliche Entwicklung der mittleren Schwermetallbelastung in Klärschlämmen zwischen 1983 und 2006. Wie zu erkennen ist hat die Belastung bei der Mehrzahl der Schwermetalle im Lauf der Zeit zu Teil deutlich abgenommen. Eine Ausnahme stellen Kupfer und Zink dar, welche vor allem durch haustechnischen Installationen stammen. In Tabelle 4-2 werden die Belastungen in der Bundesrepublik denen in Nordrhein-Westfalen gegenübergestellt. Es ist zu beachten, dass eine Berichtspflicht nur bei Klärschlämmen bestand, die zur Verwertung vorgesehen waren. Darüber hinaus wurden meist nur die in der Klärschlammverordnung geregelten Schwermetalle erfasst (Friedrich et al. 2001).

Tabelle 4-1: Entwicklung der mittleren Schwermetallgehalte im kommunalen Klärschlamm in Deutschland (Wiechmann et al. 2012)

mg/kg TS	1977	1982	1986-1990	1998	2001	2003	2005	2006
Blei	220	190	113	63	53	48	40,4	37,2
Cadmium	21	4,1	2,5	1,4	1,2	1,1	0,97	0,96
Chrom	630	80	62	49	45	42	37,1	36,7
Kupfer	378	370	322	289	304	305	306,4	300,4
Nickel	131	48	34	27	27	27	25,2	24,9
Quecksilber	4,8	2,3	2,3	1	0,8	0,7	0,59	0,59
Zink	2.140	1.480	1.045	835	794	746	738,2	713,5

Tabelle 4-2: Schwermetallbelastungen in Kommunalen Klärschlämmen: Vergleich Bundesrepublik – NRW, gewichtete Mittel - Stand 1998 (Wiechmann et al. 2012; Friedrich et al. 2001)

mg/kg TS	Bundesweit	NRW
Blei	63	121
Cadmium	1,4	2,3
Chrom	49	106
Kupfer	289	352
Nickel	27	55
Quecksilber	1	1,4
Zink	835	1.169

In Abbildung 4-22 sind die Arsengehalte der Deponate dargestellt. Wie zu erkennen ist, unterschreiten sämtliche Deponate den Schwellenwert zur Kennzeichnungspflicht. Die höchsten Konzentrationen treten in den Verbrennungsrückständen (MSV, KSA) auf. Der Kalk-Eisen-stabilisierte Klärschlamm weist die geringsten Konzentrationen auf. Wiechmann et al. (2012) geben für aktuelle Klärschlämme eine Spanne von 5 bis 30 mg As/kg TS an. Die untersuchten Klärschlammdeponate weisen somit in puncto Arsen keine außerordentlich hohe oder niedrige Konzentration auf.

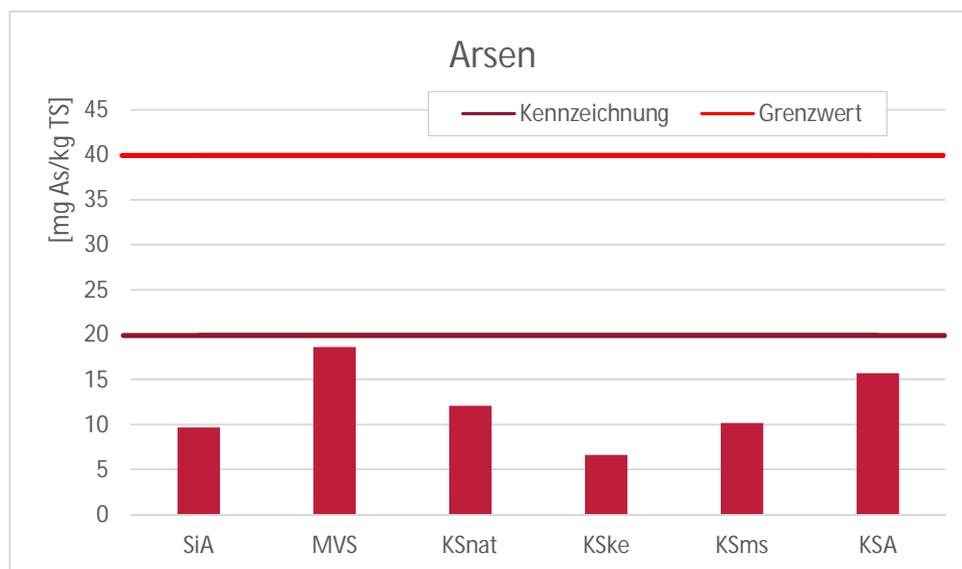


Abbildung 4-22: Arsengehalt der Deponate

Der in Abbildung 4-23 dargestellte Bleigehalt liegt für alle Deponate über dem Grenzwert, wobei die Müllverbrennungsschlacke diesen um mehr als das 13-fache überschreitet. Darüber hinaus liegt der Wert bei KSnat deutlich über den Mittelwerten nach Tabelle 4-1. Auch

der im Vergleich hohe Mittelwert von 1977 wird deutlich überschritten. Wie aus Tabelle 4-2 ersichtlich, fielen die Schwermetallkonzentrationen in Nordrhein-Westfalen, zumindest im Jahr 1998, insgesamt höher aus als im bundesweiten Mittel. Der Wert für Blei liegt bei diesem Vergleich doppelt so hoch wie im Bundesdurchschnitt.

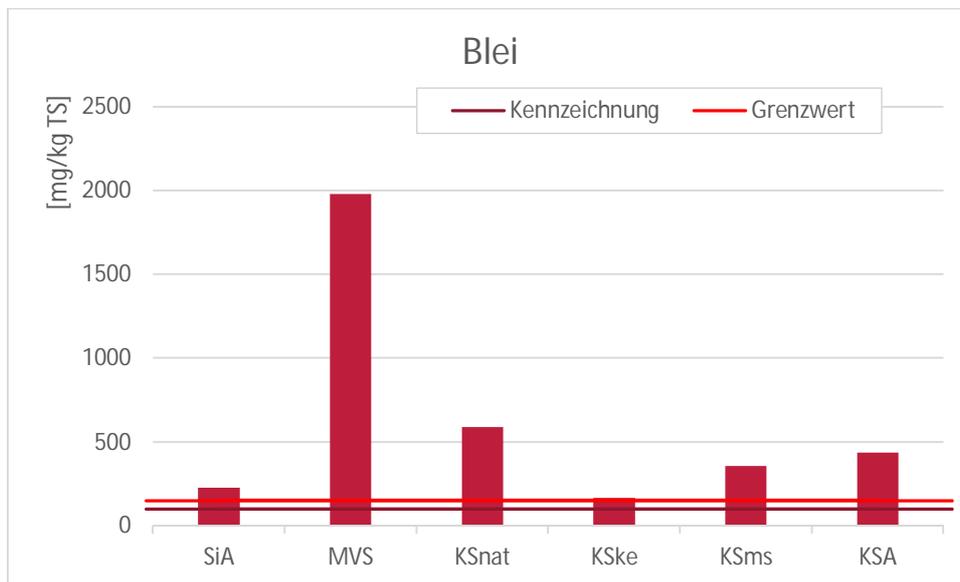


Abbildung 4-23: Bleigehalt der Deponate

Wie in Abbildung 4-24 wird der Grenzwert für Cadmium nach DüMV von allen Deponaten überschritten. Ebenso wie beim Blei liegt insbesondere die Belastung der Müllverbrennungsschlacke deutlich über dem zu Düngezwecken zulässigen Bereich. Dieser wird hierbei um etwa das 34-fache überschritten. Ebenfalls deutlich erhöht sind die Werte bei der Klärschlammmasche, welche mit 17 mg Cd/kg TS gut das 11-fache der zulässigen Konzentration aufweist, und dem mineralisch stabilisierten Klärschlamm (6-fach). Im Vergleich zu den genannten Mittelwerten, ist die Belastung von KSnat mit anderen Schlämmen aus den frühen 1980er Jahren vergleichbar, ungewöhnlich hoch fallen die Konzentrationen in KSms und KSA aus.

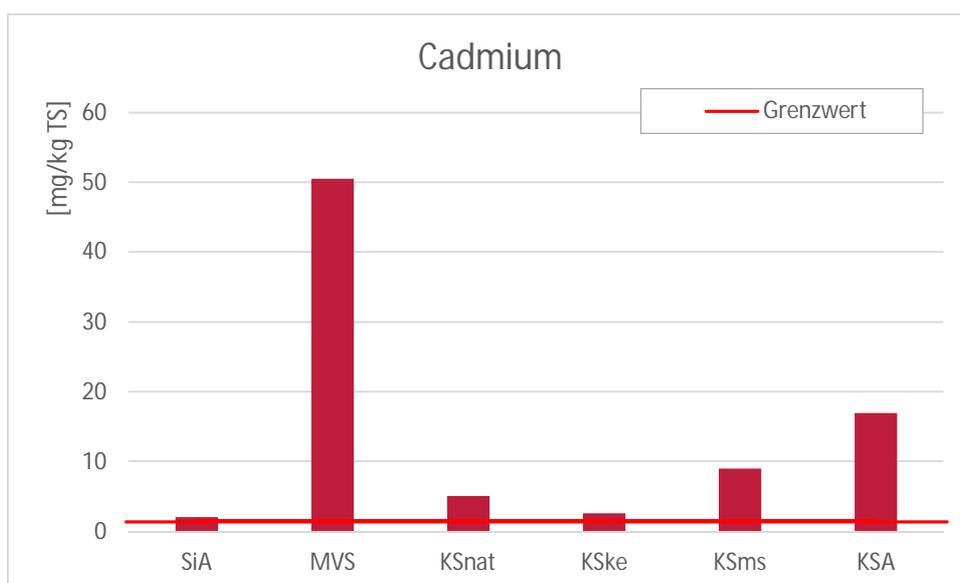


Abbildung 4-24: Cadmiumgehalt der Deponate

Für $\text{Chrom}_{\text{gesamt}}$ weist die DüMV keinen Grenzwert aus, sondern lediglich eine Kennzeichnungspflicht. Aus diesem Grund wird nachstehend der Grenzwert nach Bioabfallverordnung dargestellt, welcher von allen Deponaten überschritten wird. Für die Deponate aus der Klärschlammbehandlung wäre nach DüMV eine Kennzeichnung erforderlich. Die Klärschlammprobe weist mit 1.551,5 mg Cr/kg TS den größten Chromgehalt auf (siehe Abbildung 4-25). Bei Vergleich der Klärschlämme mit Tabelle 4-1 fällt auf, dass die Belastung von KSnat mit den mittleren Chromgehalten aus der Anfangszeit der Beschickung des Schlammplatzes Galp (1978) vergleichbar ist. Auch KSke gilt ähnliches, wobei an dieser Stelle auf Verdünnungseffekte durch die Zuschlagsstoffe hinzuweisen ist, welche bereits zuvor bei der Betrachtung der Parameter Glühverlust und Phosphorgehalt beobachtet werden konnten. Allein auf den Klärschlammanteil bezogen läge die Konzentration bei etwa 800 mg Cr/kg TS. Sehr hoch belastet erscheint KSms, zumal der Klärschlammanteil im Deponat lediglich etwa ein Viertel der Gesamtmasse ausmacht. Ebenfalls sehr hoch belastet sind die vergleichsweise jungen Klärschlammproben. Zwar wäre der gemessene Wert für einen Vergleich mit den Klärschlämmen in etwa zu halbieren, läge mit rund 750 mg Cr/kg TS jedoch noch deutlich über den Vergleichswerten von Klärschlämmen des Ablagerungszeitraums ab 2003.

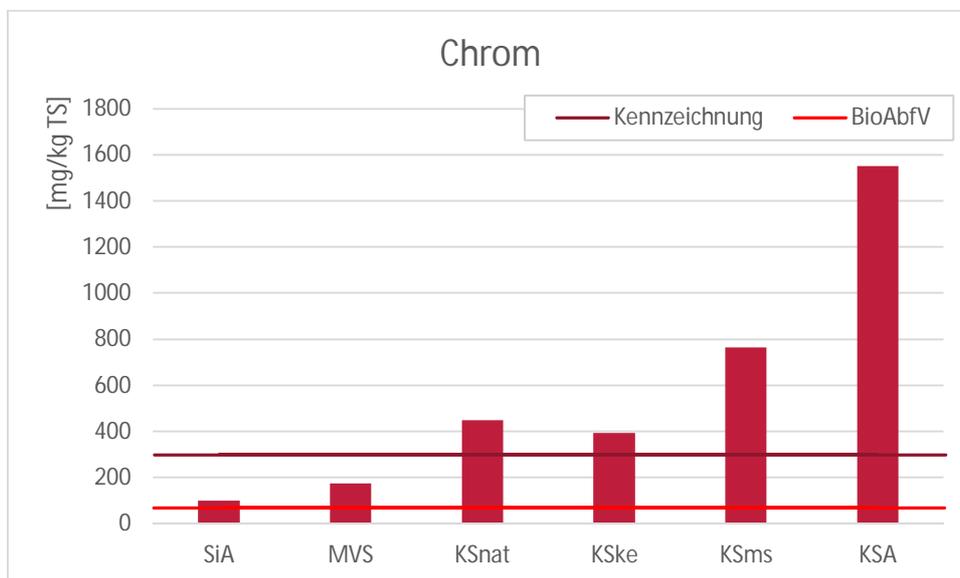


Abbildung 4-25: Chromgehalt der Deponate

Hinsichtlich des Cobalts wird, wie in Abbildung 4-26 zu sehen, bei der Müllverbrennungsschlacke die Kennzeichnungspflicht gemäß DüMV überschritten. Der Wert liegt erneut deutlich höher als bei den Vergleichsmaterialien, etwa doppelt so hoch wie bei den Deponaten aus der Klärschlammbehandlung und 9-mal so hoch wie bei dem Siedlungsabfall. Olivia et al. (2009) geben laut Wichmann et al. (2012) einen mittleren Cobaltgehalt von 6,53 für aktuelle Klärschlämme an. Diesen Wert übersteigen die Klärschlammdeponate teils um das Fünffache.

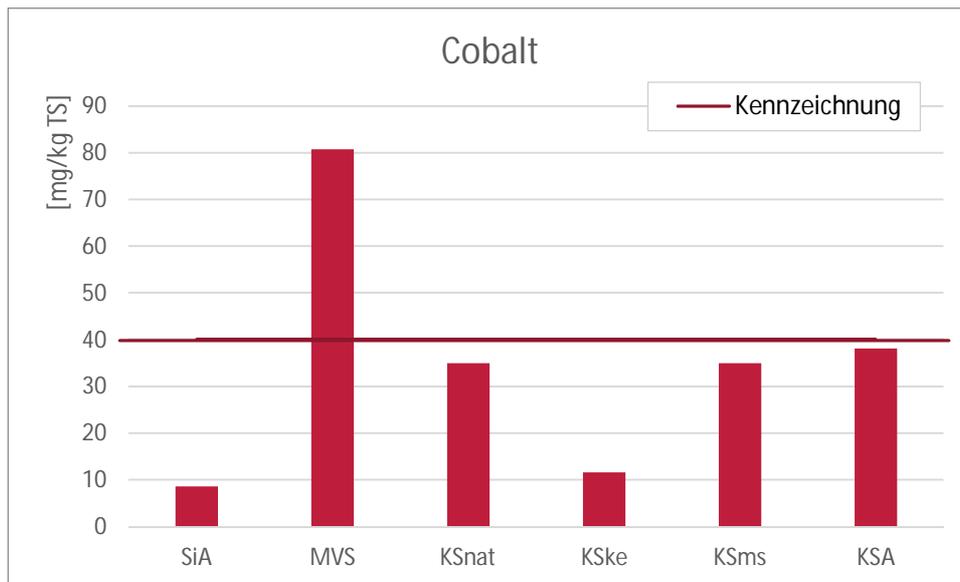


Abbildung 4-26: Cobaltgehalt in den Deponaten

Kupfer gilt als Pflanzenhilfsstoff, weshalb die DüMV lediglich eine Kennzeichnungspflicht ausweist. Diese wird lediglich vom Kalk-Eisen-stabilisierten Klärschlamm unterschritten. Da Kupfer in hohen Konzentrationen schädigende Wirkung aufweist (unter anderem Humantoxizität) weist die BioAbfV einen Grenzwert aus, dieser liegt unterhalb der Kennzeichnungspflicht nach DüMV und wird dementsprechend von allen Deponaten deutlich überschritten. Auch im Vergleich zum Bundes- und zum Landesmittel fallen die Werte der Klärschlämme und der Klärschlammasche hoch aus.

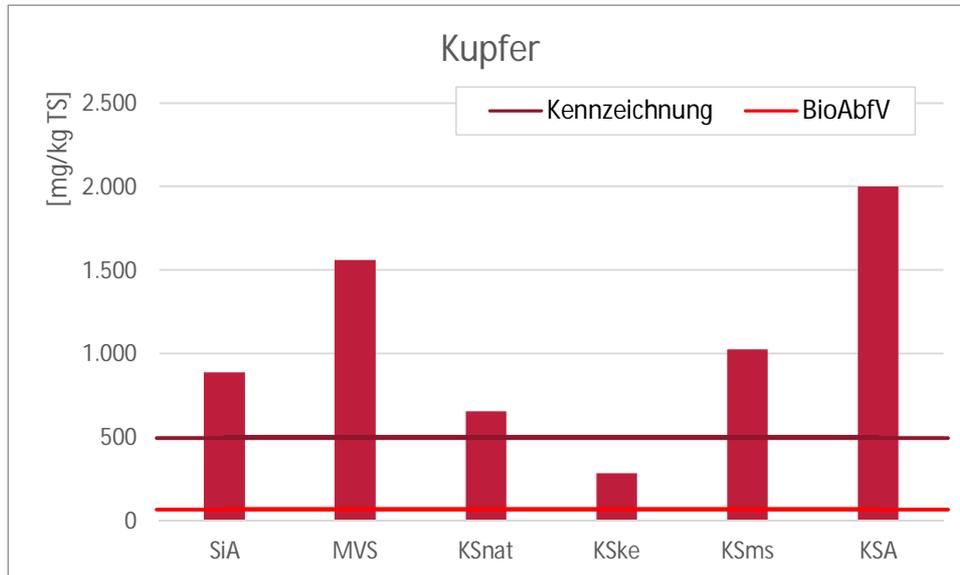


Abbildung 4-27: Kupfergehalt der Deponate

Mit Ausnahme der Klärschlammasche erreichen alle Deponate bei Quecksilber den Schwellenwert der Kennzeichnungspflicht. Der natürlich entwässerte Klärschlamm sowie die Müllverbrennungsschlacke überschreiten den Grenzwert nach DüMV deutlich. Dabei ist die Belastung von KSnat, ähnlich wie beim Chrom, mit den Vergleichswerten am Übergang zwischen 1970er und 80er Jahren vergleichbar.

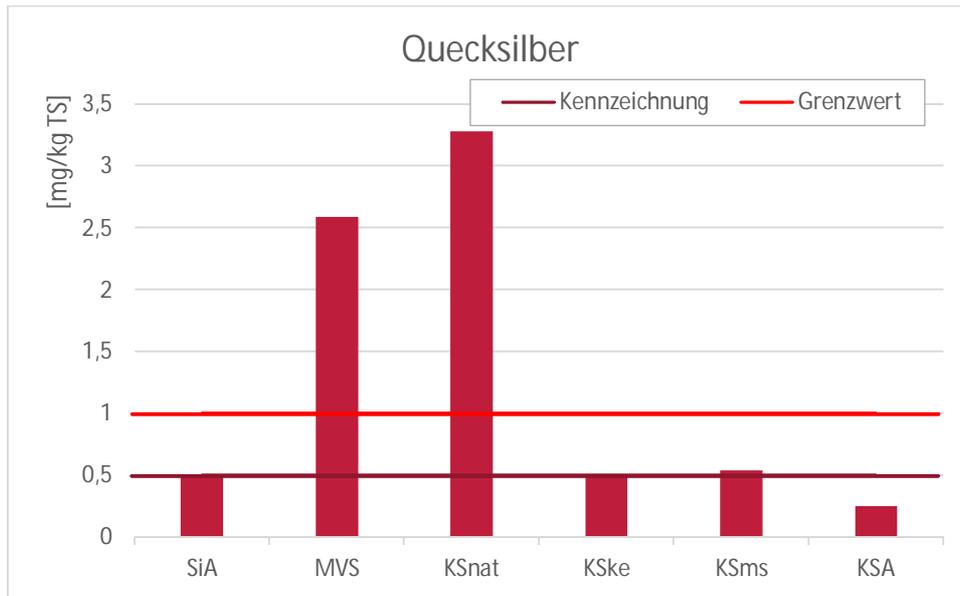


Abbildung 4-28: Quecksilberkonzentration der Deponate

Ebenso wie bei $\text{Chrom}_{\text{gesamt}}$ und Kupfer weist die Bioabfallverordnung einen Grenzwert für den Zinkgehalt auf, wo die DüMV lediglich eine Kennzeichnungspflicht ausweist. Die Zinkkonzentrationen übertreffen bei allen Deponaten diesen Grenzwert, ebenso wird den Schwellenwert zur Kennzeichnungspflicht nach DüMV. In Bezug auf die Vergleichswerte liegt der Zinkgehalt der Klärschlammdeponate im oberen Bereich oder deutlich darüber.

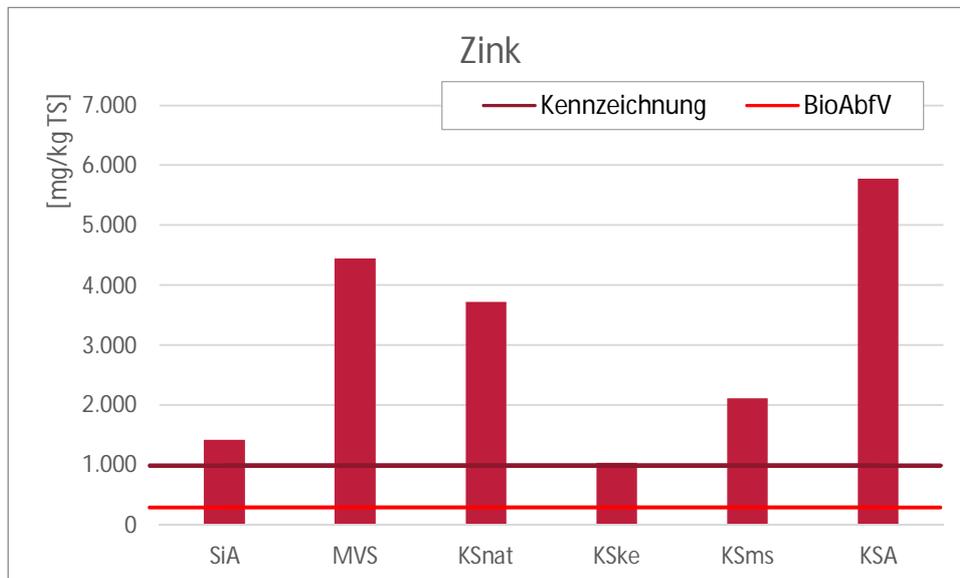


Abbildung 4-29: Zinkgehalt der Deponate

Hinsichtlich der Schwermetallgehalte lässt sich zusammenfassend festhalten, dass eine direkte Verwertung der Deponate als Düngemittel ohne weitere Aufbereitung nicht möglich ist. Wenngleich einzelne Materialien einzelne Grenzwerte der DüMV unterschreiten, so werden in keinem Fall alle genannten Parameter eingehalten. Darüber hinaus stellt sich die Frage, inwieweit die DüMV überhaupt Anwendung finden kann, da es sich bei den betrachteten Deponaten um Abfallstoffe handelt, deren Verwendung als Düngemittel der strengeren BioAbfV unterliegt, wobei diese ohnehin nur Stoffe aus der getrennten Sammlung organischer Reststoffe zulässt. Siedlungsabfall und Müllverbrennungsschlacke scheidet somit für eine Verwendung nach BioAbfV aus, bei den stabilisierten Klärschlämmen stellt sich die Frage, ob es angesichts der früheren Vermengung mit mineralischen Zuschlägen um Gemische im Sinne

der BioAbfV §1 und §5 handelt und somit eine Bewertung der Ausgangsmaterialien notwendig wäre. Sofern dies überhaupt möglich wäre, ist mit Blick auf Kapitel 4.2.2 für einzelne Edukte bei KSke etwa von den doppelten, bei KSms den vierfachen Konzentrationen auszugehen.

Tabelle 4-3: Schwermetallgehalte in Müllverbrennungsschlacken nach 1990 (Reimann, 1996 zitiert aus Meinfelder et al. 2008)

mg /kg TS	Minimum	Maximum	Mittelwert
Arsen	3	22	12
Blei	600	5.200	1.600
Cadmium	0	82	10
Chrom	100	9.600	500
Kupfer	200	7.000	2.200
Nickel	40	760	150
Quecksilber	0	20	1
Zink	500	2.100	4.800

Die gemessenen Schwermetallgehalte in MVS bewegen sich innerhalb des Rahmens der Literaturwerte, liegen jedoch überwiegend deutlich im oberen Bereich.

Für Siedlungsabfälle liegen nur wenig Vergleichswerte vor. Rotter (2002) hat Literaturangaben zu Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber statistisch ausgewertet. Die hier untersuchten Proben aus der Siedlungsabfalldeponie Pohlsche Heide liegen mit Ausnahme von Quecksilber unterhalb der dort genannten Medianwerte in der Feinfraktion. Der gemessene Wert für Quecksilber liegt deutlich unterhalb des 75%-Quantils. Für diese vier Schwermetalle kann somit von einer durchschnittlichen Belastung ausgegangen werden. Auch darüber hinaus lassen sich keine Anzeichen für eine übermäßige Schwermetallbelastung des untersuchten Siedlungsabfalldeponats erkennen.

4.7 Urangehalt der Deponate

In Abbildung 4-30 sind die Urangehalte der unterschiedlichen Deponate dargestellt. Hierbei liegen die Belastungen der unbehandelt deponierten Abfälle SiA und KSnat unterhalb der Nachweisgrenze des verwendeten Verfahrens. Der Urangehalt der üblichen Deponate bewegt sich im Bereich von 0,9 bis 2,7 mg/kg TS.

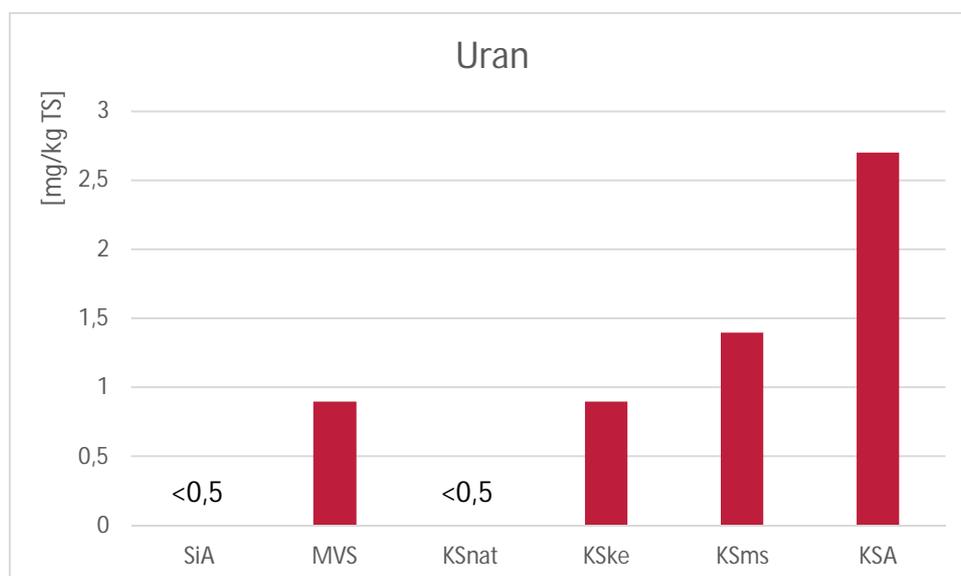


Abbildung 4-30: Urangehalt der Deponate

Trotz der teils hohen Gehalte in mineralischen Phosphatdüngern, vergleiche Kapitel 2.1.3, existieren in Bezug auf Uran derzeit weder Kennzeichnungspflicht noch ein Grenzwert in der Düngemittelverordnung. Um die Konzentrationen bei den untersuchten Deponaten einzuordnen ist daher ein Vergleich mit anderen Materialien notwendig. Schnug (2012) gibt für verschiedene mineralische Phosphatdünger eine Spanne von 0,73 bis 206 mg U/kg an, wobei kein Bezug auf die Trockenmasse abgeleitet werden kann. Als Mittelwert aus 78 Proben werden 61,3 mg/kg angegeben. Andere an gleicher Stelle zitierte Quellen geben gewichtete Mittelwerte von 25,7 bis 63,3 mg/kg an. Verglichen mit diesen Phosphatdüngern weisen die Deponatproben sehr geringe absolute Konzentrationen auf. Da der Uraneintrag in den Boden jedoch nicht von der Absolutkonzentration im Düngemittel abhängig ist, empfiehlt Schnug (2012) einen Grenzwert mit Bezug auf den Phosphorgehalt einzuführen. Hierbei werden eine Kennzeichnungspflicht von 20 mg U/kg P_2O_5 sowie ein Grenzwert von 50 mg U/kg P_2O_5 vorgeschlagen. In Abbildung 4-31 sind die Urankonzentrationen der Deponate diesen Empfehlungen gegenübergestellt.

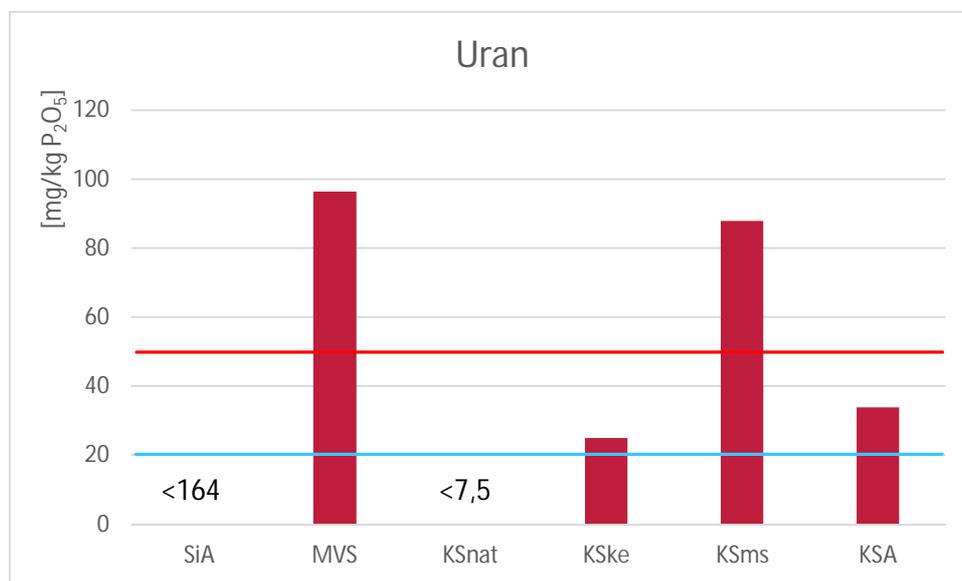


Abbildung 4-31: Urankonzentrationen der Deponate bezogen auf Di-Phosphorpentoxid (P_2O_5)

Es fällt auf, dass die Konzentrationen für MVS und KSms klar über dem empfohlenen Grenzwert (rote Linie) liegen. KSke und KSA wären zumindest Kennzeichnungspflichtig (blaue Linie). Infolge der geringen Phosphorkonzentration im Siedlungsabfall resultiert aus der Nachweisgrenze des Urans von 0,5 mg U/kg TS eine mögliche Belastung von bis zu 164 mg U/kg P_2O_5 . Eine sichere Einstufung des Materials bezüglich der Uranbelastung ist daher zurzeit nicht gegeben. Einzig der natürlich entwässerte Klärschlamm liegt mit maximal 7,5 mg U/kg P_2O_5 deutlich unterhalb der empfohlenen Kennzeichnungspflicht.

4.8 Organische Schadstoffe

Neben Schwermetallen finden sich auch organische Schadstoffe in Abfällen und beeinflussen so die Eignung der Deponate als Produkt oder Rohstoffquelle. Insbesondere Dioxine und Furane sowie die sogenannten dioxinähnlichen Polychlorierten Biphenyle (PCB) sind teils schon in geringen Dosen toxisch. Darüber hinaus gelten einige dieser Substanzen als krebserregend. Um Dioxinbelastungen vergleichen zu können hat die Weltgesundheitsorganisation (WHO) das Toxizitätsäquivalent eingeführt. Hierbei werden allen mindestens 2,3,7,8-chlorierten Dioxinen und Furanen sowie den dioxinähnlichen PCB Toxizitätsäquivalente zugeordnet. Mit diesem Wert wird die Schädlichkeit der Substanzen im Verhältnis zu 2,3,7,8-Tetrachlor-Dibenzo-p-Dioxin (Sevesogift) angegeben, ähnlich wie bei CO_2 -Äquivalenten im Bereich Klimaschutz (UBA, 2016). In Abbildung 4-32 ist die Belastung der Deponate nach WHO-TEQ dargestellt. Die DÜMV sieht für diesen Parameter zwei Grenzwerte vor. Bei „An-

wendung auf Grünland zur Futtergewinnung und auf Ackerfutterflächen mit nichtwendender Bodenbearbeitung nach der Aufbringung“ sind maximal 5 ng TEQ/kg TS zulässig, ansonsten 30 ng TEQ/kg TS. Entsprechend müssen Düngemittel ab 5 ng TEQ/kg TS gekennzeichnet werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur der obere der beiden Grenzwerte in der Abbildung dargestellt. Alle Deponate haben den 5 ng TEQ/kg TS-Grenzwert überschritten. Auffällig sind vor allem die hohen Werte bei Müllverbrennungsschlacke und natürlich entwässertem Klärschlamm. Vergleicht man den Wert der MVS mit dem der ebenfalls thermisch behandelten Klärschlammasche, wäre ein deutlich niedrigerer Wert zu erwarten gewesen. Ebenso wie die Klärschlammverbrennung erfolgt die thermische Behandlung fester Siedlungsabfälle in Temperaturbereichen, bei welchen die meisten Organischen Schadstoffe desintegriert werden. In der Kesselasche ist daher eher mit einer Verringerung der Dioxinfracht gegenüber dem Frischabfall zu rechnen. Im Falle der Deponie Offenbach erfolgte jedoch eine Mischdeponierung mit der sogenannten Flug- oder Filterasche aus der Abgasreinigung der Müllverbrennungsanlage. Infolge der langsamen Abkühlung und des hohen Chlorgehaltes kann es im Abgaspfad zur Neubildung von Dioxinen, Furanen und PCB kommen, welche sich anschließend in der Filterasche anreichern. Meinfelder et al. (2008) nennen einen Schwankungsbereich von 0,2 bis 21 ng I-TE/kg TS in Müllverbrennungsschlacken. Bei I-TE handelt es sich um einen Parameter, der analog zu WHO-TEQ die dioxinbedingte Toxizität eines Stoffes angibt. Der Parameter war vor der Definition von TEQ gebräuchlich und ist nicht direkt vergleichbar. Die gemessene Belastung in MVS liegt 437 ng I-TE/kg TS deutlich über den genannten Vergleichswerten und ergibt sich wie vorstehend erläutert aus Ko-Deponierung von MVA-Flugaschen.

Der Wert des natürlich entwässerten Klärschlammes ist verglichen mit heutigem Klärschlamm hoch. Wiesler et al. (2014) geben bei 30 Proben einen Schwankungsbereich von etwa 8 bis 86 ng TEQ/kg TS, wobei zwei Drittel der Proben unterhalb des Grenzwertes von 30 ng/kg TS lagen. Der im Vergleich zu Wiesler et al. (2014) sehr hohe Wert des KSnat, erklärt sich vor allem durch die Reduzierung von Dioxinemissionen seit den 1980er Jahren. Hinzu kommt die langjährige Exposition gegenüber luftbürtigen Immissionen.

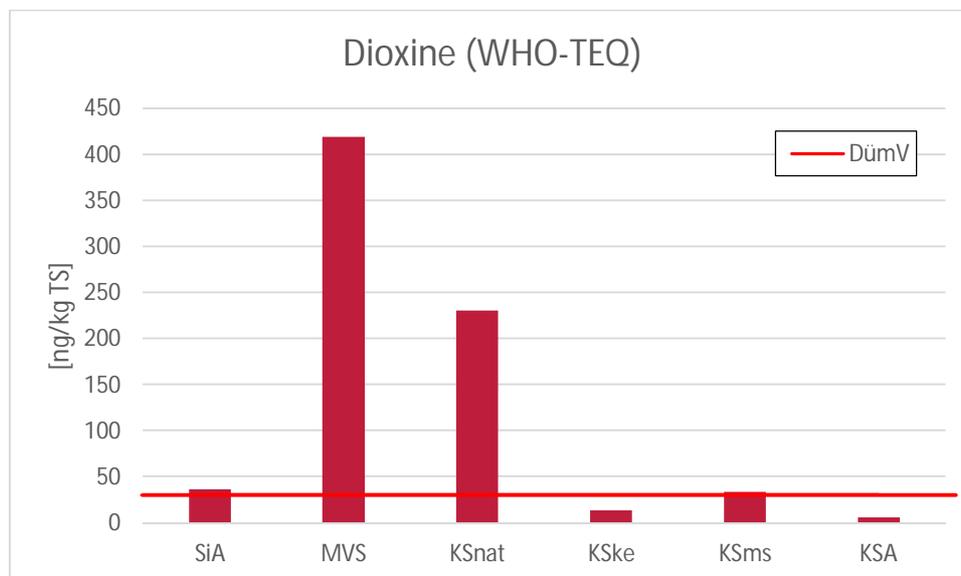


Abbildung 4-32: Dioxinbelastung der untersuchten Deponate

Für 1998 wird die PCDD/F-Belastung von Klärschlamm mit 14 ng ITE/kg TS im gewichteten Mittel für Nordrhein-Westfalen angegeben, bei einem Schwankungsbereich von 8,5 bis 73 ng ITE/kg TS (Friedrich et al. 2001). Für KSnat ist ein Wert von 323 ng ITE/kg TS anzusetzen. Dieser weicht deutlich von den Literaturangaben für 1998 ab. Für Ballschmitter-PCB wird ein Mittelwert von 0,01 mg/kg TS bei einem Maximum von 0,13 mg/kg TS angegeben

(Friedrich et al. 2001). Der natürlich entwässerte Klärschlamm liegt hier mit einer Konzentration von 0,466 mg/kg TS ebenfalls deutlich über den Vergleichswerten.

4.9 Einfluss des pH-Wertes auf die Phosphatextraktion mittels Schwefelsäure

4.9.1 Siedlungsabfall

In Abbildung 4-33 ist die gelöste Menge Phosphor aus Siedlungsabfall bei verschiedenen Siebschnitten in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Die Menge des gelösten Phosphors ist hierbei auf das jeweilige Ergebnis nach Königswasseraufschluss normiert, da dieser gemäß den Ergebnissen aus Kapitel 4.3.1 als Maximum des technisch verfügbaren Phosphors angenommen wird. Die schwefelsaure Lösung des Phosphats setzt bei allen drei Siebfraktionen im Bereich zwischen pH 3,5 und pH 3,0 ein, das Maximum wird etwa bei pH 1,5 erreicht. Im Maximum werden jeweils 90 bis 95% des verfügbaren Phosphors gelöst. Der Verlauf der drei Graphen ist bis auf einzelne Ausreißer sehr ähnlich. Der wesentliche Unterschied liegt in der absoluten gelösten Menge (siehe auch Abbildung 4-15c sowie Tabelle 4-4).

Tabelle 4-4: technisch mobilisierbares Maximum der verschiedenen Siebfraktionen bei Schurf K3

Siebfraktion	Technisches Maximum
1 – 2 mm	1,34 g P/kg TS
2 – 4 mm	1,11 g P/kg TS
4 – 8mm	0,80 g P/kg TS

In Bezug auf das Lösungsverhalten des Phosphates ergibt sich angesichts des weitestgehend gleichförmigen Verlaufs der Graphen in Abbildung 4-33 kein Vorteil aus der Abtrennung einzelner Kornfraktionen unterhalb 8 mm Korngröße.

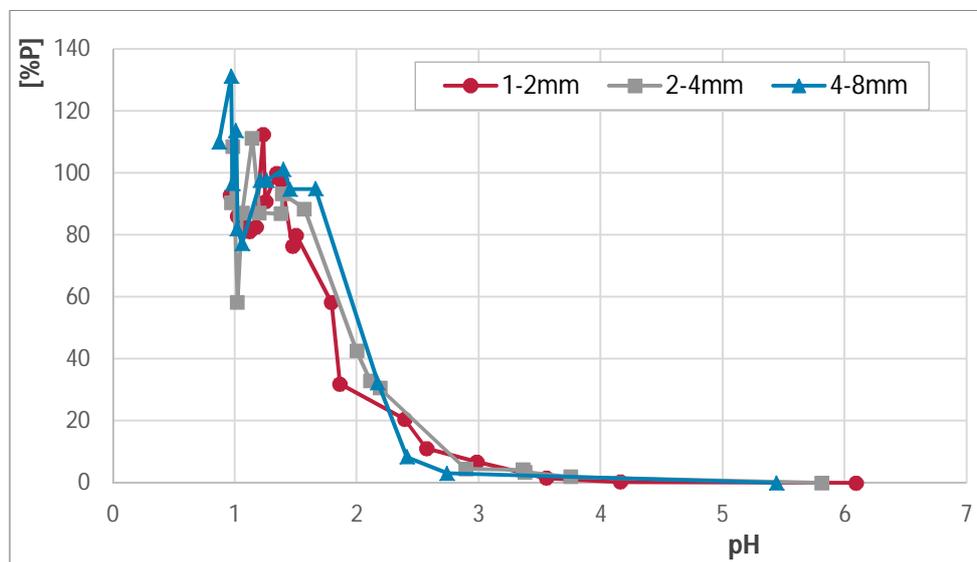


Abbildung 4-33: Phosphorlösung aus Siedlungsabfall nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von pH-Wert und Korngröße (Schurf K3)

4.9.2 Müllverbrennungsschlacke

Bei der Müllverbrennungsschlacke beginnt die Lösung von Phosphor im schwefelsauren Aufschluss bei pH 4,0. Der Graph erreicht bei pH 1,7 einen Sattelpunkt, bei welchem etwa 60 bis 70% des enthaltenen Phosphors in Lösung gegangen sind. Etwa ab pH 1,0 steigt der Graph nochmals an. Im Maximum werden etwa 70 bis 90% Phosphor gelöst. Wie in Abbildung 4-34 zu erkennen ist, sind die beschriebenen Verläufe je nach Bohrkern und Probenho-

horizont unterschiedlich stark ausgeprägt, findet sich jedoch bis auf einzelne Ausnahmen in jedem der Graphen wieder. Im Vergleich zum Siedlungsabfall setzt die Phosphorlösung damit bei deutlich höheren pH-Werten ein.

Bei Betrachtung der Phosphorlösung in Abhängigkeit von Säuremenge und Probenhorizont (Abbildung 4-35 bis Abbildung 4-38) fällt auf, dass bei den jeweils tieferliegenden Schichten im Bereich bis $2,0 \text{ g P}_{\text{gelöst}}/\text{kg TS}$ eine geringere Säuremenge benötigt wird, um die gleiche Menge Phosphor zu lösen. Dieser Effekt ist bei allen Bohrkernen zu beobachten. Dieser Effekt ist insofern bemerkenswert, als dass bei den tieferliegenden und somit älteren Schichten eher eine stärkere Bindung des Phosphates an die Feststoffmatrix zu erwarten wäre. Dementsprechend wäre ein gegenteiliger Effekt zu erwarten gewesen. Neben der eigentlichen Phosphatbindung kommen auch andere Ursachen für diesen Effekt in Betracht, wie beispielsweise eine geringere Pufferkapazität des Materials. In diesem Falle wäre jedoch ein weitgehend paralleler Verlauf der Graphen zu erwarten, der bei den vorliegenden Daten jedoch nicht eindeutig zu identifizieren ist. Eine weitere Erklärung läge in Unterschieden bei der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials.

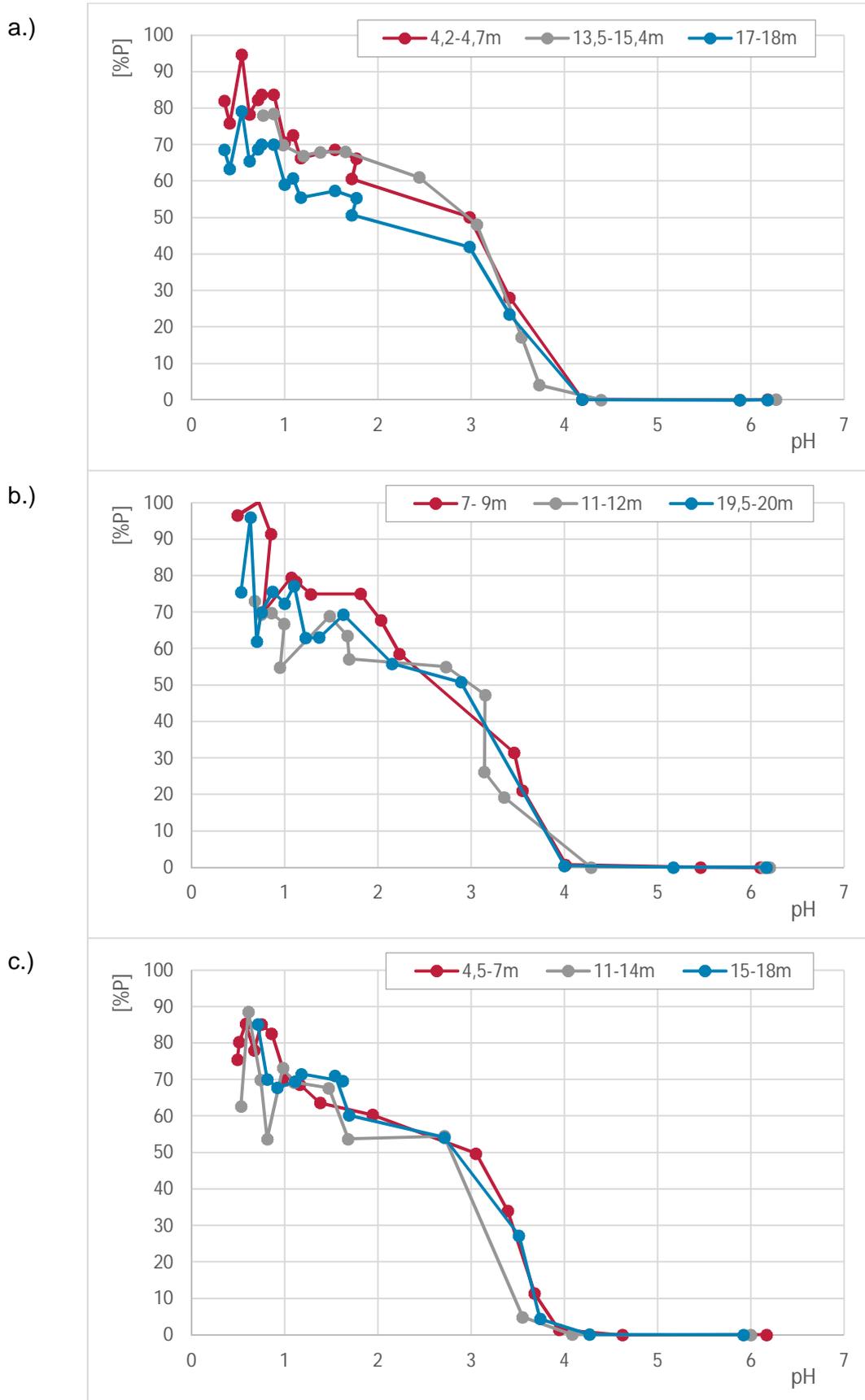


Abbildung 4-34a-c: Phosphorlösung aus Müllverbrennungsschlacke nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von pH-Wert und Probentiefe (a: Bohrkern B1; b: B2; c: B3)

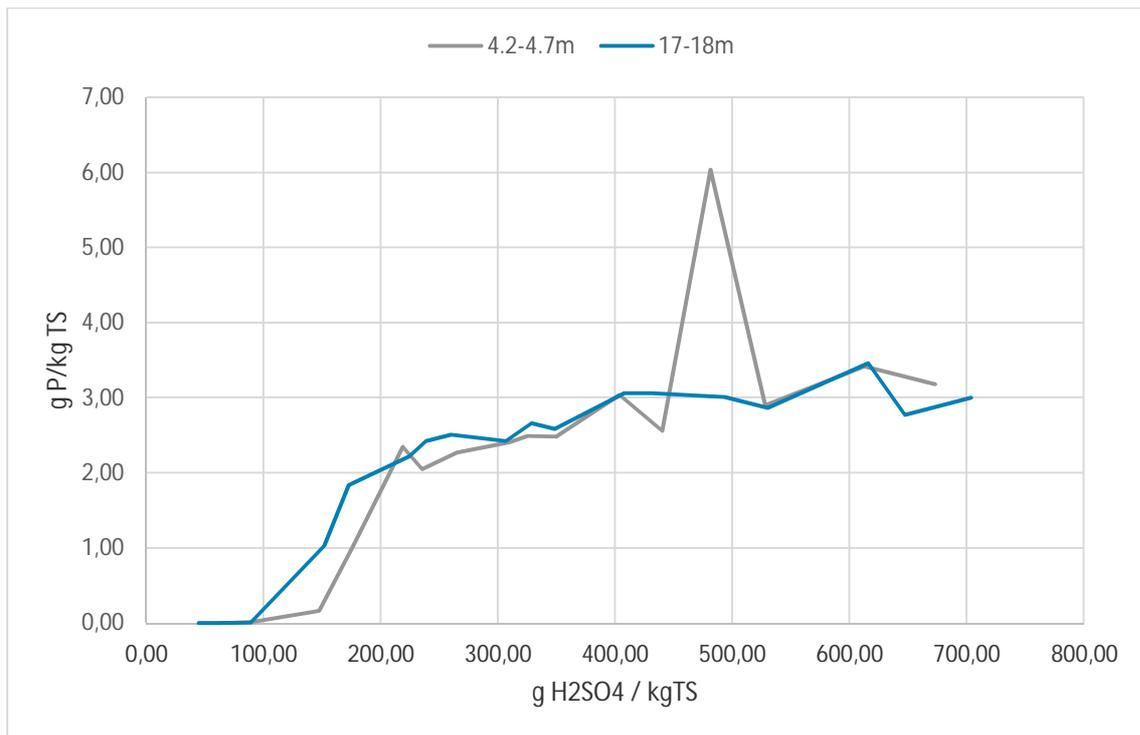


Abbildung 4-35: Phosphorlösung nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von eingesetzter Säuremenge und Probenhorizont (Bohrkern B1)

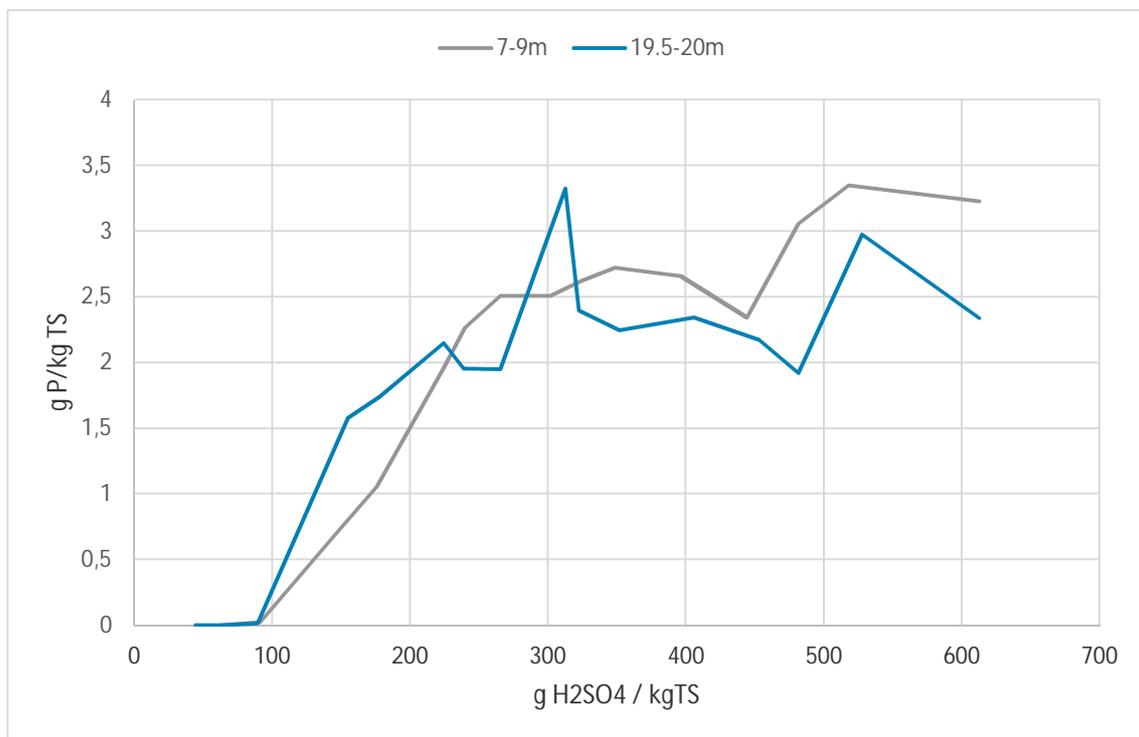


Abbildung 4-36: Phosphorlösung nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von eingesetzter Säuremenge und Probenhorizont (Bohrkern B2)

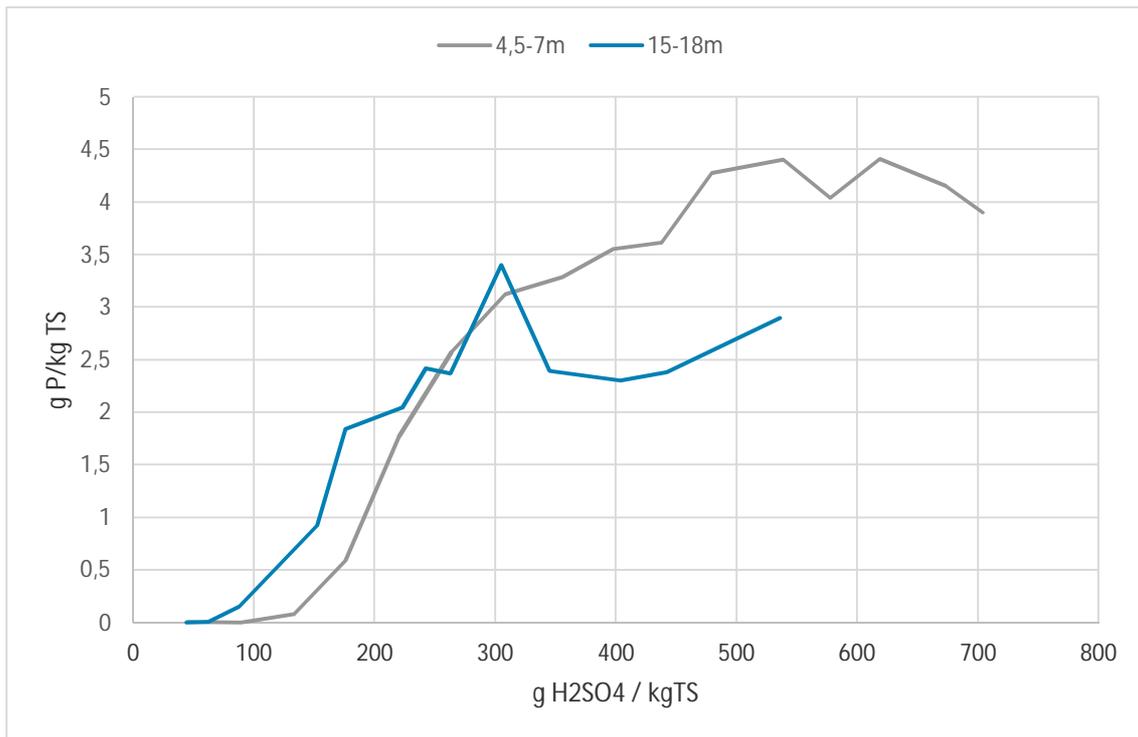


Abbildung 4-37: Phosphorlösung nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von eingesetzter Säuremenge und Probenhorizont (Bohrkern B3)

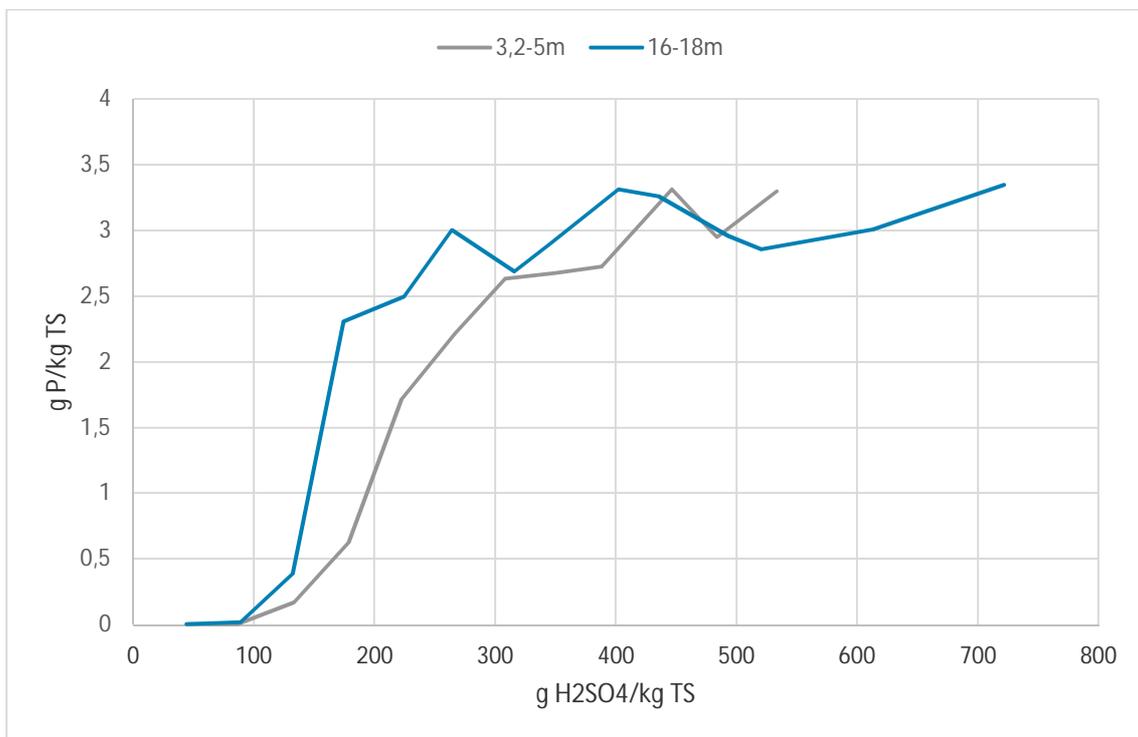


Abbildung 4-38: Phosphorlösung nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von eingesetzter Säuremenge und Probenhorizont (Bohrkern B4)

4.9.3 Klärschlämme und Klärschlammmasche

Wie in Abbildung 4-39 zu sehen, geht bei den Klärschlämmen und der Klärschlammmasche oberhalb von pH 4,5 nur wenig Phosphor in Lösung. Der natürlich entwässerte Klärschlamm sowie der mineralisch stabilisierte Klärschlamm beginnen bei pH-Werten knapp über 4,0 Phosphationen an das Eluat abzugeben. Das jeweilige Maximum erreichen beide Materialien etwa bei pH 0,8, wobei die Kurve des natürlich entwässerten Klärschlamm bei pH 2 einen Sattelpunkt aufweist, bei welchem bereits 80% des technisch verfügbaren Phosphors in Lösung gegangen sind. An diesem Punkt werden zur Lösung von 27 g P aus einem Kilogramm Trockensubstanz rund 530 g H₂SO₄ benötigt. Um die Menge des gelösten Phosphors auf 28 g P zu steigern werden etwa 350 g H₂SO₄ benötigt. Für das erreichte Maximum von 32 g P/kg TS werden insgesamt 2.600 g H₂SO₄ benötigt. Für eine Steigerung um ein Fünftel muss somit die fünffache Menge Schwefelsäure aufgewendet werden. Der mineralisch stabilisierte Klärschlamm erreicht im Maximum eine Phosphorlösung von 93% der natürlich entwässerte Klärschlamm 98%. Bei der Klärschlammmasche setzt die Phosphorlösung ab pH 3,5 ein, steigt jedoch deutlich steiler an als bei den zuvor betrachteten Deponaten und erreicht bereits bei pH 2,0 eine vollständige Lösung des technisch verfügbaren Phosphors. Im Gegensatz dazu setzt beim Kalk-Eisen-stabilisierten Klärschlamm die Phosphorlösung erst bei pH 2,5 ein und erreicht etwa bei pH 1,0 sein Maximum von 60% des technisch verfügbaren Phosphors.

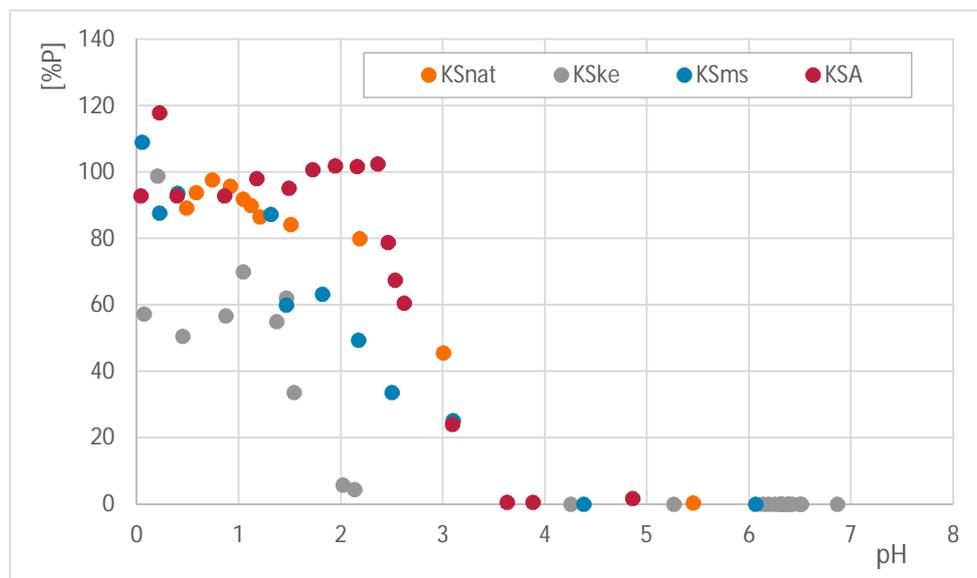


Abbildung 4-39: Phosphorlösung aus Klärschlämmen und Klärschlammmasche nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit vom pH-Wert

In Abbildung 4-40 werden, analog zu den Müllverbrennungsschlacken in Abbildung 4-34, Klärschlammaschen unterschiedlichen Alters hinsichtlich des Verhältnisses von Phosphatlösung zum Schwefelsäureaufwand verglichen. Da eine höhenorientierte Beprobung der Deponie aufgrund des kurzen Ablagerungszeitraumes nicht zielführend erscheint, wird die mittels Tieföffelbagger entnommene Großprobe (KSA-GP) einer Klärschlammmasche gegenübergestellt, welche als Deponieersatzbaustoff in einer Halde auf der Deponie Raffelberg vor Probennahme etwa 2 Wochen zwischengelagert wurde (KSA-FP). Da die Materialien deutlich unterschiedliche Phosphorgehalte aufweisen. Im Gegensatz zur Müllverbrennungsschlacke zeigt die Asche keinen mit dem Alter der Asche abnehmenden Säureverbrauch. Im Gegenteil scheint die frische Asche für die höheren Phosphorlöseraten etwas weniger Säure zu benötigen.

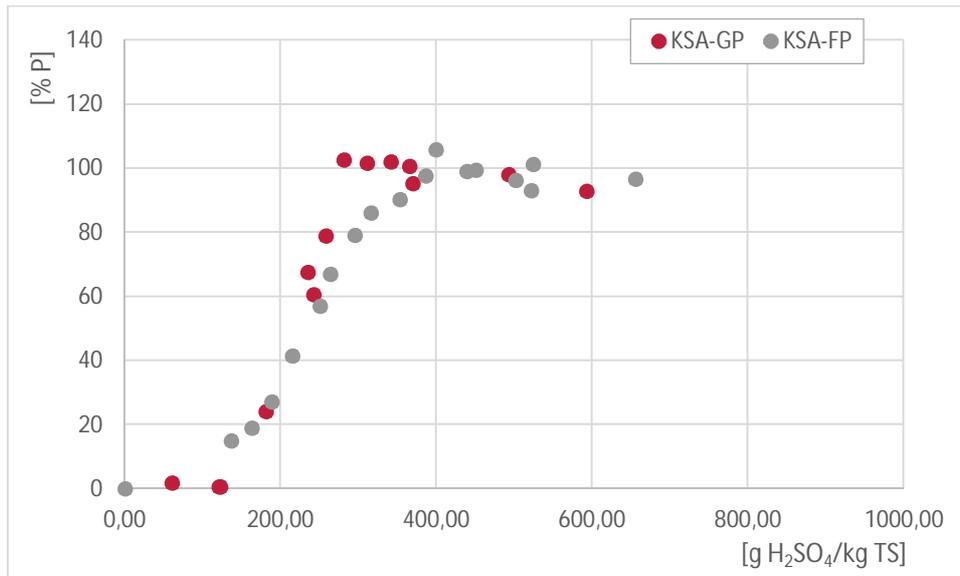


Abbildung 4-40: Vergleich der schwefelsauren Phosphorlösung bei Klärschlammaschen unterschiedlichen Alters

5 Untersuchungen zum Alterungsverhalten

5.1 Kristallstrukturanalyse

Im Rahmen der Studie wurden am Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik (IFAD) XRD-Analysen der Deponate sowie einiger Vergleichsmaterialien durchgeführt. In Abbildung 5-1 ist exemplarisch der Scan für Kalk-Eisen-stabilisierten Klärschlamm dargestellt. Die weiteren Scans finden sich im Anhang. Kristalline Strukturen erzeugen in einem XRD-Scan charakteristische Peaks. In den Abbildungen sind diese Peaks durch vertikale Linien markiert. Jedem Kristall ist hierbei eine Farbe zugeordnet, die Peaks des Calcite (CaCO_3) sind rot, die des Siliziumdioxids (SiO_2) schwarz markiert. Die Scans der verschiedenen Proben weisen deutliche Unterschiede auf. Wie Tabelle 5-1 zeigt, variieren Art und Anzahl der nachweisbaren Kristalle insgesamt und der Phosphatverbindungen im Besonderen.

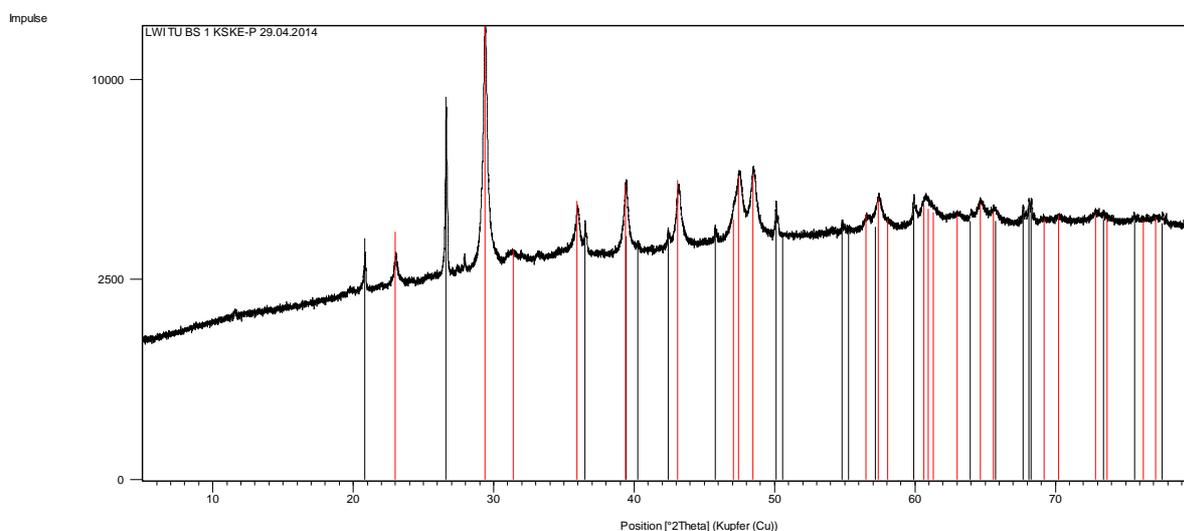


Abbildung 5-1: XRD-Scan Kalk-Eisen-stabilisierter Klärschlamm

Tabelle 5-1: Ergebnisse XRD-Analysen der Ausgangsmaterialien

Material	Phosphatverbindungen	Kristalle insgesamt
SiA	Brushit	10
MVS	-	5
KSnat	Vivianit	4
KSke	-	2
KSms	Brushit	8
KSA	Brushit Withlokit	8

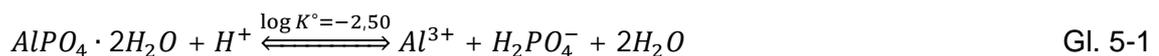
Bei vergleichender Betrachtung verschiedener Klärschlammprobe, direkt aus der Verbrennungsanlage (KSA-WFA), nach kurzzeitiger Zwischenlagerung auf der Deponie (KSA-FP) und aus verschiedenen Proben von der Deponie (KSA-P-o; KSA-P-u; KSA-GP) zeigt sich, dass die Ergebnisse in der Mehrzahl übereinstimmen. KSA-P-o steht dabei für eine Probe, die mittels Riversidebohrer nahe der Oberfläche genommen wurde. KSA-P-u wurde, ebenso mittels Riversidebohrer, aus 1 m Tiefe entnommen. Im Gegensatz zu den anderen Klärschlammproben, konnte bei der frischen Klärschlammprobe (KSA-WFA), mit der XRD-Methode kein Brushit nachgewiesen werden. Diese war zuvor noch keinen Witterungseinflüssen ausgesetzt gewesen.

Aufgrund der Inhomogenität der Materialien und Änderungen in der Abfall- und Abwasserbehandlung wäre eine vergleichende Untersuchung der anderen Deponate mangels adäquater Vergleichsproben nicht zielführend.

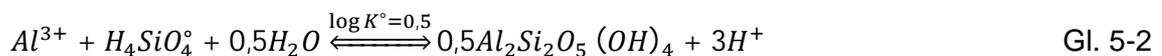
5.2 Versuche zur altersabhängigen Phosphatfraktionierung

Phosphat unterliegt natürlichen Alterungsprozessen. Durch Umlagerung oder Umkristallisation verändern sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften. So kann mit fortschreitender Zeit beispielsweise die Löslichkeit des Phosphates herabgesetzt werden, etwa durch Wechsel der Bindungspartner. Die Anbindung des Phosphates an verschiedene Kationen oder die adhäsive Bindung an mineralische Strukturen sowie die Stärke dieser Bindungen kommen in der Phosphatfraktionierung zum Ausdruck. Unter diesem Sammelbegriff werden Verfahren geführt, welche es erlauben durch sequentielle Anwendung verschiedener Extraktionsverfahren das in der Probe enthaltene Phosphat bestimmten Gruppen zuzuordnen. Eine Vielzahl verschiedener Fraktionierungsverfahren für Phosphat sind in der Literatur beschrieben und prinzipiell können auch Cal- und DL-Auszug dazugezählt werden. Im vorliegenden Fall wurde das Fraktionierungsverfahren nach Hieltjes und Ljiklema (Hieljes et al. 1980) auf das Deponat der Klärschlammasche sowie auf verschiedene Referenzproben angewandt, um alterungsbedingte Effekte auf die Phosphatfraktionierung zu untersuchen.

Bei dem Verfahren nach Hieltjes und Ljiklema sollen aus der Probe zunächst durch zweimalige Extraktion mit 1-molarer Ammoniumchloridlösung die Phosphate mit leichter Bindung entfernt werden. Im zweiten Schritt sollen durch basische Behandlung mit 0,1-molarer Natronlauge, eisen- und aluminiumgebundene Phosphate extrahiert werden. Die dritte Fraktion wird durch einen Aufschluss mit 0,5 molarer Salzsäure gewonnen und soll vor allem calciumgebundene Phosphate enthalten. Die Unterscheidung der Fraktionen anhand der bevorzugt enthaltenen Kationen ist hierbei allerdings lediglich als Orientierung zu verstehen, da die Löslichkeit beispielsweise von Aluminiumphosphaten vom chemischen Gleichgewicht mit anderen Aluminiummineralen und deren Gleichgewicht mit weiteren Mineralen im Material abhängt. So befinden sich in einer Reindlösung das Variscit ($AlPO_4 \cdot 2H_2O$) und die ungebundenen Wasserstoffionen ($2H^+$) in einem chemischen Gleichgewicht mit den gelösten Aluminiumionen (Al^{3+}), den Dihydrogenphosphationen ($H_2PO_4^-$) und dem Wasser:



K° stellt dabei eine Gleichgewichtskonstante dar, welche das Verhältnis zwischen den Aktivitäten auf rechter und linker Seite ausdrückt. In einem entsprechenden Gemisch stehen die Aluminiumionen jedoch gleichzeitig gemeinsam mit der Kieselsäure (H_2SiO_4) in einem Gleichgewicht mit dem Kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$):



Die Kieselsäure wiederum steht in einer Gleichgewichtsbeziehung mit dem Siliciumdioxid (SiO_2):



Somit beeinflussen das Siliciumoxid und das Kaolinit die Löslichkeit des Aluminiumphosphates. Da in die vorstehenden Gleichgewichtsbeziehungen die Wasserstoffionenaktivität eingeht, ergibt sich eine Abhängigkeit vom pH-Wert. Für das Gleichgewichtssystem der Gleichungen Gl 5-1 – Gl 5-3 ergibt sich die Dihydrogenphosphationenkonzentration in der Lösung zu:

$$\log H_2PO_4^- = -9,23 + pH \quad \text{Gl. 5-4}$$

Derartige Gleichungen lassen sich für verschiedene Gleichgewichtssysteme aufstellen. Für Phosphatverbindungen im Boden finden sich einige, wie auch das obige Beispiel, bei Lindsay (1979 S. 162ff). Auf Basis solcher einfachen Gleichgewichtssysteme liegt es nahe, davon auszugehen, dass die Löslichkeit bestimmter Phosphatverbindungen bei gleicher Behandlung auch stets gleich verläuft. Die Gleichungen gehen jedoch stets von idealen Gemischen aus. In einer Boden- oder Deponatprobe liegen jedoch eine Vielzahl mineralischer Verbindungen vor, deren Gleichgewichtszustände sich gegenseitig beeinflussen. So ist es durchaus möglich, dass sich bei einer Fraktionierung nach Hieltjes und Ljiklema nicht die Phosphate in den jeweiligen Fraktionen anreichern, die dort idealerweise erwartet werden. Dementsprechend zielten die den folgenden Ergebnisse zugrundeliegenden Untersuchungen weniger darauf, die Art der Phosphatverbindungen zu identifizieren, sondern mehr, um lagerungszeitbedingte Veränderungen im Ansprechverhalten auf die einzelnen Fraktionierungsschritte aufzuzeigen.

Abweichend zur Methode Hieltjes und Ljiklema wurden die photometrischen Phosphatmessungen mit standardisierten Küvettentests (vergleiche Kapitel 3.2.2) durchgeführt. Über die Phosphatfraktionierung hinaus wurde der Verbleib von Calcium, Aluminium und Eisen untersucht. Ergänzend wurden vergleichende Messungen zur CAL- und DL-Löslichkeit durchgeführt.

5.2.1 Ergebnisse

Untersucht wurden, wie bereits bei der XRD-Analyse, frische Klärschlammasche aus der WFA-Elverlingsen (KSA-WFA), die kurzzeitig in einer Halde auf der Deponie zwischen gelagerte KSA-FP sowie verschiedene Deponatproben. In Abbildung 5-2 sind die Phosphatgehalte der Proben sowie deren Fraktionierung dargestellt. Die Reihenfolge richtet sich dabei nach der Lagerungsdauer auf der Deponie. Es ist zu erkennen, dass der absolute Phosphatgehalt der Proben deutlich voneinander abweicht. Ein alterungsabhängiger Effekt lässt sich dabei mit dieser Darstellungsform nicht erkennen. Die augenscheinliche Abnahme der Phosphatkonzentration mit dem Alter (von links nach rechts) ist vor allem Schwankungen in der Klärschlammzusammensetzung zuzurechnen.

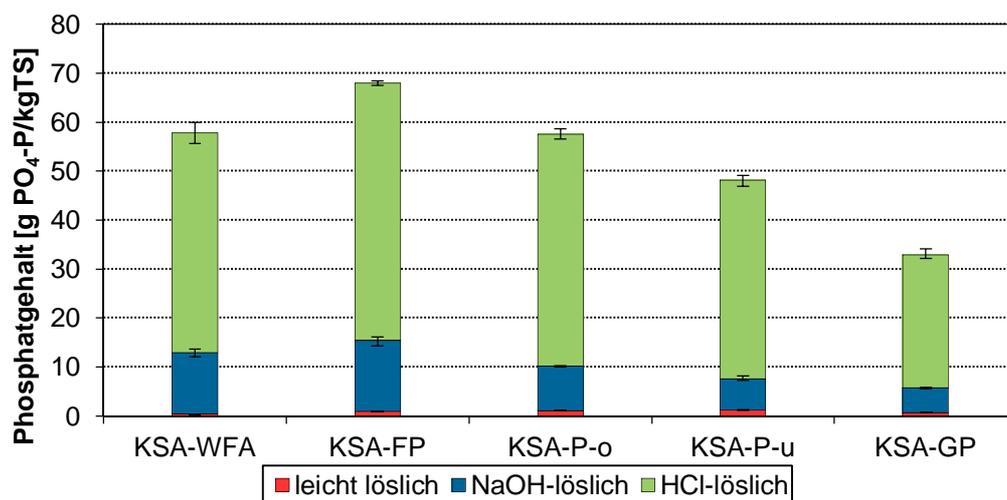


Abbildung 5-2: Fraktionierung des Phosphates in verschiedenen Proben der Klärschlammasche (Völkl, 2015)

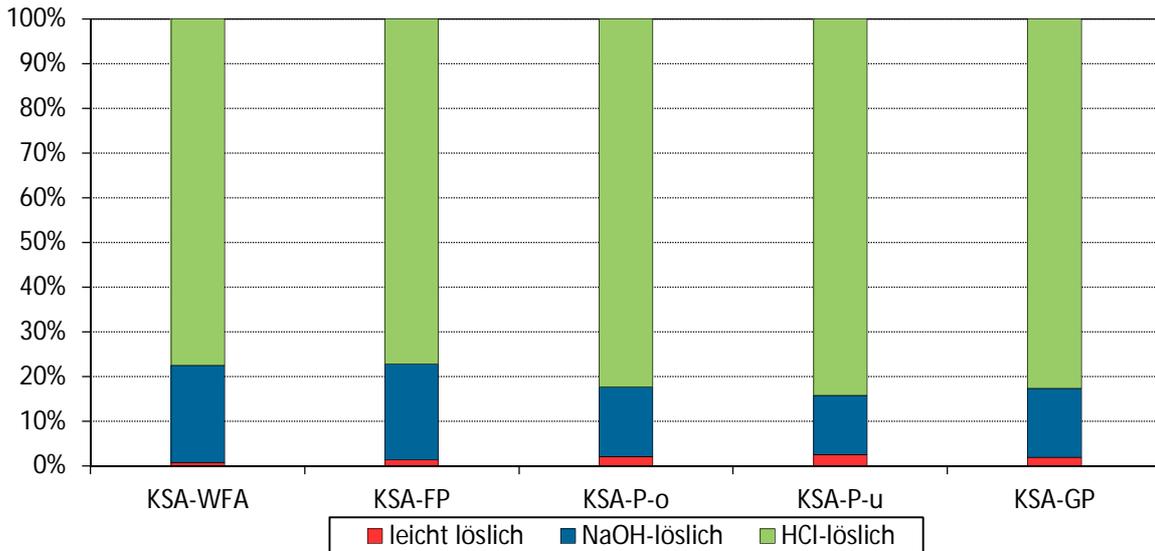


Abbildung 5-3: Anteile der Phosphatfraktionen an der Gesamtfracht nach Hietjes und Ljiklema (Völkl, 2015)

In der Methodik nach Hietjes und Ljiklema soll das eisen- und aluminiumgebundene Phosphat in der mittels NaOH extrahierten Fraktion angereichert werden, während die calciumgebundenen Anteile durch HCl extrahiert werden. Bei einem Blick auf die Fraktionierung dieser Elemente bei KSA-FP fällt jedoch auf, dass gerademal rund 25% des Aluminiums im NaOH-Extrakt zu finden sind. Eisen war in dieser Fraktion nicht nachweisbar. Bei der HCl-Fraktion finden sich etwa 31% des Aluminiums wieder sowie 72% des Calciums und 9% des Eisens.

Tabelle 5-2: Al, Ca, Fe und P-Konzentrationen in den verschiedenen Fraktionen bei KSA-FP

Element	Fracht [g/kg TR Probe]			
	leicht löslich	NaOH-löslich	HCl-löslich	Rückstand
Aluminium	<0,03	14,71	18,86	26
Eisen	<0,02	<0,01	13,96	150
Calcium	16,6	<0,38	79,21	12
Phosphor	1,09	15,84	56,58	10

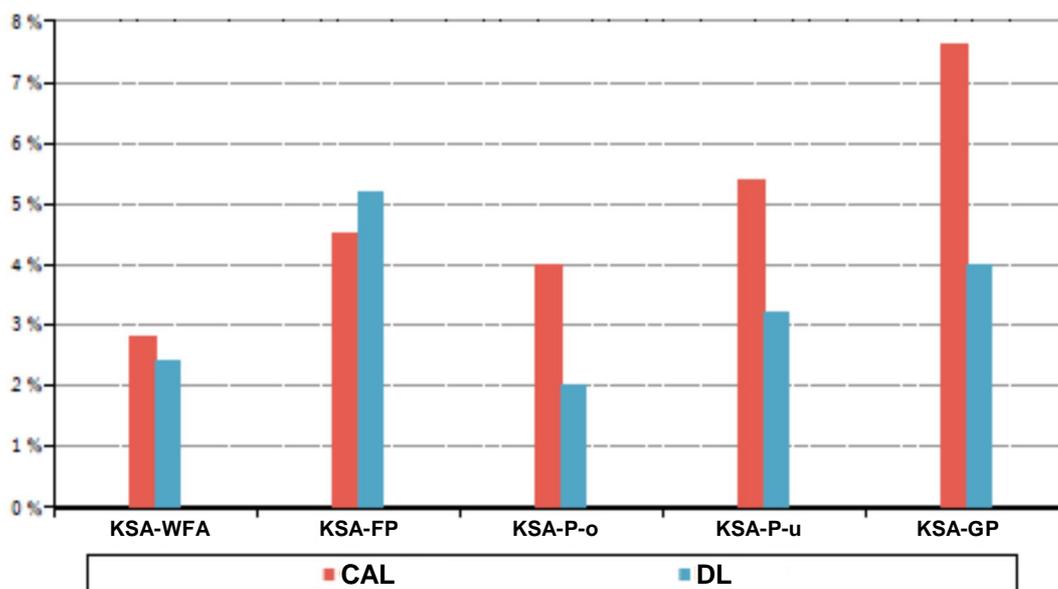


Abbildung 5-4: Löslichkeit des Phosphats durch CAL- und DL-Auszug in Bezug auf die Gesamtfracht bei verschiedenen Klärschlammproben (Völkl, 2015)

Auch beim Blick auf die CAL- und DL-Auszüge in Abbildung 5-4 fällt auf, dass sich die Deponate deutlich anders verhalten als die jungen Proben. So ist die Löslichkeit des Phosphates im CAL-Auszug bei den Deponatproben deutlich höher als im DL-Auszug. Insgesamt ist die Löslichkeit als gering einzustufen.

5.2.2 Fazit

Hinsichtlich der Fraktionierung nach Hietjes und Ljiklema lassen sich minimale Veränderungen in Folge der langen Lagerung erkennen. Die Fraktionen des Phosphates sind dabei jedoch nicht den Kationen zuzuordnen, wie es das verwendete Verfahren anstrebt. Beim Vergleich von CAL- und DL-Auszug fallen die Veränderungen in Folge der Langzeitlagerung deutlicher aus. Insgesamt weisen die Ergebnisse auf Alterungseffekte in der Fraktionierung hin. Als Anlage des Ruhrverbandes wird die WFA Elverlingsen mit Klärschlämmen aus verschiedenen Kläranlagen beliefert, was zu erheblichen Schwankungen in der Aschezusammensetzung führt. Diese schränken die Aussagekraft der Ergebnisse ein. Es sind weitere Untersuchungen an anderen Standorten notwendig, um diese Phänomene näher zu ergründen.

5.3 Säulenversuche zur Simulation des Langzeitverhaltens von Klärschlammaschen

Ein weiterer möglicher Alterungseffekt neben chemischen Umlagerungsprozessen kann der Austrag von P durch Witterungseinflüsse sein. Die vorliegenden Ergebnisse zum Phosphorgehalt der Deponate aus Siedlungsabfällen, Müllverbrennungsschlacken sowie den untersuchten Klärschlämmen liegen im Bereich vergleichbarer Frischabfälle. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass aus diesen Materialien lediglich geringe Mengen Phosphors ausgewaschen werden.

Ähnliches wird für Klärschlammaschen erwartet. Da jedoch lediglich begrenzte Erfahrungen mit der Langzeitlagerung von Klärschlammaschen vorliegen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein zweistufiges Untersuchungsprogramm zur Simulation des Langzeitverhaltens von Klärschlammaschedeponaten durchgeführt.

5.3.1 Versuchsreihe 1

In der ersten Versuchsreihe kamen 5 Säulen mit jeweils 26 g getrockneter, handverdichteter Klärschlammasche zum Einsatz, bei einer resultierenden Schichtdicke von etwa 2 cm. Diese wurden unterschiedlichen Randbedingungen ausgesetzt. Die Versuchsreihe diente bei einem kurzen Versuchszeitraum von 2 Monaten dazu, die wesentlichen Rahmenbedingungen für die nachfolgenden Versuche von 6 Monaten Dauer festzulegen. Während der ersten Versuchsreihe wurden alle Reaktoren mit einer 1-fachen Beregnungsrate betrieben. Dies bedeutet das täglich eine Menge von 30 ml, entsprechend einer Niederschlagshöhe von 5,3 mm, appliziert wurde, entsprechend einem durchschnittlichen Regentag am Standort Mülheim an der Ruhr.

pH 2,0

Um die prinzipielle Funktionalität des Versuches zu überprüfen, wurde einer der Reaktoren mit einem künstlichen Niederschlag mit einem pH-Wert von 2,0 beaufschlagt. Dies hatte zum Ziel, einen messbaren Phosphataustrag innerhalb des Versuchszeitraums sicherzustellen. Andernfalls wäre der Negativbeweis zur Phosphatauswaschung erbracht worden. Selbst bei unnatürlich sauren Milieubedingung wäre kein messbarer Phosphataustrag zu erwarten. Bei den Versuchen zur Phosphatlöslichkeit wurde nachgewiesen, dass die untersuchte Klärschlammasche bei pH-Werten unter 3,0 Phosphationen abgibt. Dementsprechend ist diese Reaktion auch bei Säulenversuchen mit extrem saurem Niederschlag zu erwarten. Da das Flüssigkeit/Feststoffverhältnis beim Säulenversuch jedoch deutlich zum Feststoff verschoben ist, wird die Säure im künstlichen Niederschlag deutlich stärker gepuffert als beim sauren

Eluatversuch. Da diese Pufferung über den gesamten Versuchskörper stattfindet, ist es möglich, dass, an der Oberfläche gelöste, Phosphationen auf dem Weg durch die Säule wieder aus dem Sickerwasser ausfallen. Somit verbliebe das Phosphat im Reaktor.

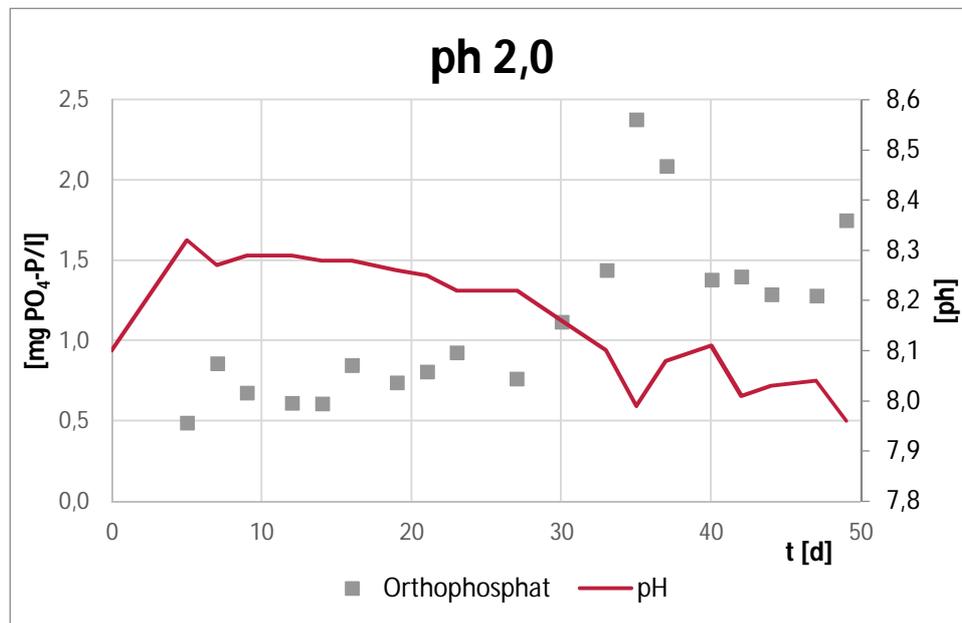


Abbildung 5-5: Ortho-Phosphatkonzentration und pH-Wert im Sickerwasser bei einem Niederschlag mit pH 2,0 (Versuchsreihe I)

In Abbildung 5-5 sind pH-Wert und ortho-Phosphatkonzentration des Sickerwassers über die Zeit bei extrem saurem Niederschlag dargestellt. Es fällt auf, dass ab dem fünften Tag messbare Phosphatkonzentrationen im Sickerwasser vorliegen. Der pH-Wert liegt die ersten drei Wochen bei 8,3. Danach ist die Pufferkapazität der Klärschlammmasche soweit aufgebraucht, dass der pH-Wert langsam absinkt, jedoch während des gesamten Versuchszeitraums im leicht basischen Bereich bleibt. Gleichzeitig mit dem sinkenden pH-Wert steigt die Phosphatkonzentration im Sickerwasser. Die ist insofern bemerkenswert, als dass bei den vorangegangenen Fällversuchen das Phosphat bei den vorliegenden pH-Werten weitestgehend ausgefallen ist.

Saurer Regen / pH 4,5

Die zweite Säule in Versuchsreihe I diente der Simulation von saurem Regen. Dieser kommt vor allem in industriell geprägten Gebieten mit pH-Werten von 4,5 vor. Wie in Abbildung 5-6 zu erkennen ist, verblieb der pH-Wert weitestgehend bei 8,3. Die Phosphatkonzentration im Sickerwasser überstieg lediglich an 6 Tagen die untere Nachweisgrenze des verwendeten Verfahrens und verblieb den ganzen Zeitraum unterhalb von 1,5 mg/l.

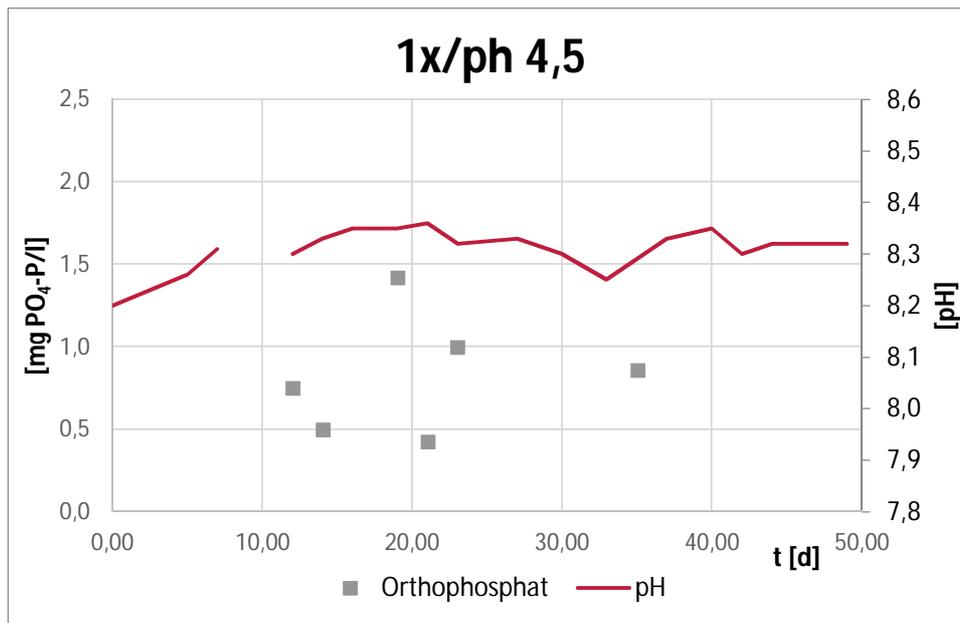


Abbildung 5-6: Ortho-Phosphatkonzentration und pH-Wert im Sickerwasser bei einem Niederschlag mit pH 4,5 (Versuchsreihe I)

Regen mit natürlichem Säuregehalt / pH 5,5

Bei der Versuchsreihe bei pH 5,5 im Niederschlag lag die Phosphatkonzentration im Sickerwasser über den gesamten Versuchszeitraum unterhalb der Nachweisgrenze von 0,5 mg P/l ebenso wie bei der Versuchsreihe zum sauren Regen verblieb der pH-Wert nahezu über den gesamten Zeitraum bei 8,3.

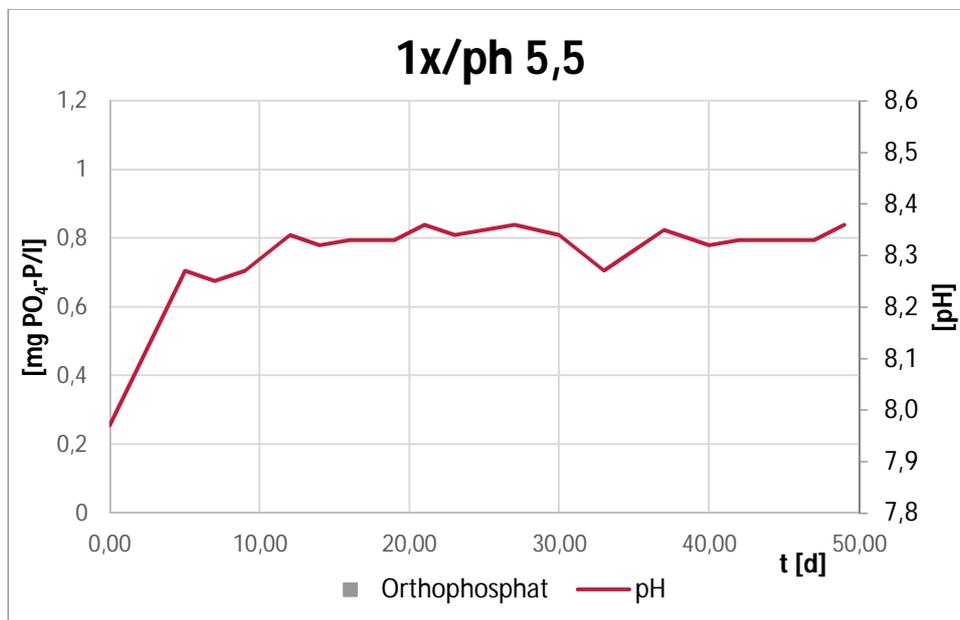


Abbildung 5-7: Ortho-Phosphatkonzentration und pH-Wert im Sickerwasser bei einem Niederschlag mit pH 5,5 (Versuchsreihe I)

Zwei weitere Versuche mit organischer Deckschicht aus Bioabfallkompost oberhalb der Klärschlammasche zeigten ähnliche Ergebnisse wie der Versuch mit pH 5,5 im Niederschlag. Interessanter Weise zeigen alle drei Versuche ohne Organikschicht zu Versuchsbeginn eine etwas niedrigeren pH-Wert von etwa 8,0, der dann im Laufe der ersten Woche auf pH 8,3 steigt. Offenbar ist die Pufferwirkung des Deponiekörpers in dieser Phase eingeschränkt. Eine erhöhte Phosphatfreisetzung in diesem Zeitraum ist nicht nachweisbar. Im Laufe des

Versuches wurden kleinere Mengen Klärschlammasche in das Sickerwasser ausgetragen, so dass der Filter an der Basis des Versuchskörpers für die zweite Versuchsreihe optimiert werden musste. Auf diese Weise sollte eine Beeinträchtigung der Messergebnisse durch die Klärschlammasche vermieden werden.

Im Versuchszeitraum wurden bei pH 2,0 etwa 0,85 mg PO₄-P aus der Asche ausgewaschen, was etwa 0,5‰ der in den Versuchsreaktor eingebrachten Fracht entspricht. Somit würde, bei linearem Verlauf des Auswaschprozesses, nach etwa 6 Jahren das Phosphat der 2 cm mächtigen Klärschlammascheschicht vollständig ausgetragen. Bei der Versuchsreihe mit saurem Regen würde dieser Prozess etwa 30 Jahre dauern. Dementsprechend lassen die Ergebnisse einen nennenswerten Austrag von Phosphat unter realistischen Randbedingungen als unwahrscheinlich erscheinen. Die Aussagekraft der Versuche ist jedoch durch die kurze Versuchsdauer von 2 Monaten stark eingeschränkt, weshalb eine weitere Versuchsreihe durchgeführt wurde.

5.3.2 Versuchsreihe II

Für die zweite Versuchsreihe wurden im Wesentlichen drei Änderungen vorgenommen. Zum einen ist die Schichtdicke auf 30 cm erhöht worden. Weiterhin wurden die Beregnungsrate und die Versuchsdauer erweitert, um simulierte Ablagerungszeiträume von bis zu 5 Jahren zu simulieren. Darüber hinaus ist durch den Einsatz des Hach-Lange LCK 349 der Messbereich für Phosphat im Sickerwasser nach unten erweitert worden. Somit konnten Konzentrationen >0,05 mg P/l erfasst werden.

Sickerwasseranalysen

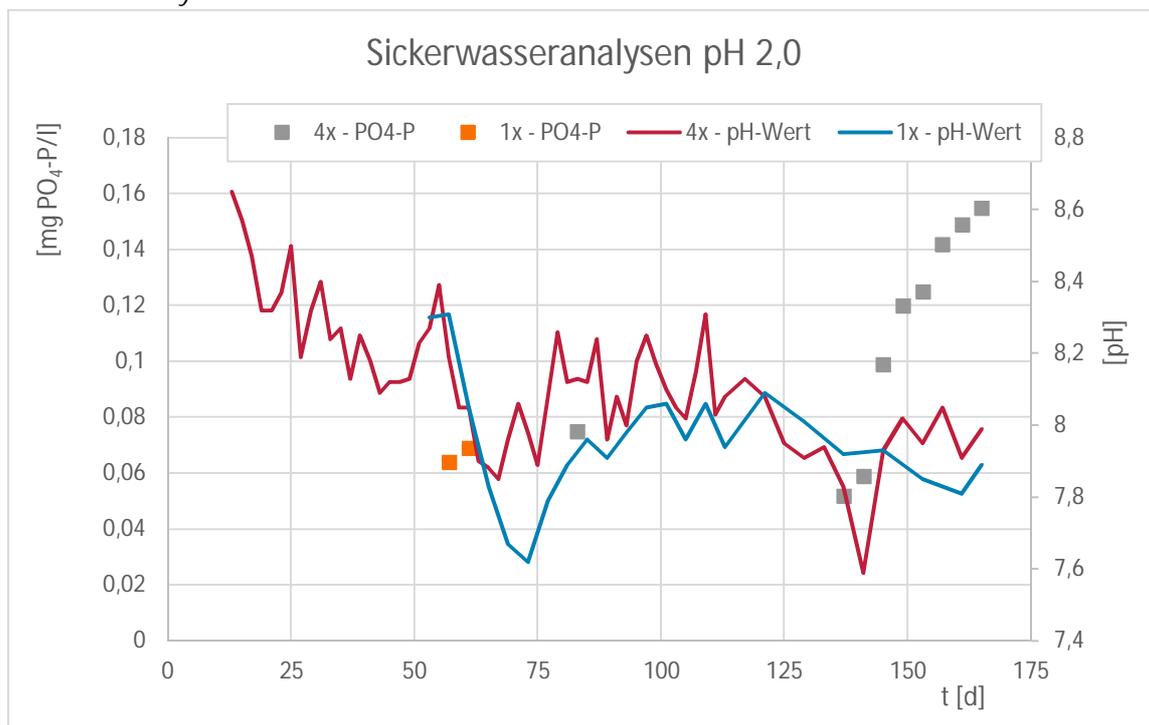


Abbildung 5-8: Sickerwasseranalysen der Versuche bei einem Niederschlag mit pH 2,0 (Versuchsreihe II)

Bei Blick auf Abbildung 5-8 fällt als erster Unterschied zu Versuchsreihe I die deutliche Retentionszeit von 13 Tagen bei 4-facher Beregnungsrate und 53 Tagen bei 1-facher Beregnungsrate auf. Ein weiterer Unterschied ist, dass der pH-Wert nicht zu Beginn erst ansteigt, sondern von Anfang an eine leicht abnehmende Tendenz zeigt. Messbare Phosphatkonzentrationen sind im Sickerwasser des Versuches mit 4-facher Beregnung bei pH 2,0 ab dem 137. Versuchstag regelmäßig vorhanden. Durch die vierfache Beregnungsrate entspricht dies bei Berücksichtigung der jährlichen regenfreien Tage einem Zeitraum von 4 Jahren

nach Beginn der Ablagerung. Die Phosphatkonzentrationen sind trotz vergleichbarer pH-Werte deutlich geringer als bei Versuchsreihe I. Bei der maximal gemessenen Tagesfracht Phosphat im Sickerwasser, wäre ein Zeitraum von rund 9.000 Jahren notwendig, um das Phosphat vollständig aus der Säule herauszuwaschen. Da die gemessenen Werte einen weiteren Anstieg der Tagesfracht vermuten lassen, wäre zumindest vorübergehend mit höheren Austrägen zu rechnen. Werden die maximalen Tagesfrachten aus Versuchsreihe I angesetzt, wären bei extrem saurem pH-Wert im Niederschlag etwa 700 Jahre für die vollständige Auslaugung des Materials notwendig.

Bei zweifacher Beregnung mit einem pH-Wert 2,0 im Niederschlag traten messbare Konzentrationen lediglich in zwei Proben kurz nach Ende der Retentionszeit ein. Bei den anderen Versuchen dieser Versuchsreihe traten keine messbaren Phosphatkonzentrationen im Sickerwasser auf.

Vertikalprofile

Da die geringen Phosphatkonzentrationen im Sickerwasser nur wenig aussagekräftig waren, sind zusätzlich zu den Untersuchungen im Sickerwasser nach Versuchsende für einzelne Säulen Vertikalprofile der Phosphatkonzentrationen im Feststoff erstellt. Hierzu wurde die Klärschlammasche schichtweise aus den Säulen ausgebaut und jeweils eine Mischprobe genommen. Bis zu einer Teufe von 10 cm betrug die Schichtdicke hierbei jeweils 1 cm, darunter 2 cm.

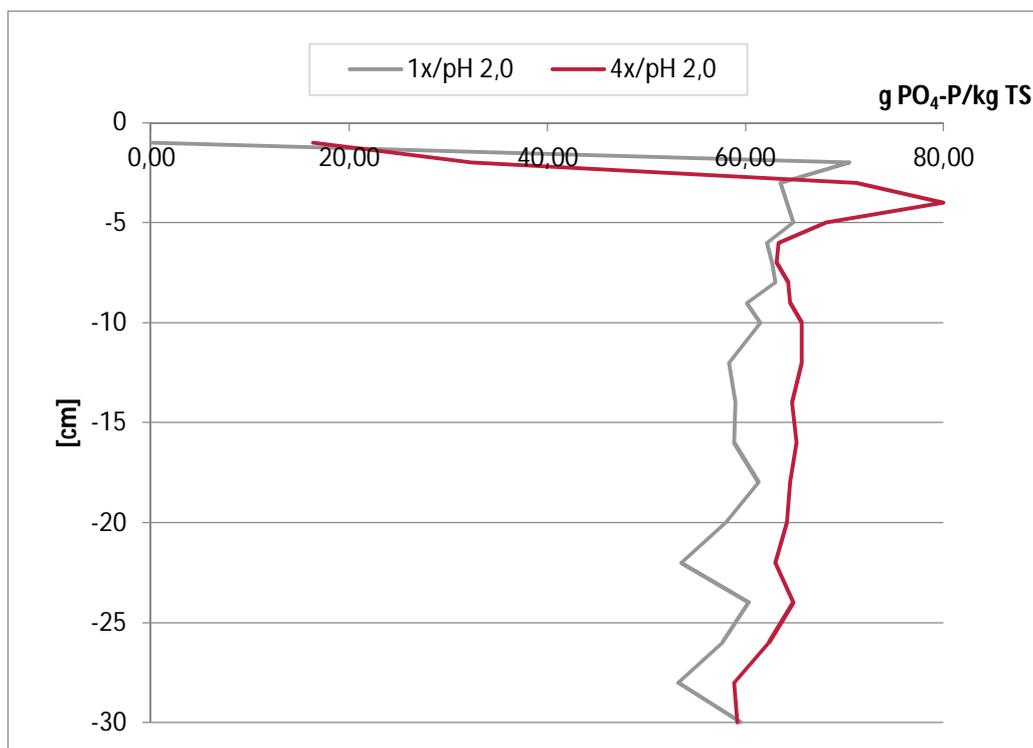


Abbildung 5-9: Vertikalprofil der Säulenversuche bei Niederschlag mit verschiedenen Beregnungsraten bei pH 2,0

In Abbildung 5-9 sind die Vertikalprofile der Versuche bei pH 2,0 dargestellt. Die beiden Graphen repräsentieren dabei den Zustand nach 1,25 beziehungsweise 5 Jahren Beregnung mit extrem saurem Niederschlag. Beide Profile weisen eine deutliche Verlagerung des Phosphates von der Oberfläche in darunterliegende Schichten auf. Oberflächennah bildet sich ein Konzentrationsmaximum aus, das bei 4-facher Beregnungsrate erkennbar tiefer liegt und intensiver ausfällt, als bei 1-facher Beregnungsrate.

Bei den Vertikalprofilen der Säulen mit realistischen pH-Werten im Niederschlag und 4-facher Beregnungsrate konnten keine signifikanten Anzeichen für Verlagerungsprozesse festgestellt werden (Abbildung 5-10). Zwar weisen beide Graphen lokale Minima nahe der Oberfläche auf. Diese lassen sich jedoch nur schwer aus den Bedingungen erklären und sind daher eher Schwankungen in der Messgenauigkeit zuzuordnen.

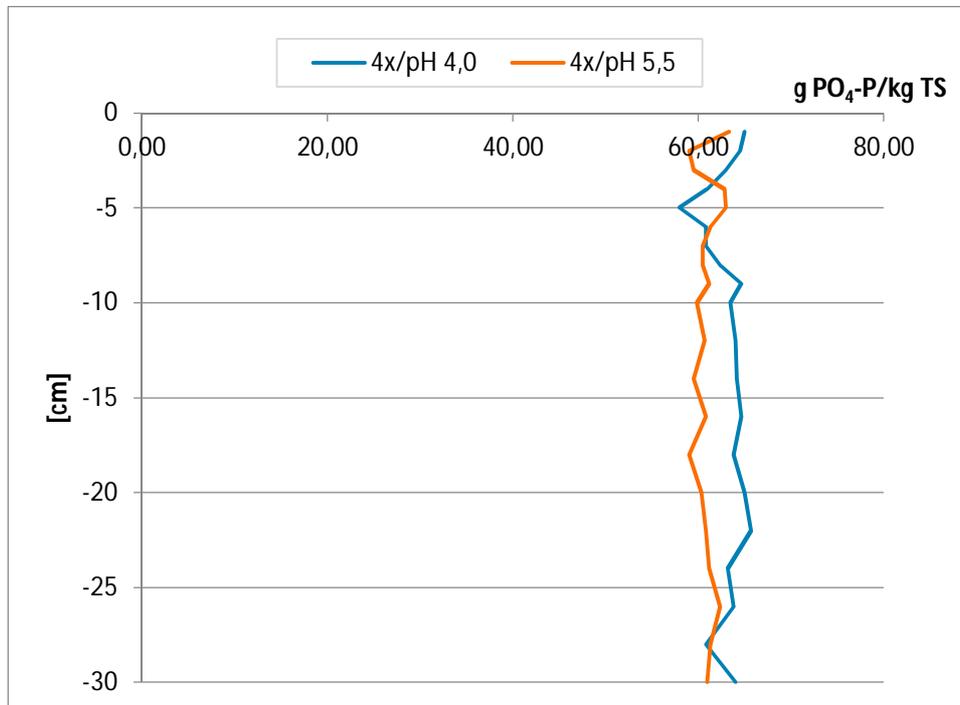


Abbildung 5-10: Vertikalprofil der Säulenversuche bei Niederschlag mit 4-facher Beregnungsrate und unterschiedlichen pH-Werten.

5.3.3 Fazit

Die Ergebnisse der Säulenversuche bestätigen die Vermutung, dass selbst bei offener Lagerung der Klärschlammmasche mit lediglich geringen Verlagerungen durch Witterungseinflüsse zu rechnen ist. Zwar konnten durch extrem unrealistische Milieubedingungen Phosphatverlagerungen ausgelöst werden, dies jedoch in sehr geringem Umfang. Versuche mit organischer Deckschicht um mikrobielle Auslaugungsprozesse zu auszulösen, blieben ohne signifikantes Ergebnis.

6 Untersuchungen zur nasschemischen Aufbereitung

Um die Verwendbarkeit der untersuchten Deponate als Rohstoff in der Phosphatgewinnung abschätzen zu können, wurden im Rahmen dieser Studie Versuche zu deren nasschemischen Aufbereitung durchgeführt. Der Fokus lag hierbei darauf, die prinzipielle Anwendbarkeit zu überprüfen und mögliche Unterschiede zur Behandlung frischer Abfälle aufzuzeigen. Auf Untersuchungen zur thermischen Behandlung wurde zu Gunsten eines umfangreicheren, nasschemischen Versuchsprogramms verzichtet. Zwar ist zu erwarten, dass aus der Zusammensetzung der Deponate auch negative Auswirkungen in Bezug auf den Einsatz von Mephrec oder AshDec/Susan ergeben, diese werden im Vergleich jedoch deutlich geringer eingeschätzt, als bei den nasschemischen Verfahren. Es wird davon ausgegangen, dass bei den thermischen Verfahren physikalische Parameter wie Homogenität und Heizwert des Materials wesentlich für die Anwendbarkeit sind. Hier weisen einzelne Deponate Nachteile gegenüber frischen Klärschlämmen auf. Diese erscheinen jedoch weitestgehend kompensierbar, etwa durch mechanische Aufbereitung, Entwässerung/Trocknung oder erhöhten Brennstoffeinsatz.

Die Prozessstabilität und Effizienz nasschemischer Verfahren hängen stark von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials ab. Wie bereits in Kapitel 5.2 erläutert, hängt die Löslichkeit einer Phosphatverbindung nicht allein von dieser Verbindung selbst oder dem Solvent ab, sondern wird auch von der Anwesenheit anderer Bindungspartner beeinflusst. Darüber hinaus können Beimengungen die Aufbereitung stören, beispielsweise durch Pufferung des Solvens oder ungewollte chemische Reaktionen wie Schaumbildung. Unter Umständen können derartige Nebenreaktionen den Prozess derartig einschränken, dass eine effiziente oder sichere Behandlung nicht mehr gewährleistet ist.

6.1 Versuche zur Aufbereitung des Phosphors durch gestufte Extraktion

Wie bereits erwähnt, weisen unterschiedliche chemische Verbindungen und Elemente ein voneinander abweichendes Lösungsverhalten auf. So gehen bei saurer Extraktion einige Schwermetalle bevorzugt bereits bei pH-Werten über 3,0 in Lösung, viele Phosphatverbindungen jedoch erst unterhalb dieser Grenze. Daher wurden verschiedene Verfahren entwickelt, die diesen Effekt auszunutzen versuchen. Kalmykova et al. (2013) haben Versuche an Flugaschen aus der Abfallverbrennung durchgeführt, bei denen zunächst Phosphat und Schwermetalle bei $\text{pH} < 1$ gelöst wurden. Anschließend wurden durch Anhebung des pH-Wertes auf 3,0 und 4,0 zwei Phosphatfraktionen ausgefällt, wobei ein Teil der Schwermetalle in Lösung verblieb. Ähnlich funktioniert das Leachphos-Verfahren (Adam et al. 2013), das zur Phosphatextraktion aus Klärschlammasche entwickelt wurde.

Um einer eventuellen Verunreinigung des Produkts durch Co-Fällung vorzubeugen, wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, zunächst durch einen ersten Extraktionsschritt bei einem pH-Wert von 3,0 einen Teil der Schwermetalle zu entfernen. Anschließend sollte durch einen zweiten Extraktionsschritt bei einem pH-Wert von 1,7 das Phosphat quantitativ aus den Deponaten extrahiert werden (siehe Kapitel 3.3).

Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt und bewertet. Es werden die Ergebnisse der Schritte 1-4 aus Abbildung 3-8 (S.29) jeweils als der prozentuale Anteil der jeweiligen Elemente in Bezug auf die in den Versuch eingebrachte Fracht dargestellt. Die Graphiken enthalten jeweils die Datenreihen zum flüssigen Rückstand bei pH 3,0, dem festen Rückstand bei pH 1,7 sowie die zur weiteren Verarbeitung gewonnene Lösung bei pH 1,7. Da es sich bei diesen drei Proben um sämtliche Outputströme des Versuchs handelt, müssten sie in der Summe 100% der im Ausgangsmaterial enthaltenen Fracht der jeweiligen Elemente enthalten. In Folge der Inhomogenität der Proben, unumgänglicher Varianzen in

der Analytik, einem beschränkten Untersuchungsumfang und einem variablen Ansprechverhalten auf verschiedene Aufschlussmethoden, wie dem Königswasseraufschluss (Feststoffanalytik) und der schwefelsauren Lösung, wird dies jedoch nur in Einzelfällen erreicht. Da sich die Mehrzahl der Analysen jedoch innerhalb eines Toleranzbereichs von 10 bis 15% bewegt, können Tendenzen abgeleitet und die Wirksamkeit des Verfahrens beurteilt werden.

Aufgrund des deutlich höheren relativen Säureverbrauchs bei Siedlungsabfall und Müllverbrennungsschlacke (siehe Abbildung 4-18) der eine nass-chemische Verfahrensweise unwirtschaftlich erscheinen lässt, konzentrierten sich die Untersuchungen auf die Deponate aus der Klärschlamm Entsorgung.

6.1.1 Klärschlammmasche

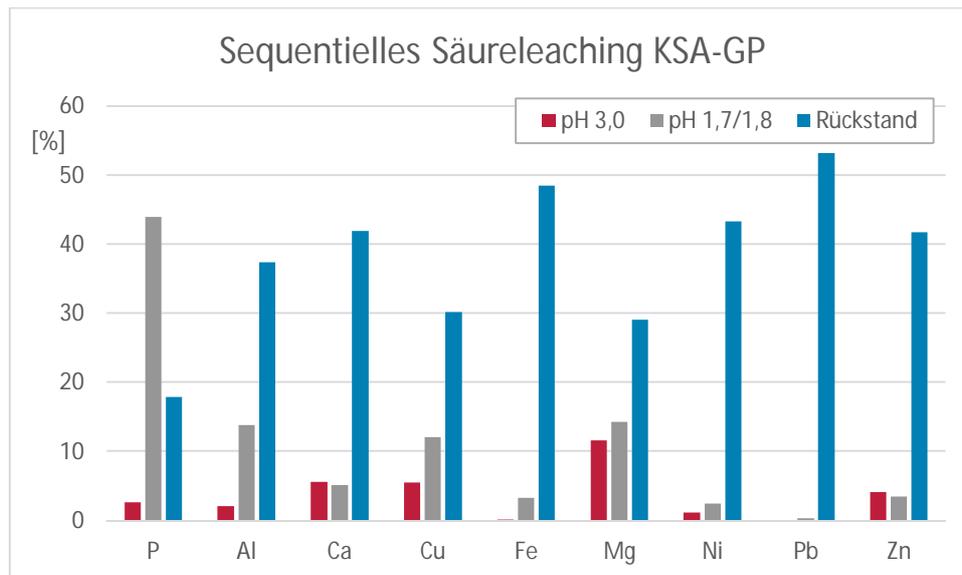


Abbildung 6-1: Ergebnisse der Elementaranalytik zum Versuch „sequentielles Säureleaching“ beim Klärschlammmaschedeponat

Bei der Klärschlammmasche gehen Daten aus einem ersten Versuch mit in die Bewertung ein, bei dem der zweite Laugungsschritt nicht, wie bei den nachfolgenden Untersuchungen, bei pH 1,7, sondern bei pH 1,8 erfolgte. Der Vergleich der Ergebnisse bei pH-Werten von 1,7 und 1,8 zeigt nur geringe Unterschiede, so dass die gemeinsame Verwendung zulässig ist.

Bei einem pH-Wert von 3,0 geht erwartungsgemäß nur eine geringe Menge des Phosphates in Lösung (Abbildung 6-1). Dementsprechend wären nur geringe Phosphorverluste durch einen solchen Zwischenschritt zu veranschlagen. Allerdings trifft gleiches auch für die Mehrzahl der untersuchten Begleitelemente zu. Insbesondere bei den Schadstoffen Blei und Nickel ist durch den Zwischenschritt des sequentiellen Leachings keine Verbesserung des Endproduktes zu erwarten. Einzig Magnesium wird im Verhältnis zum Phosphor deutlich durch einen Zwischenschritt bei einem pH-Wert von 3,0 verringert. Je nach Ziel der Aufbereitung kann dies jedoch auch als Nachteil bewertet werden, wenn zum Beispiel eine MAP-Fällung angestrebt wird. Kalzium, Kupfer und Zink werden bei einem pH-Wert von 3,0 ebenfalls stärker gelöst als Phosphat. Der Effekt ist hier allerdings schwächer als beim Magnesium. Auch hier hing eine positive Bewertung des Effektes vom genauen Behandlungsziel ab. Eisen, Nickel und Blei gehen bei einem pH-Wert von 3,0 ebenfalls kaum in Lösung. Beim zweiten Laugungsschritt bei einem pH-Wert von 1,7 fällt auf, dass die Rücklösung des Phosphors deutlich stärker ausfällt als bei allen anderen untersuchten Elementen. Es ist somit eine Verbesserung bei der Schadstoffbefrachtung relativ zum Phosphat beziehungsweise Phosphor feststellbar. Jedoch nicht, wie angestrebt, durch die gestufte Laugung, sondern durch den Verbleib der Stör- und Schadstoffe im festen Rückstand.

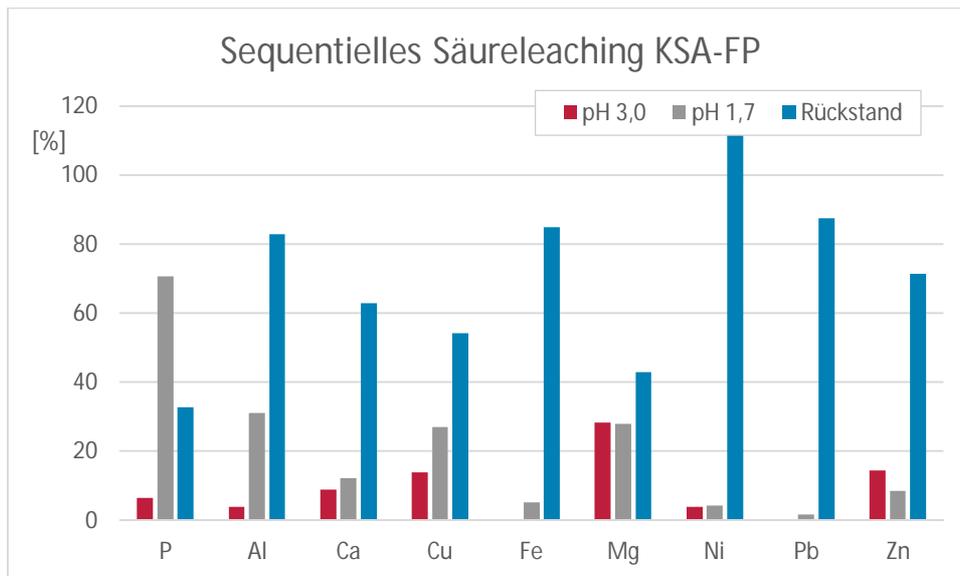


Abbildung 6-2: Ergebnisse der Elementaranalytik zum Versuch „sequentielles Säureleaching“ bei Klärschlamm-Asche aus kurzzeitiger Lagerung

Bereits in Kapitel 4.9.3 wurde auf lediglich geringe Unterschiede zwischen KSA-FP und KSA-GP bei der schwefelsauren Phosphorlösung hingewiesen. Auch beim gestuften schwefelsauren Leaching zeigt der Vergleich nur sehr geringe Unterschiede zwischen dem Deponat KSA-GP (Abbildung 6-1) und dem nur kurzzeitig abgelagerten Material KSA-FP (Abbildung 6-2) auf. Sowohl beim Phosphor als auch bei den anderen untersuchten Elementen sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Somit sind mit Blick auf die betrachteten Messgrößen und den durch diese beiden Proben dargestellten Zeitraum keine für diese Art der Behandlung relevanten Alterungsprozesse nachzuweisen.

6.1.2 Natürlich entwässerter Klärschlamm

Beim Blick auf den natürlich entwässerten Klärschlamm fällt im Vergleich zur Klärschlamm-Asche auf, dass einige der Störstoffe beim ersten Laugungsschritt deutlich besser in Lösung gehen, sowohl absolut als auch im Verhältnis zum Phosphor. Dies trifft vor allem auf Kalzium, Kupfer, Magnesium und Nickel zu. Beim Zinkgehalt liegt ein Fehler außerhalb der Toleranzgrenzen vor, da die Outputströme eine Gesamtfracht von 180% der des Inputmaterials aufweisen. Eine Bewertung dieses Parameters ist daher an dieser Stelle nicht möglich. Insgesamt könnte ein solcher Zwischenschritt bei diesem Material also genutzt werden, um einen Teil der unerwünschten Begleitstoffe zu entfernen. Allerdings reicht der pH-Wert von 1,7 im zweiten Laugungsschritt lediglich aus um etwa ein Drittel des Phosphors aus dem Deponat zu lösen, weshalb im Rahmen einer technischen Umsetzung niedrigerer pH-Wert anzustreben wäre. Dies wiederum würde auch die den Anteil der, bei einem pH-Wert von 1,7 noch im Feststoff fixierten Stör- und Schadstoffe im Endprodukt erhöhen. Tatsächlich wäre noch zu prüfen, wie sich die einzelnen Elemente bei Variation der Laugungsstufen verhalten würden. Eventuell könnte durch einen reduzierten pH-Wert beim Zwischenschritt noch ein besserer Reinigungseffekt erzielt werden.

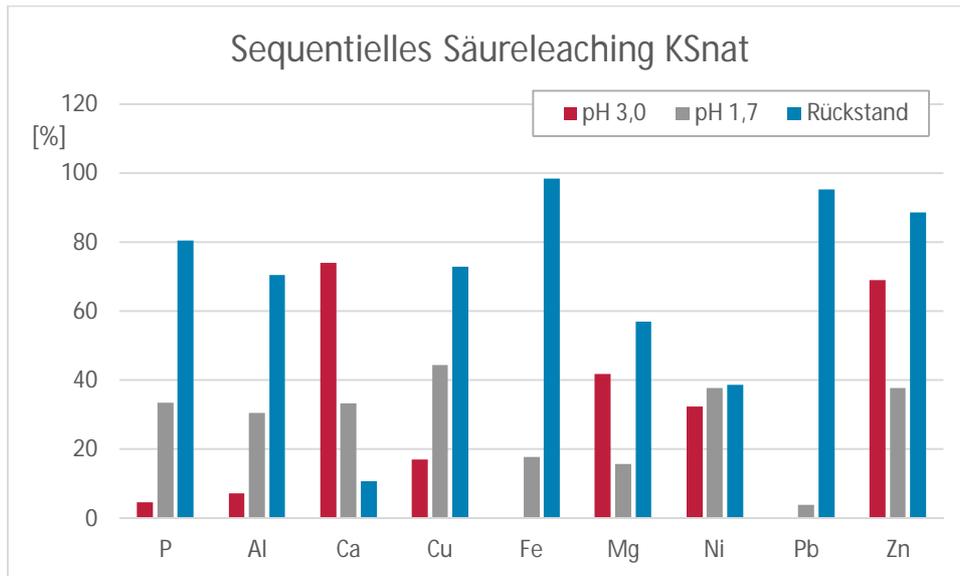


Abbildung 6-3: Ergebnisse der Elementaranalytik zum Versuch „sequentielles Säureleaching“ bei natürlich entwässertem Klärschlamm

Bei den dargestellten Ergebnissen und den getroffenen Aussagen ist zu beachten, dass sich diese auf Versuche beziehen, die mit der Probe des Deponats erfolgte, die zuvor unter Zugabe von Polymeren mechanisch entwässert wurde. Abbildung 6-4 zeigt, hat diese Behandlung einen deutlichen Einfluss auf die Phosphorlaugung bei schwefelsaurem Aufschluss ausübt. So setzt die Phosphorlösung bei dem unbehandelten KSnat schon bei höheren pH-Werten ein. Ähnliches wäre für die anderen Elemente zu erwarten.

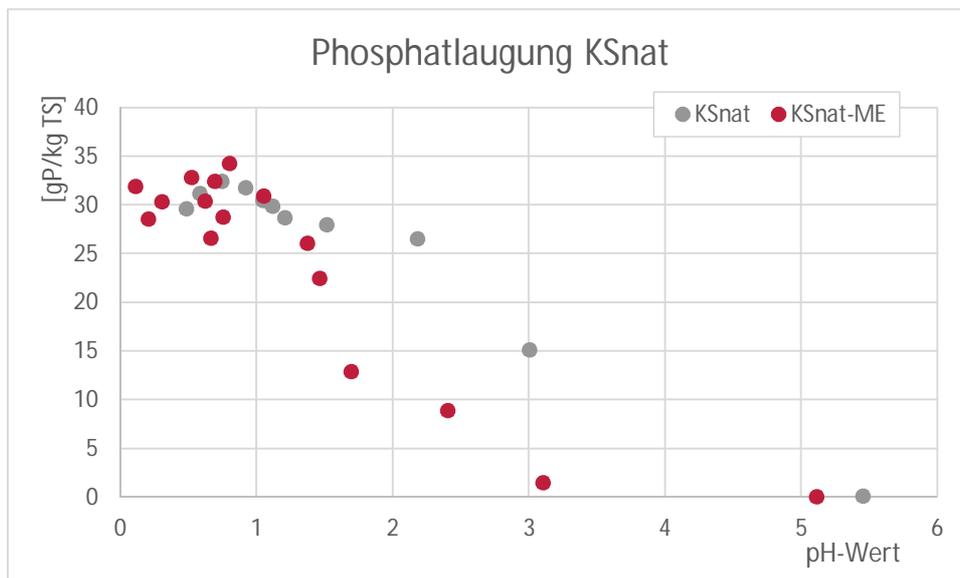


Abbildung 6-4: Unterschiedliches Laugungsverhalten von Phosphor bei KSnat in Abhängigkeit von der nachträglichen Behandlung der Probe

6.1.3 Sonstige Klärschlammdeponate

Für die weiteren Klärschlammashedeponate KSke und KSms lassen sich in Bezug auf den Erfolg der gestuften Laugung keine eindeutigen Schlüsse ziehen. Wenngleich einzelne Begleitstoffe bei einem pH-Wert von 3,0 deutlich stärker in Lösung gehen als das Phosphat, ist dieser Effekt bei anderen nicht oder nur in geringem Umfang zu beobachten. Wie beim natürlich entwässertem Klärschlamm wären weitere Untersuchungen bei anderen pH-Werten notwendig, um die Rückgewinnungsrate des Phosphors und die Störstoffentfrachtung zu optimieren.

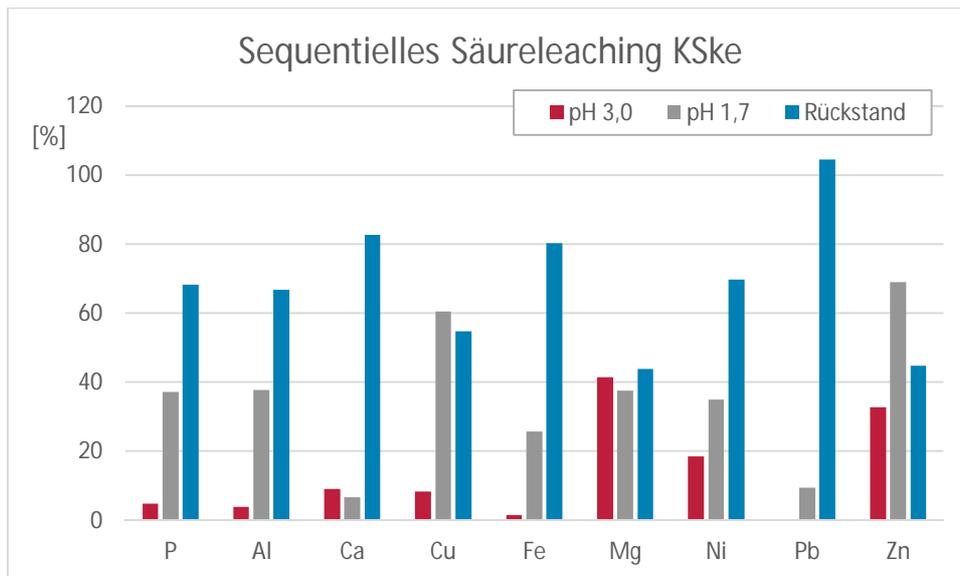


Abbildung 6-5: Ergebnisse der Elementaranalytik zum Versuch „sequentielles Säureleaching“ bei Kalk-Eisen stabilisiertem Klärschlamm

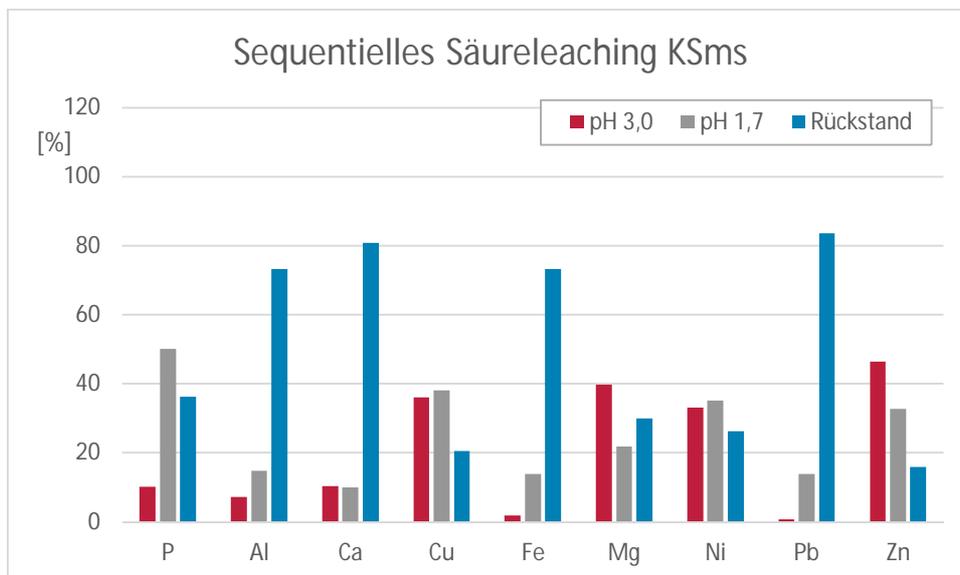


Abbildung 6-6: Ergebnisse der Elementaranalytik zum Versuch „sequentielles Säureleaching“ bei mineralisch stabilisiertem Klärschlamm

6.1.4 Schlussfolgerungen

Auffällig bei den beschriebenen Ergebnissen ist, dass die Effekte der gestuften Laugung zwischen den Deponaten stark variieren. Nicht nur die Effizienz des Verfahrens insgesamt, sondern auch die Auswahl der betroffenen Begleitstoffe ist jeweils unterschiedlich. Lediglich bezüglich des Magnesiums konnte bei allen vier Deponaten eine Abreicherung festgestellt werden. Darüber hinaus verblieben Eisen und Blei jeweils zuverlässig im festen Rückstand. Diese Unterschiede zwischen den Deponaten verhindern allgemeine Aussagen zur Effizienz eines solchen Verfahrens. Im Falle einer Rückbaumaßnahme wären daher wie oben angemerkt weitere Untersuchungen zur Findung der für das jeweilige Deponat optimalen pH-Werte notwendig. Laugungsschritte bei pH 2,5 und pH 1,0 zeigten bei den Klärschlämmen erwartungsgemäß Verbesserungen hinsichtlich der Phosphorlösung, allerdings stieg auch die Belastung des Endproduktes. Signifikante Verbesserungen hinsichtlich der Beseitigung von Störstoffen durch die gestufte Laugung waren nicht zu erkennen.

Sollte bei einem Rückbau eines Schlammplatzes eine Entwässerung zur Transportkostenoptimierung erwogen werden, so ist der Einfluss etwaiger Flockungshilfsmittel zu berücksichtigen und gegebenenfalls näher zu untersuchen. Neben den beschriebenen Effekten auf das Laugungsverhalten der Elemente wird auch die Filtriergeschwindigkeit der entstehenden Lösungen stark herabgesetzt. Die Mehrzahl nasschemischer Verfahren setzt zur Minimierung der Umwelteinflüsse auf eine Kreislaufführung des Prozesswassers. Auch hier sind bei Einsatz von Flockungshilfsmitteln negative Auswirkungen zu erwarten. Inwieweit solche Effekte auch bei älteren Deponaten maschinell entwässerter Klärschlämme auftreten, wäre im Bedarfsfall zu prüfen, da es sich bei den Flockungshilfsmitteln oftmals um organische Polymere handelt, deren Langzeitstabilität stark vom jeweiligen Produkt und den Ablagerungsbedingungen abhängt. Bei der Klärschlammasche konnte ein gewisser Reinigungseffekt festgestellt werden. Dieser rührte jedoch nicht von der gestuften Prozessführung her, sondern beruhte auf der gegenüber dem Phosphat geringeren Löslichkeit einiger unerwünschter Begleitstoffe. Darüber hinaus war die Qualität des Produktes noch nicht als Rohstoff für die Düngemittelproduktion geeignet. Die gestufte Laugung mittels Schwefelsäure ist daher für die untersuchten Deponate nicht zielführend.

6.2 Versuche zur Aufbereitung des Phosphors durch gestufte Fällung

In Kapitel 6.1 wurde dargelegt, inwieweit durch verschiedene Verfahrensweisen bei der Laugung des Phosphates aus dem Deponat eine Störstoffentfrachtung möglich ist. Dabei waren die Ergebnisse der gestuften Extraktion in Bezug auf die Schadstoffreduktion nicht zufriedenstellend. Durch die Anwesenheit der Schwefelsäure als alternativer Bindungspartner (Sulfatbildung) sowie die Entfernung des festen Rückstands wurden jedoch die Gleichgewichtsbedingungen in der Lösung geändert. Es ist daher nicht zwangsläufig davon auszugehen, dass die verschiedenen Metalle und das Phosphat bei eben den gleichen pH-Werten ausfallen, bei denen sie im vorausgegangenen Schritt in Lösung gegangen sind. Aus diesem Grund wurden, in Anlehnung an das Leachphos-Verfahren, Versuche zur gestuften Rückfällung mittels pH-Wertanhebung durchgeführt. Hierzu wurde der pH-Wert des sauren Extrakts aus dem Klärschlammaschedeponat mit Hilfe verschiedener Basen angehoben. Ausgangspunkt war hierbei ein Extrakt, der ohne Zwischenschritt bei einem pH-Wert von 1,7 erzeugt wurde. Nachfolgend sind die Ergebnisse von Rückfällungsversuchen dargestellt, bei denen der pH-Wert mittels Kalilauge (KOH) angehoben wurde. Dabei wird das bei einem pH-Wert von 3,0 ausgefallene Fällprodukt FPG 3,0 einer Referenzprobe gegenübergestellt. Diese repräsentiert das Fällprodukt aus der Extraktionslösung nach Anhebung des pH-Wertes auf 8,0. Die Versuche beschränkten sich auf die Klärschlammasche, da die Qualität der gewonnenen Lösung bei einem pH-Wert von 1,7 im Vergleich zu den anderen Deponaten deutlich besser war. Auch das vergleichbare, im Pilotmaßstab realisierte, Leachphos-Verfahren ist explizit für die Behandlung von Aschen vorgesehen (Adam et al. 2013).

Entsprechende Versuche mit anderen Deponaten ergaben hinsichtlich der Effizienz von Phosphorrückgewinnung und Entfernung der Schwermetalle keine zufriedenstellenden Ergebnisse.

In Abbildung 6-7 sind die Phosphorgehalte der Fällprodukte dem Ausgangsmaterial gegenübergestellt. In beiden Fällen konnte eine deutliche Aufkonzentrierung des Phosphors erreicht werden. Beide Fällprodukte überschreiten die Mindestgehalte der verschiedenen in der DüMV genannten Phosphatdünger. Der Phosphatgehalt des Fällproduktes bei einem pH-Wert von 3,0 liegt dabei deutlich über dem des Fällproduktes bei einem pH-Wert von 8,0. Dies ist dadurch begründet, dass bei einem pH-Wert von 3,0 bereits der Großteil des Phosphates ausgefallen ist - etwa 95% der im ersten Schritt gelösten Phosphorfracht, entsprechend ca. 85% der Fracht aus dem Deponat. Da bei pH-Werten oberhalb 3,0 deutlich mehr Begleitstoffe ausfallen, ist die Phosphatkonzentration im Referenzprodukt geringer, obgleich die absolute, ausgefällte Phosphatfracht nochmals leicht steigt.

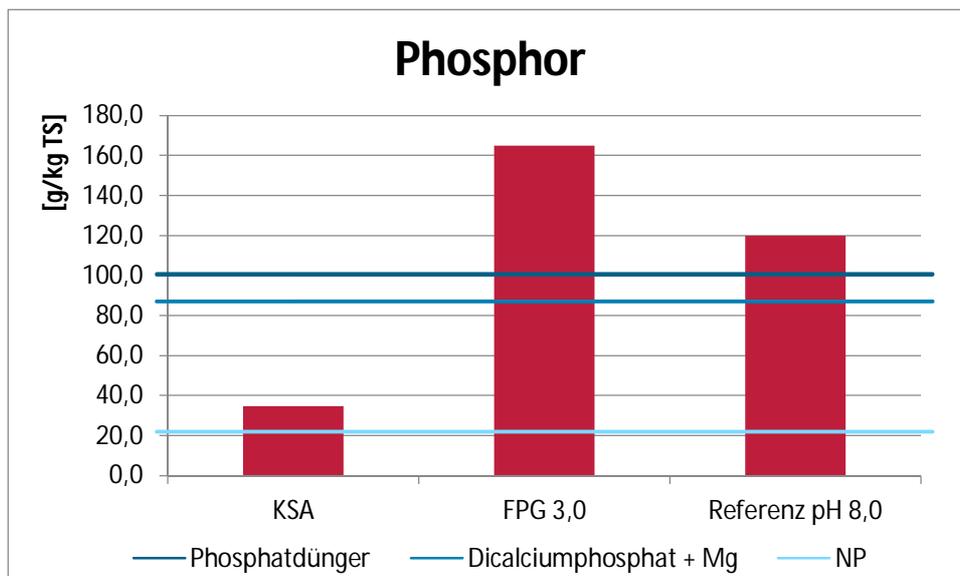


Abbildung 6-7: Phosphorgehalt verschiedener Fällprodukte im Vergleich zum Ausgangsmaterial und verschiedenen Mindestgehalten nach DüMV

Abbildung 6-8 zeigt die Konzentrationen von Kalzium, Eisen und Aluminium in den Endprodukten. Unterhalb von pH-Werten von 3,0 fallen erwartungsgemäß vor allem Aluminium- und Eisenverbindungen aus. Kalzium findet sich erst darüber in nennenswerten Konzentrationen im Fällprodukt. Es ist daher davon auszugehen, dass es sich bei den im Fällprodukt bei pH 3,0 enthaltenen Phosphorverbindungen hauptsächlich um Aluminium- und im kleineren Umfang Eisenphosphate handelt.

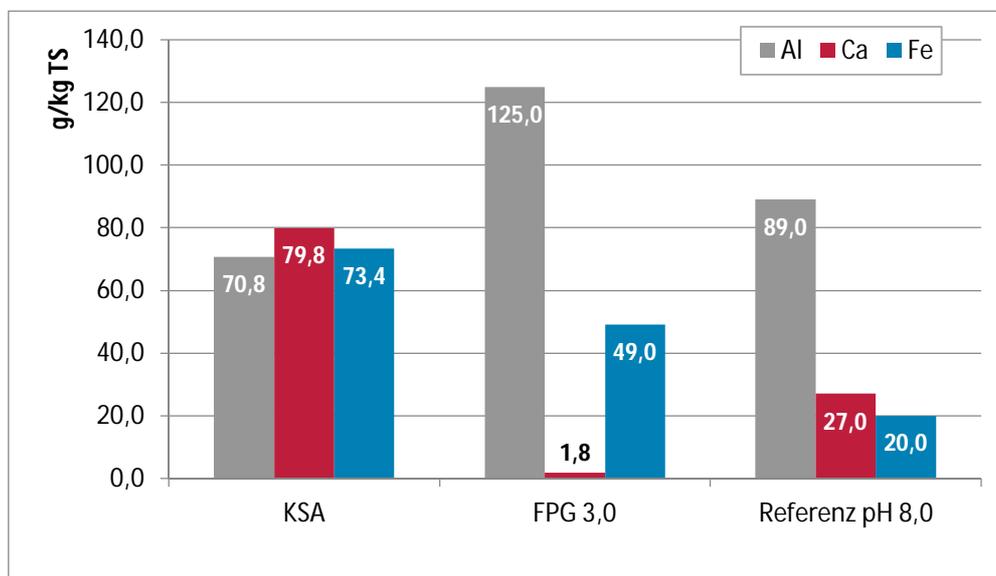


Abbildung 6-8: Störionengehalte verschiedener Fällprodukte im Vergleich zum Deponat

Bei den quantitativ vorherrschenden Bindungspartnern des Phosphates ist somit keine signifikante Verbesserung eingetreten. Dies war angesichts der Reaktionsmechanik auch nicht zu erwarten, da für die Ausfällung des Phosphates ein Bindungspartner benötigt wird. Im vorliegenden Fall steht hierfür hauptsächlich Aluminium in der Lösung zur Verfügung und findet sich folgerichtig auch im Produkt in großen Konzentrationen wieder. Um dies zumindest teilweise zu vermeiden, müsste ein anderes Kation wie zum Beispiel Magnesium als Bindungspartner zur Verfügung gestellt werden.

Anders sieht dies bei den Schadstoffen aus. Diese lagen zum einen nicht in großen Mengen in der Ausgangslösung vor und gehen zum anderen nicht bevorzugt Bindungen mit dem Phosphat ein. In Abbildung 6-9 sind exemplarisch die Nickelgehalte der Fällprodukte dem Ausgangsmaterial gegenübergestellt. Die saure Laugung mit anschließender Neutralisation auf einen pH-Wert von 8,0 führt zu einer deutlichen Verringerung der Nickelbelastung im Produkt. Der Grenzwert nach DüMV wird jedoch nur durch das Fällprodukt bei pH 3,0 erreicht.

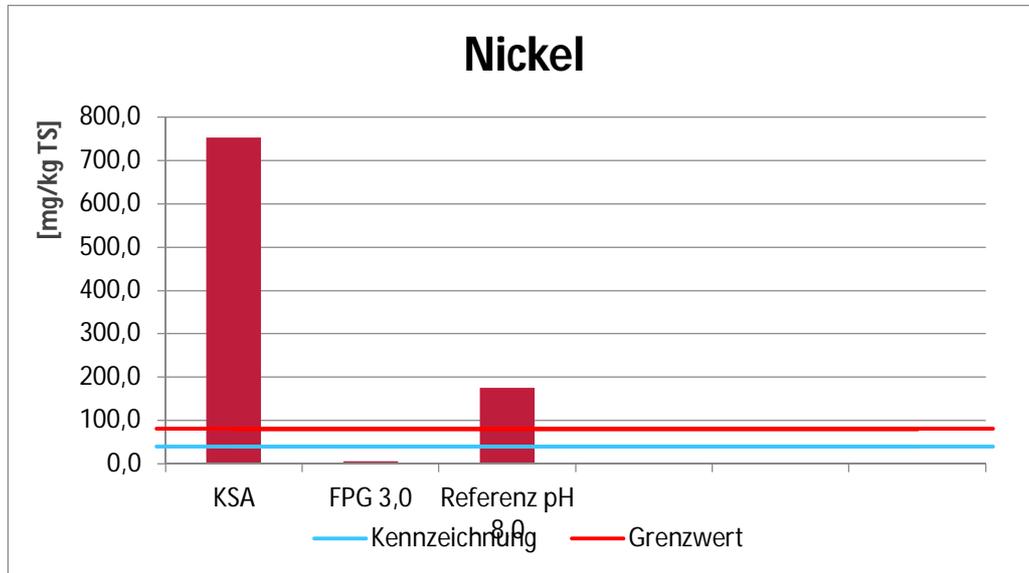


Abbildung 6-9: Nickelgehalt des Fällprodukts und der Referenzprobe im Vergleich zum Ausgangsmaterial und den Vorgaben der DüMV

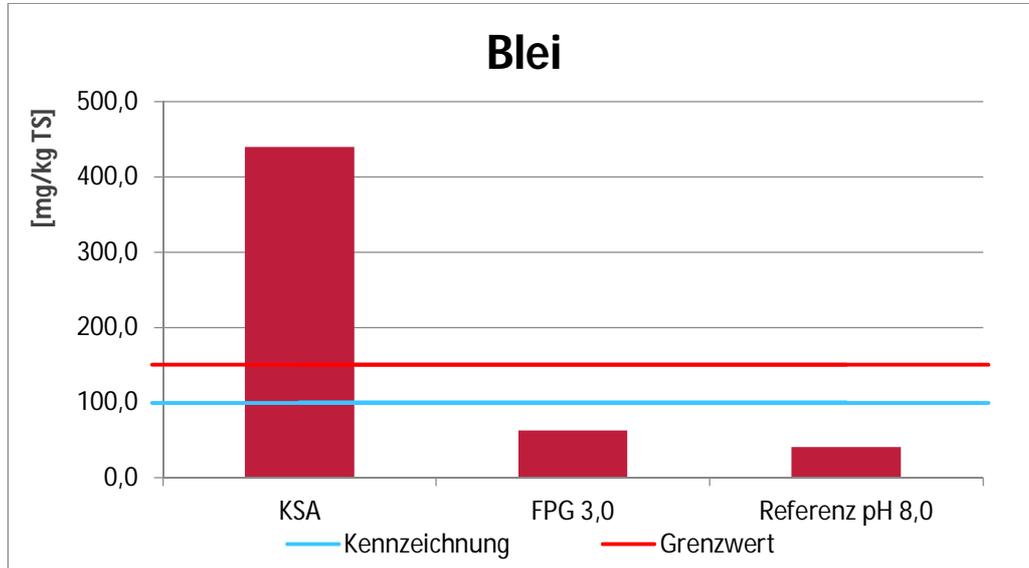


Abbildung 6-10: Bleigehalt des Fällprodukts und der Referenzprobe im Vergleich zum Ausgangsmaterial und den Vorgaben der DüMV

Ebenso wird der Grenzwert beim Bleigehalt unterschritten (Abbildung 6-10). Im Gegensatz zum Nickel ist hier der Gehalt im Produkt bei pH 3,0 im Vergleich jenem bei pH 8,0 jedoch leicht erhöht. Ähnlich verhält es sich bei weiteren Begleitstoffen wie Kupfer, Chrom und Zink.

Die zuvor dargestellten Ergebnisse wurden im Labormaßstab ermittelt. Hierbei sind 100 g Klärschlammaschedeponat in einem Liter destillierten Wasser mit rund 100 ml 20-prozentiger Schwefelsäure behandelt worden. Für die pH-Wert Anhebung kamen je nach Behandlungsziel 15 bis 25 ml 50-prozentiger Kalilauge zum Einsatz. Es konnten jeweils 5

bis 10 g TS als Produkt gewonnen werden. Um weitere Untersuchungen an dem Produkt vornehmen zu können wurden nachfolgend Reaktoren eingesetzt, bei denen 1 kg Feststoff mit bis zu 12 l Flüssigkeit behandelt werden konnten. Nachfolgend sind Ergebnisse aus der Behandlung im 12 l-Reaktor bei Anwendung von Natronlauge zur pH-Wertanhebung aufgeführt.

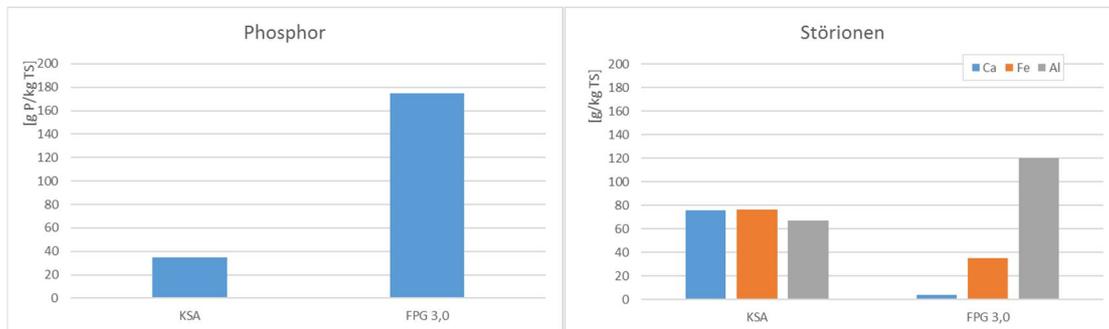


Abbildung 6-11: Konzentrationen von Phosphor und Störionen in der Klärschlammasche und im Fällprodukt bei pH-Wertanhebung mittels Natronlauge auf pH 3,0

Beim Vergleich der Ergebnisse aus Abbildung 6-11 mit denen aus Abbildung 6-7 und Abbildung 6-8 fallen keine signifikanten Unterschiede auf. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass die Modifikationen am Versuchsaufbau – Maßstab und verwendete Base – keine wesentlichen Veränderungen an der Produktqualität hinsichtlich Phosphor- und Störionenkonzentration zur Folge haben.

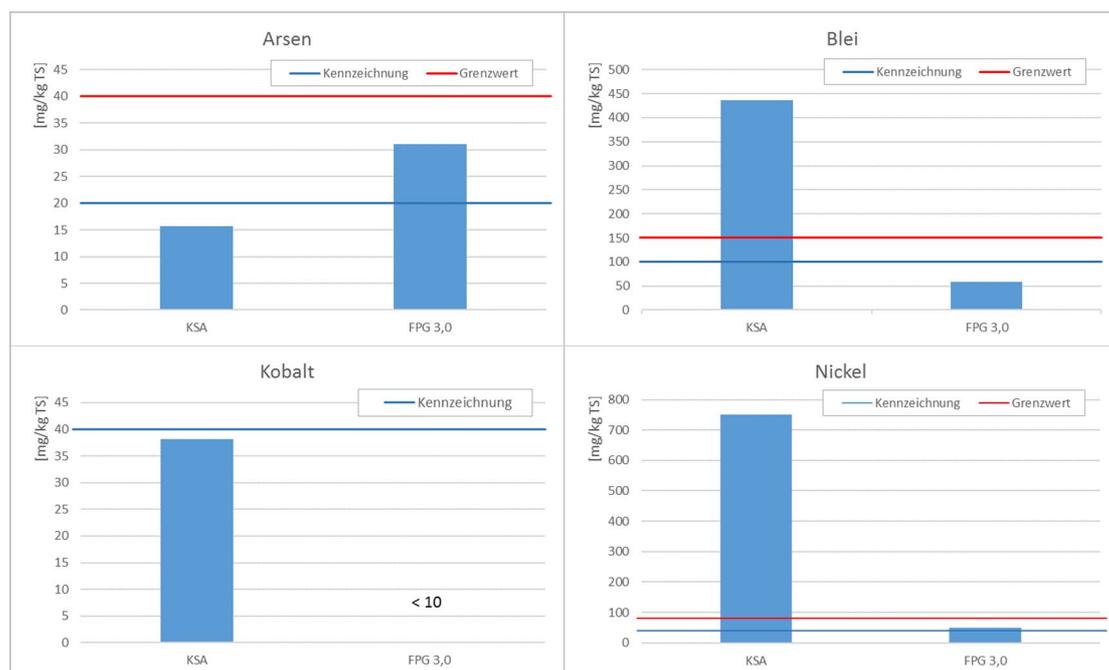


Abbildung 6-12: verschiedene Schwermetallgehalte in KSA und FPG 3,0 im Vergleich zu den Anforderungen der DüMV

Ähnliches gilt für Blei und Nickel, wobei letzteres in dem hier dargestellten Versuch eine kennzeichnungspflichtige Konzentration erreichte. Beim Arsen führte die Behandlung zu einer deutlichen Erhöhung der Konzentration im Produkt, so dass auch hier die Kennzeichnungsschwelle nach DüMV greift, der Grenzwert jedoch unterschritten wurde. Kobalt war ebenso wie Thallium mit der verwendeten Analytik im Produkt nicht nachweisbar. Gleiches gilt erwartungsgemäß für das hier nicht dargestellte, flüchtige Quecksilber, das spätestens durch die thermische Trocknung des Filterkuchens weitestgehend entfernt wurde.

Für Zink, Kupfer und $\text{Chrom}_{\text{gesamt}}$ weist die DüMV, wie bereits vorstehend erwähnt, keine Grenzwerte aus, sondern schreibt ab einer bestimmten Konzentration lediglich eine Kennzeichnung vor. Diese wurde im Falle von Chrom und Zink unterschritten, für Kupfer bestünde eine Kennzeichnungspflicht. Es ist an dieser Stelle nicht eindeutig möglich zu bestimmen, ob Produkte aus der Aufbereitung von Deponaten von der DüMV abgedeckt werden, zumal eine Einstufung nach Anlage 2, Tabelle 6 der Verordnung auch mit Blick auf §3 Abs.2 schwierig ist. Es erscheint daher möglich, dass für ein Inverkehrbringen nach §5 Düngemittelgesetz (DüngG) strengere Anforderungen für Phosphatdünger aus Deponaten festgelegt werden, wie sie für Komposte bereits in der BioAbfV festgeschrieben sind. Für Zink, Kupfer und $\text{Chrom}_{\text{gesamt}}$ existiert ein Grenzwert nach BioAbfV, der von allen drei Stoffen deutlich überschritten wurde, zumal dieser Grenzwert, wie beispielsweise in Abbildung 6-13 anhand des Kupfers dargestellt, deutlich unterhalb der Kennzeichnungsschwelle nach DüMV liegt (vergleiche hierzu auch Kapitel 4.6.2).

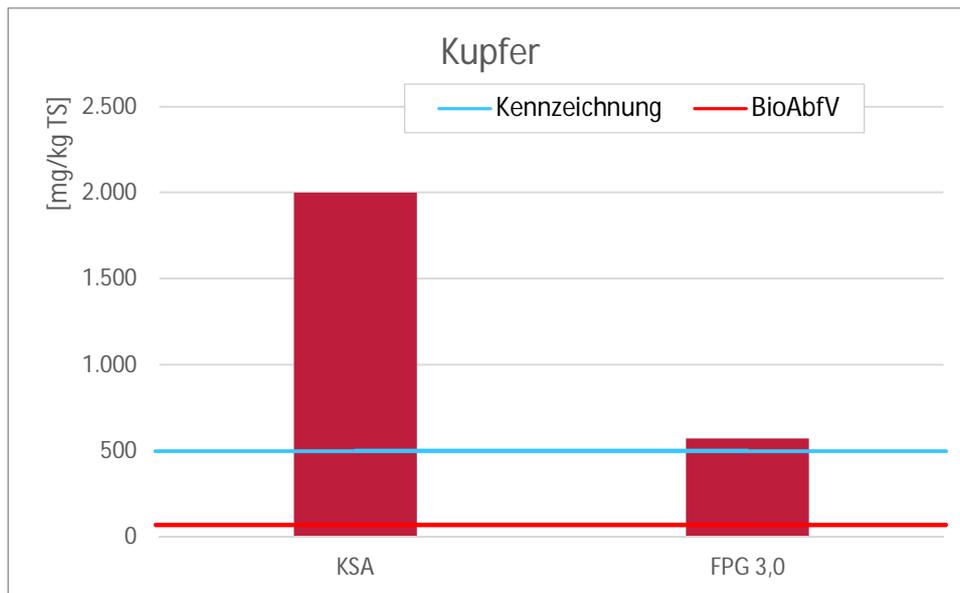


Abbildung 6-13: Kupfergehalt in Ausgangsmaterial und Produkt im Zusammenhang mit den Vorgaben nach DüMV und BioAbfV

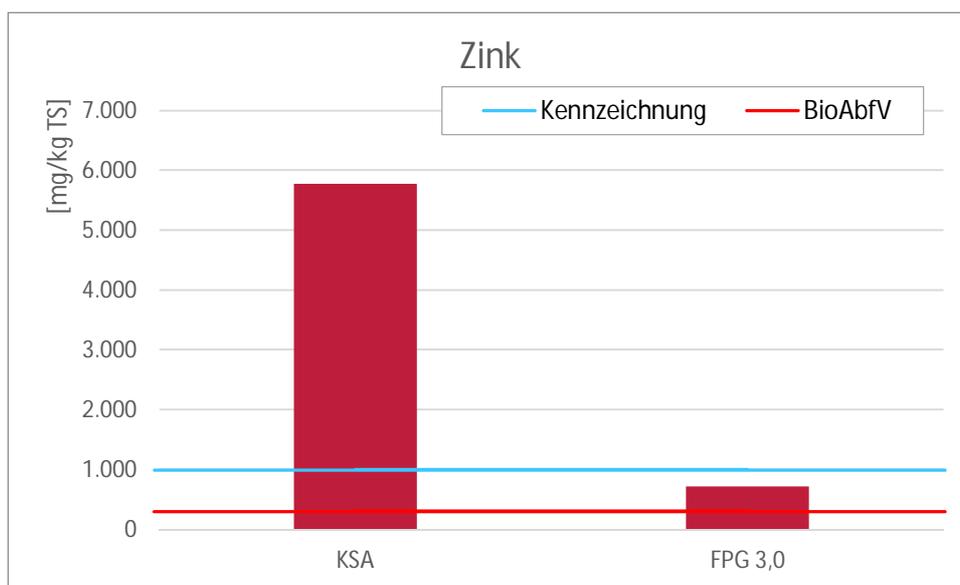


Abbildung 6-14: Zinkgehalt in Ausgangsmaterial und Produkt im Zusammenhang mit den Vorgaben nach DüMV und BioAbfV

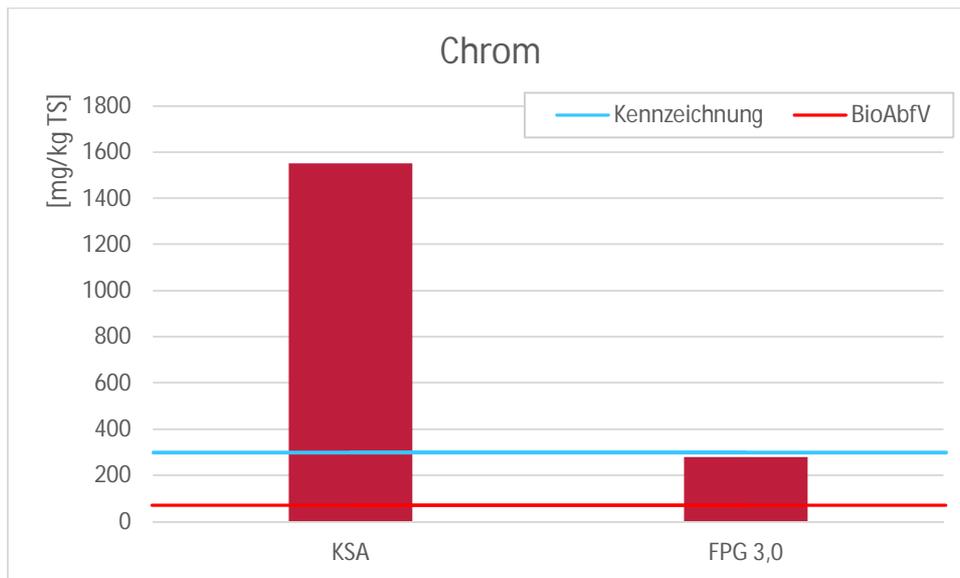


Abbildung 6-15: Chromgehalt in Ausgangsmaterial und Produkt im Zusammenhang mit den Vorgaben nach DüMV und BioAbfV

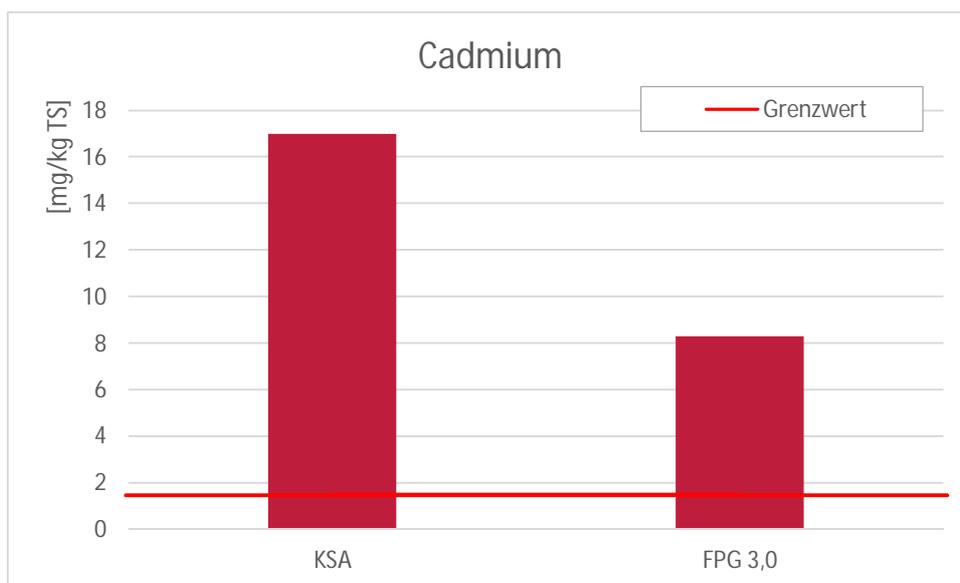


Abbildung 6-16: Cadmiumgehalt in Ausgangsmaterial und Produkt in Zusammenhang mit dem Grenzwert nach DüMV

Einen Sonderfall stellt das Cadmium dar. Wie Abbildung 6-16 zeigt, liegt die Konzentration in der Trockensubstanz des Produktes, wie auch bei der Klärschlammasche, trotz Abreicherung deutlich oberhalb des Grenzwertes nach DüMV. Der auf die Trockensubstanz bezogene Grenzwert für Cadmium gilt jedoch lediglich bis zu einem Phosphatgehalt von 5% P_2O_5 in der Trockenmasse. Oberhalb dieser Grenze definiert Anlage 2 Tabelle 1.4 DüMV 20 mg/kg P_2O_5 als Schwellen- und 50 mg/kg P_2O_5 als Grenzwert. Diese Regelung findet im vorliegenden Fall Anwendung. Wie in Abbildung 6-17 dargestellt Fall führte die Behandlung zu einer Unterschreitung des Grenzwertes, während der Schwellenwert zur Kennzeichnungspflicht leicht überschritten wurde. Verglichen mit den Cadmiumgehalten in Düngemitteln wie sie von Schnug (2012) genannt werden, befindet sich die Belastung knapp oberhalb des 25%-Perzentils und damit am unteren Rand des Mittelfeldes.

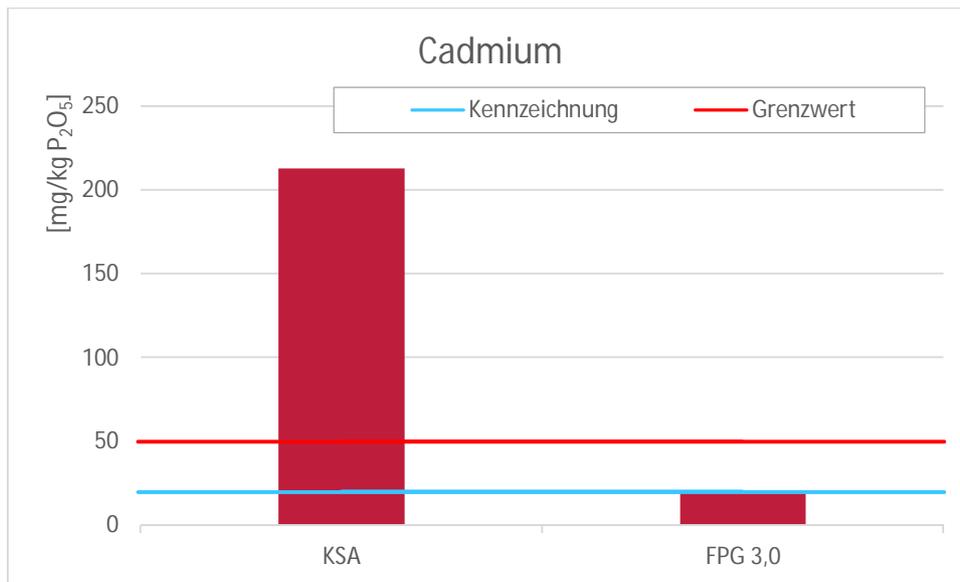


Abbildung 6-17: Cadmiumgehalt bezogen auf die Phosphatfracht in KSA und FPG 3,0 in Zusammenhang mit den Anforderungen nach DüMV

Die Uran-Belastung von Phosphat-Düngern stellt ein besonderes Problem dar. Auf der einen Seite ist Uran ein natürliches Schwermetall, das mit Durchschnittskonzentrationen von 2,5 bis 4,0 mg U/kg TS ubiquitär in der Erdkruste nachweisbar ist (Rösler et al. 1976). Auf der anderen Seite wird die Phosphat-Düngung auf landwirtschaftlich genutzten Flächen als Hauptursache für eine schleichende Urananreicherung angesehen (Wiechmann et al. 2012).

Nach Schnug (2012) enthalten alle Düngemittel mit mineralischer P-Komponente Uran. Allerdings ist die Schwankungsbreite in Abhängigkeit von der Herkunft des Rohphosphates mit 1 bis 200 mg U/kg TS hoch. Die höchsten Belastungen weisen die sedimentären Lagerstätten auf, aus denen etwa 85% der P-Dünger gewonnen werden. Dagegen zeigen organische Dünger deutlich niedrigere Urangehalte. Die Spannbreite der Mittelwerte reicht hier von etwa 0,2 bis 3,2 mg U/kg TS (Kratz et al. 2007).

Es sollte daher auch mit den vorhandenen Deponat-Düngern geprüft werden, wie groß die Uran-Belastungen dieser Recyclat-Phosphate ist. In Abbildung 6-18 sind die aufgefundenen Uran-Gehalte der Rohasche KSA-GP und dem Fällprodukt FPG 3,0 dargestellt und der Konzentrationsspanne marktgängiger P-Mineraldünger gegenübergestellt.

Es fällt zunächst auf, dass bereits die Rohasche nur geringe Mengen Uran enthält. Mit 2,5 mg U/kg TS liegt sie tiefen im Bereich der Mineraldünger. Dies bestätigt die These, dass organische Dünger – in diesem Fall der Klärschlamm als Ausgangsstoff der Rohasche – nur geringfügig uranbelastet sind. Die Urankonzentration im Fällprodukt FPG 3,0 ist zwar mit 14,0 mg U/kg TS etwas höher, der P-Recyclatdünger zählt aber immer noch zu den geringer belasteten Formen. Die Ursache für diesen U-Anstieg wird deutlich, wenn man die Urangehalte auf die darin enthaltene Phosphatkonzentration bezieht (Abbildung 6-19). Dieser P-bezogene Wert bleibt für beide Materialien gleich. Das bedeutet, dass die gestufte Fällung keinen Einfluss auf das Uran hat. Es erfolgt weder eine Abreinigung noch eine Anreicherung des Urans.

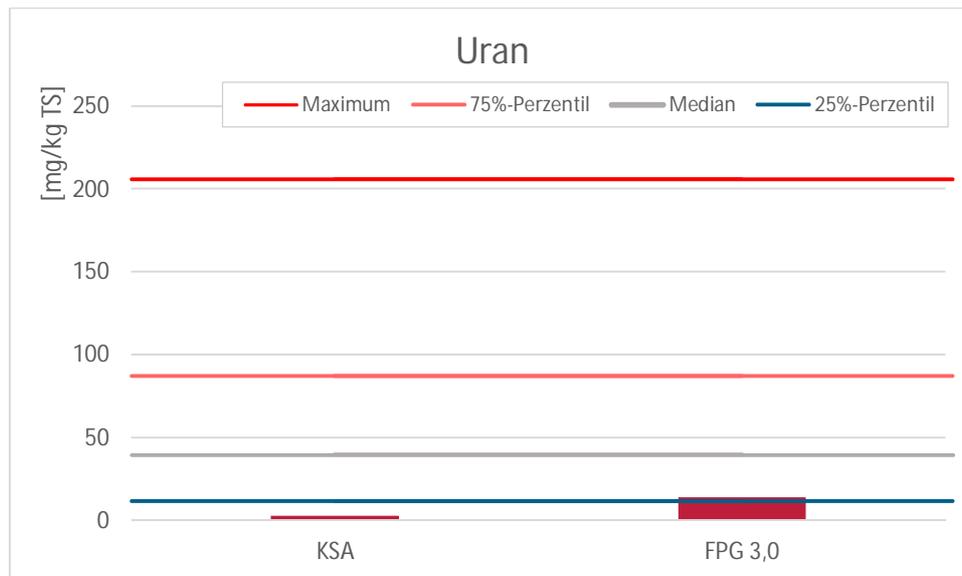


Abbildung 6-18: Urangehalt in der Trockensubstanz bei KSA und Fällprodukt im Vergleich zu Mineraldüngern bei Schnug (2012)

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass beide Deponat P-Dünger nur geringfügig mit Uran belastet sind.

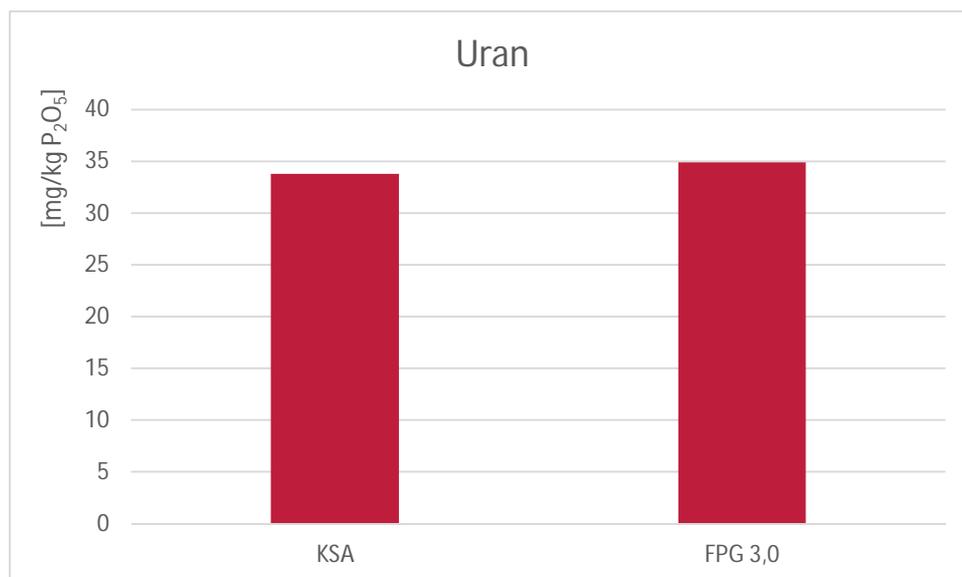


Abbildung 6-19: Urangehalt von Ausgangsmaterial und Produkt bezogen auf Phosphatgehalt

6.3 Versuche zur weiteren Aufbereitung des Phosphors mittels Ionenaustauschern

Zur Untersuchung der Aufbereitung des Phosphors mittels Ionenaustauschern wurde das Fällprodukt aus der gestuften Fällung (Kapitel 6.2) zunächst mittel schwefelsaure Lösung bei pH 1,0 wieder in Lösung gebracht. Anschließend wurde die so entstandene Stammlösung auf verschiedene Ionenaustauscherharze aufgegeben. Das Ziel war neben einer weiteren Schadstoffentfrachtung vor allem die Abtrennung von Störionen wie Calcium, Aluminium und Eisen, um die Löslichkeit des Phosphates zu erhöhen. Zum Einsatz kam der Extrakt aus der Klärschlammasche.

Beim Anionenaustausch in der Phosphoraufbereitung sollen die Phosphationen aus der Stammlösung an vorübergehend an das Harz gebunden werden. Die Kationen bleiben in

Lösung und werden auf diese Weise vom Phosphat getrennt. Durch die anschließende Regeneration des Harzes mit einer anionenhaltigen Lösung werden die Phosphationen wieder aus der Verbindung mit dem Harz verdrängt und finden sich anschließend in der weitgehend kationenfreien Regenerationslösung wieder. Im vorliegenden Fall kam eine Ionenaustauschersäule mit Lewatit S100G sowie eine 25%-NaCl-Lösung zu deren Regeneration zum Einsatz. Das Problem bei dieser Vorgehensweise ist, dass infolge des Massenwirkungsgesetzes nur ein gewisser Teil des Phosphates zurückgewonnen werden kann. Der Austausch der Anionen erfolgt durch Verdrängung der zuvor an das Harz gebundenen Ionen, so lange bis sich zwischen Lösung und Harz ein Gleichgewicht einstellt. Dies gilt sowohl für den ersten Schritt, bei dem das Phosphat an die Säule gebunden werden soll, als auch bei der anschließenden Rücklösung. Dementsprechend sind beide Schritte mit Verlusten behaftet, da zunächst nur ein Teil des gelösten Phosphates an das Harz gebunden wird und anschließend nur ein Teil des gebundenen Phosphates wieder in Lösung geht. Bei den im Rahmen dieser Studie getätigten Versuchen wurde ein Wirkungsgrad der Phosphorrückgewinnung von rund 64% bezogen auf die Stammlösung erreicht. Da bereits die Stammlösung lediglich 85% des Phosphates aus der Klärschlammasche enthielt, ergab sich ein Gesamtwirkungsgrad von 54%. Zwar böte das Verfahren weiteres Optimierungspotenzial beispielsweise durch eine Vergrößerung der Ionenaustauscherkapazität im Verhältnis zur Phosphatfracht. Der Einsatz eines Kationenaustauschers versprach jedoch mit Blick auf das Reinigungsziel bessere Erfolge, da sich hierbei nur der Wirkungsgrad des ersten Ionenaustauschs auf die Produktqualität auswirkt. Daher wurde der Ansatz mit Anionenaustauscherharzen nicht weiterverfolgt.

Die Versuche mit Kationenaustauscherharzen erfolgten nach der gleichen Vorgehensweise wie beim Anionenaustausch. Jedoch kam als Ionenaustauscherharz „Dowex 50WX4 hydrogen form“ und als Regenerationslösung 20-prozentige Schwefelsäure zum Einsatz. Das Phosphat sollte dabei in der Stammlösung verbleiben, die Kationen in der Regenerationslösung. Da die Stammlösung für einen Einsatz als Düngemittel zu sauer war, wurde sie zunächst mittels Natronlauge, bei späteren Versuchen mittels Kalilauge oder Ammoniaklösung neutralisiert. Die entstehende Lösung wurde bei 105°C eingedampft, um ein festes Produkt zu erhalten. Durch den Flüssigkeitsrückhalt der Säule geht ein Teil des aufgebrachten Phosphats verloren. Bezogen auf die Stammlösung ergibt sich ein Wirkungsgrad von rund 82%, entsprechend etwa 70% des Phosphates aus der Klärschlammasche.

Analog zu Abbildung 6-19 sind in Abbildung 6-20 die molaren Verhältnisse von Störionen zum Phosphat für KSA, FPG 3,0 (nach Kapitel 6.2) sowie von Produkten nach Kationenaustausch (KAP) bei dem verschiedenen Neutralisationsmitteln dargestellt. Schon die einfache gestufte Rückfällung führt zu einer deutlichen Störstoffentfrachtung relativ zum Phosphat. Bei den drei Produkten aus dem Kationenaustausch konnte nochmals eine deutliche Verbesserung erzielt werden.

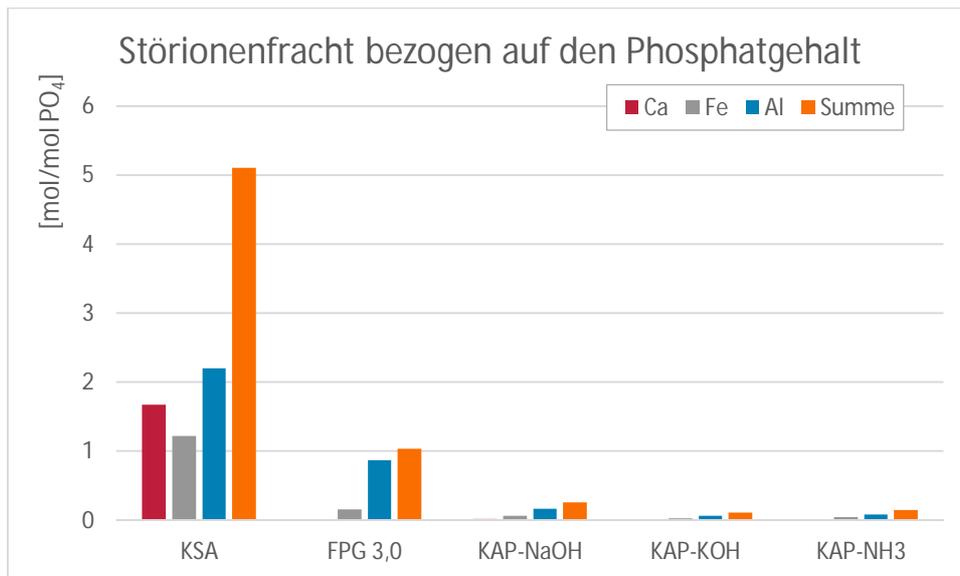


Abbildung 6-20: Molares Verhältnis von Störionen zu Phosphationen im Ausgangsmaterial, Fällprodukt, sowie den Feststoffen nach Kationenaustausch bei Neutralisation mit NaOH, KOH und NH₃.

Wie schon in Kapitel 4.6.1 beschrieben, ist das Verhältnis von Störionen zum Phosphat ein wesentlicher Faktor für die Löslichkeit und damit Pflanzenverfügbarkeit des Phosphates. In Abbildung 6-21 sind die CAL-Löslichkeiten für die verschiedenen Aufbereitungsstufen dargestellt, wobei KAP-NaOH hier stellvertretend für alle drei Produkte aus dem Kationenaustausch untersucht wurde. Da der CAL-Auszug oberhalb von pH 3,0 durchgeführt wird, folgt erwartungsgemäß keine Verbesserung der Löslichkeit bei FPG 3,0, obgleich die Störionenkonzentration deutlich geringer ist. Im Gegensatz dazu sind 2/3 des Phosphates im Produkt nach Kationenaustausch im CAL-Auszug vorhanden und können damit als pflanzenverfügbar angesehen werden. Als weiteres Vergleichsprodukt ist FPCa aufgeführt. Dieses Material entstand durch überstöchiometrische Zugabe von Calcium zu der Stammlösung, wie sie auch bei den Ionenaustauschversuchen zum Einsatz kam. Ziel war es durch Verdrängung alternativer Bindungspartner gut pflanzenverfügbare Calciumphosphate auszufällen. Wie in der Abbildung zu sehen, konnte die CAL-Löslichkeit im Vergleich zu FPG 3,0 jedoch nur in geringem Maße erhöht werden.

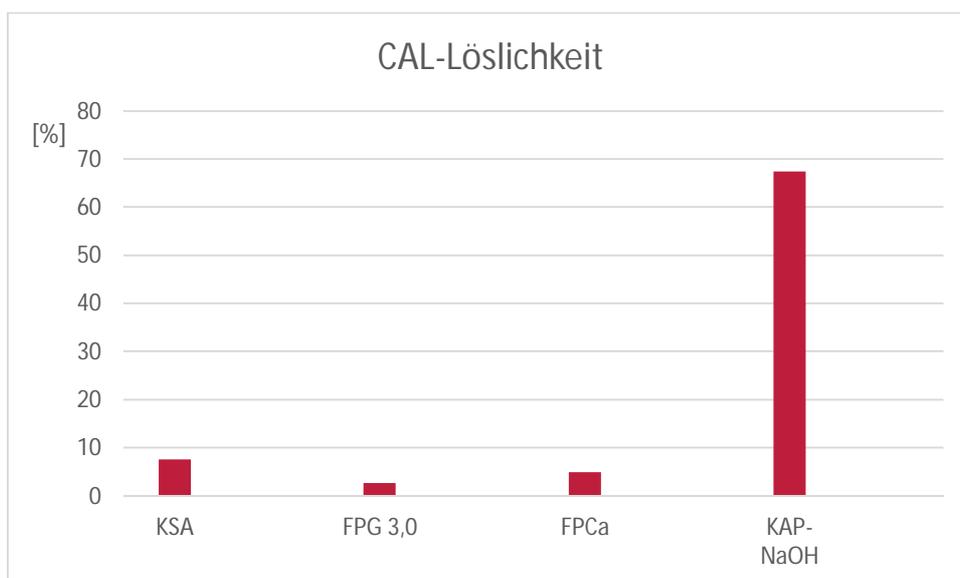


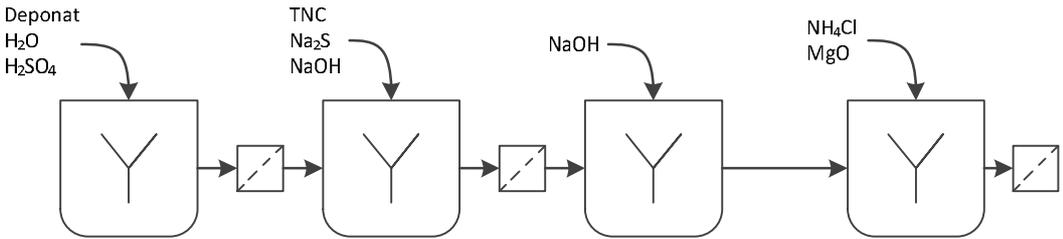
Abbildung 6-21: CAL-Löslichkeit des Phosphates im Ausgangsmaterial, Fällprodukt und im Feststoff nach Kationenaustausch

Die Konzentrationen der Schwermetalle nach DüMV wurden ebenfalls deutlich reduziert, so dass die Grenzwerte nach BioAbfV nun ebenfalls deutlich unterschritten wurden. Bei den Schadstoffen, die noch nachweisbar waren, wurden Reduktionen von teils deutlich über 90% erreicht. Allerdings lag der Phosphorgehalt im Endprodukt deutlich unter den Anforderungen an einen reinen Phosphatdünger. Eine Vermarktung als NP-Dünger bei Neutralisation scheint jedoch möglich, wobei hierzu weitere Untersuchungen notwendig wären.

6.4 Versuche zur Anwendbarkeit des Stuttgarter Verfahrens auf ausgewählte Deponate

In Anlehnung an Maier et al. 2005 wurden mit den Deponaten aus natürlich entwässertem Klärschlamm und Kalk-Eisen stabilisiertem Klärschlamm Versuche zur Anwendbarkeit des Stuttgarter Verfahrens durchgeführt. Es handelte sich hierbei um Bachansätze mit bedarfsweiser Druckfiltration zur Feststoffabscheidung. Ziel war es, mögliche verfahrenstechnische Besonderheiten bei der Anwendung des Verfahrens auf bestimmte Deponate zu identifizieren. Das zugrundeliegende Versuchsschema sowie die untersuchten Steuergrößen finden sich in Tabelle 6-1.

Tabelle 6-1: Versuchsablauf zum Stuttgarter Verfahren

Schritt	Saure Lösung	Komplexierung und Neutralisation Eisenfällung	MAP-Fällung
Ablauf			
Variablen	pH-Wert / Säure [m] Mischzeit	pH-Wert / Lauge [m] Komplexbildner [m] Fällmittel [m] Mischzeit	- Ammonium [m] Magnesium [m] Mischzeit pH-Wert

6.4.1 Natürlich entwässertes Klärschlamm

Für die hier beschriebenen Untersuchungen zum Stuttgarter Verfahren wurde die nicht nachträglich maschinell entwässerte Probe aus dem Schlammplatz Galp verwendet. Hierdurch sind die in Kapitel 6.1.2 beschriebenen Effekte aus der Behandlung mit Flockungshilfsmitteln ausgeschlossen worden.

Saure Lösung

Zunächst wurden die Einflüsse aus pH-Wert und Behandlungsdauer bei schwefelsaurer Laugung auf das Lösungsverhalten der für die nachfolgenden Schritte relevanten Ionen PO_4^{3-} , Ca, Fe, Al und NH_4^+ untersucht. Die Mischzeit reichte dabei von 2h 30min bis zu 5d, der pH-Wert wurde zwischen pH 1,0 und pH 2,4 variiert. Es zeigte sich, dass eine lange Mischzeit keine positiven Effekte auf die gelösten Mengen Phosphats und Ammoniums. Auch beim Eisen ließ sich bei den beschriebenen Untersuchungen kein Effekt der Mischzeit erkennen. Für diese drei Stoffe scheint dementsprechend das Maximum der Lösung bereits deutlich unterhalb von 2h 30min erreicht zu werden. Im Gegensatz dazu stiegen mit zunehmender Mischzeit auch die gelösten Mengen Aluminiums und Kalziums an, so dass bei einer verkürzten Mischzeit ein positiver Effekt auf die nachfolgenden Prozessstufen zu erwarten ist.

Kationenkomplexierung und Eisenfällung

Komplexierung und Eisenfällung erfolgten nacheinander mit einer zwischengeschalteten pH-Wertanhebung. Die jeweiligen Mischzeiten wurden zwischen 30 Minuten und 5 Tagen variiert. Zur Komplexierung von Kalzium und Aluminium wurde Tri-Natriumcitrat in molaren Verhältnissen von TNC:(Al+Ca) zwischen 1:1 und 1:5 hinzugegeben. Bei der Eisenfällung mittels Natriumsulfid wurde die Fällmittelmenge in einem Bereich zwischen 1,6:1 und 8,6:1 molaren Verhältnisses $\text{Na}_2\text{S}:\text{Fe}$ variiert. Hierbei zeigte sich, dass lange Mischzeiten sowohl bei Komplexierung als auch bei der Eisenfällung negative Auswirkungen auf das Behandlungsziel zur Folge haben. Mischzeiten von 30min reichten für gute bis sehr gute Ergebnisse aus. Für die Komplexierung reichte eine Zugabe von TNC im molaren Verhältnis TNC : (Al+Ca) von 1,1 – 1,5:1 aus. Bei einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{S}:\text{Fe}$ von 2:1 wurden 70 – 74%; bei 3:1 rund 90% der gelösten Fe-Ionen ausgefällt. Eine weitere Steigerung der Fällmittelzugabe brachte keine signifikante weitere Steigerung des Fällergebnisses.

MAP-Fällung

Bei der MAP-Fällung als letzten Prozessschritt wurden der pH-Wert, die Zugabe von Ammoniumchlorid und die Mischzeit variiert. Stöchiometrisch weist MAP ein molares Verhältnis Magnesium:Ammonium:Phosphat von 1:1:1 auf. Da eine teilweise Komplexierung des Magnesiums durch den vorhergehenden Schritt jedoch nicht auszuschließen ist und um eine möglichst vollständige Ausfällung des Phosphates als MAP zu erreichen, war in der Regel eine überstöchiometrische Zugabe von MgO und NH_4Cl erforderlich. Der jeweilige pH-Wert wurde ebenfalls mittels der Zugabe von MgO (basisch) und NH_4Cl (sauer) eingestellt.

Tabelle 6-2: Phosphat, Ammonium, Aluminium und Eisenkonzentrationen sowie das P : N-Verhältnis verschiedener Produkte aus der MAP-Fällung im Vergleich mit dem eingestellten pH-Wert und der Mischzeit

Versuch	pH [-]	Mischzeit	$\text{PO}_4\text{-P}$ [mg/g TS]	$\text{NH}_4\text{-N}$ [mg/g TS]	Al [mg/g TS]	P:N [g/g]
4	9,7	4d	45,1	0,3	43,9	139
5	10,0	4d	35,7	0,3	53,3	137
6	9,7	4d	71,9	0,2	49,6	451
7	9,2	1d	94,3	0,1	22,0	1670
8	10,5	1d	16,8	0,1	63,6	191
9	9,7	1d	76,8	0,1	24,8	1223
A	9,2	2h	124,2	47,3	0,1	2,63
B	9,2	2h	103,7	43,9	1,3	2,36

Bei MAP liegen Phosphat und Ammonium in einem Massenverhältnis von $\text{PO}_4\text{-P}:\text{NH}_4\text{-N}$ von 2,21:1,0 vor. Dieser Idealfall ist bei der Fällung aus Mehrstoffgemischen, wie der vorliegenden Lösung, kaum zu erreichen. Der Wert eignet sich jedoch für eine Abschätzung der Produktqualität, so ist nur bei einer Annäherung an den genannten Idealfall mit einer quantitativen Ausfällung von MAP zu rechnen. Bei den Ergebnissen in Tabelle 6-2 ist dies nur bei den Versuchen A und B der Fall. Gleichzeitig weist das Fällprodukt bei diesen Versuchen nur geringe Aluminiumkonzentrationen auf. Im Unterschied zu den vorhergehenden, wurden bei diesen beiden Versuchen deutlich höhere Ammoniummengen hinzugegeben. So betrug das angestrebte molare Verhältnis $\text{NH}_4:\text{PO}_4$ bei den Versuchen 4-9 1:1, bei Versuch A 7:1 und bei Versuch B 9:1. Die Ursachen der deutlich besseren Ergebnisse liegen in der überstöchiometrischen Zugabe von Ammonium aber auch der deutlich verkürzten Mischzeit.

6.4.2 Kalk-Eisen-stabilisierter Klärschlamm

Das Deponat musste vor der eigentlichen Behandlung zunächst mittels Sieben und Mörsern homogenisiert werden. Zudem wurden Störstoffe wie Steine, Kunststoffe und Pflanzenreste entfernt.

Saure Lösung

Bei den Untersuchungen zur sauren Lösung wurde ein starkes Aufschäumen beobachtet. Dies lässt sich auf die Reaktion von Calciumcarbonat und Schwefelsäure zu Wasser, Kohlendioxid und Gips zurückführen. Der Vorgang musste jeweils mehrfach unterbrochen werden, um ein Überschäumen des Rührgefäßes zu verhindern. Im großtechnischen Maßstab müsste neben der Schaumbildung unter Umständen die Wärmeentwicklung der exothermen Reaktion berücksichtigt werden. Im Laborversuch erwies sich diese als unproblematisch.

Es konnte festgestellt werden, dass nach etwa 10min das Maximum der Phosphatlösung erreicht ist. Gleichzeitig waren zu diesem Zeitpunkt lediglich zwei Drittel des Eisens und die Hälfte des Calciums in Lösung. Im Vergleich mit dem Zustand nach 20min. Durch Berücksichtigung dieses Effektes wird Einsparpotenziale bei den nachfolgenden Prozessschritten erschlossen.

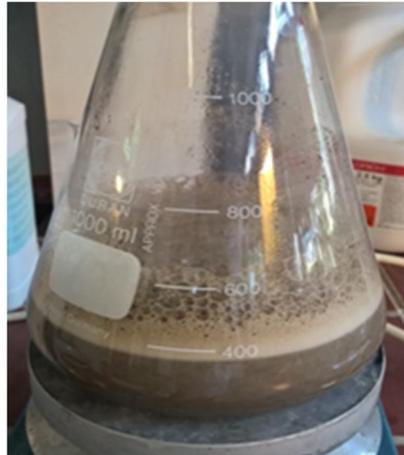


Abbildung 6-22: Schaumbildung infolge CO_2 -Freisetzung beim schwefelsauren Aufschluss von KSKe

Kationenkomplexierung und Eisenfällung

Hinsichtlich der Komplexierung gab es, im Gegensatz zu obigen Versuchen mit KSNat, Hinweise, auf einen positiven Effekt einer längeren Mischzeit von mindestens 6 h vor der Eisensulfidfällung. Bei kürzeren Mischzeiten, wurden im Zuge der Sulfidfällung auch Aluminium, Calcium und Phosphat ausgefällt, ein Teil des Eisens blieb in Lösung. Ebenso wie bei KSNat konnte das Eisen mit der Sulfidfällung nicht vollständig entfernt werden, allerdings wurden teilweise bis zu 99% des gelösten Eisens ausgefällt.

MAP-Fällung

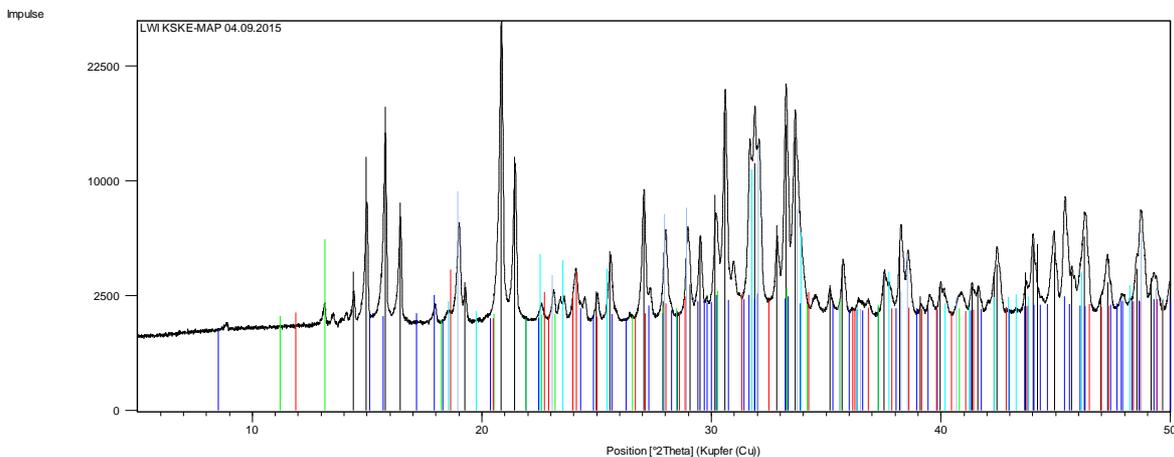


Abbildung 6-23: XRD-Scan des Produktes aus der MAP-Fällung von KSKe

Durch leicht überstöchiometrische Zugabe von Magnesiumoxid und Ammoniumchlorid konnten bei der MAP-Fällung 75% bis 90% des gelösten Phosphates zurückgewonnen werden. Das Massenverhältnis von Magnesium zu Phosphat im Endprodukt betrug 0,84:1 gegenüber idealen 0,79:1. Es war daher davon auszugehen, dass neben MAP auch andere Magnesiumverbindungen ausgefallen waren. Diese Annahme deckt sich mit den Ergebnissen einer Kristallstrukturanalyse des Fällproduktes mittels Röntgendiffraktometrie, welche in Abbildung 6-23 dargestellt sind. Die zugehörige Reflexliste wies die in Tabelle 6-3 aufgeführten Mineralien auf. Wie zu sehen ist, waren in dem Endprodukt neben Struvit tatsächlich mehrere weitere Magnesium- und Ammoniumverbindungen enthalten.

Tabelle 6-3: Nachgewiesene Kristalle in Fällprodukt aus KSke nach Stuttgarter Verfahren

Kristall	Zusammensetzung
Struvit	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Pentahydrat (Allenit)	$\text{MgSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Sodium Sulfat	Na_2SO_4
Magnesiumphosphat	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4) \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Ammoniumhydrogensulfat	NH_4HSO_4
Thenardit	Na_2SO_4

6.4.3 Rückschlüsse

Beim Vergleich der Ergebnisse beider Deponate untereinander, zeigt sich, dass die Verwendung eines Materials, wie es im Klärschlammplatz Galp vorgefunden wurde, relativ unproblematisch ist. Die Laborversuche lieferten Ergebnisse, die mit jenen von Maier et al. 2005 vergleichbar sind. Das Material ist vergleichsweise homogen und im nasschemischen Aufschluss unproblematisch. Die Betriebsmittelverbräuche waren im Vergleich zu frischem Klärschlamm teilweise erhöht. Die hier besprochenen Versuche stellen jedoch lediglich eine Annäherung an die Anwendung des Verfahrens auf dieses Edukt dar, so dass hinsichtlich des Betriebsmittelverbrauchs weitere Optimierungspotenziale zu erwarten sind. Bei dem kalk-eisenstabilisierten Material zeigten sich größere Probleme in der Anwendung. Zu allererst wären die Probleme beim schwefelsauren Aufschluss infolge des hohen Carbonatgehalts zu nennen. Ein weiteres Problem besteht in der Inhomogenität des Werkstoffes, der im Versuch ständige Anpassungen des Prozesses, vor allem in Bezug auf die Betriebsmittelgabe, notwendig machte. Es wäre zu klären, ob bei Anwendung im halbtechnischen oder technischen Maßstab infolge der größeren Menge behandelten Materials eine bessere Homogenisierung möglich ist.

Abschließende Aussagen ob Materialien aus dem Rückbau von Deponien für eine Phosphatrückgewinnung mittels des Stuttgarter Verfahrens geeignet sind, lassen sich aus den gewonnenen Erkenntnissen nicht ableiten. Diese Frage ist für jedes Rückbauprojekt individuell zu klären. Hierfür wird folgende Herangehensweise empfohlen:

1. Bestimmung des Kalkgehaltes nach DIN 18129

Der Kalk- beziehungsweise Carbonatgehalt gibt Hinweise auf eventuelle Probleme während der sauren Lösung. Exemplarisch sind in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** die Kalkgehalte aller in dieser Studie untersuchten Deponate dargestellt. Im Versuch verhielten sich KSA und KSnat stets unproblematisch. Ab 5% ist jedoch mit dem Auftreten der genannten Probleme zu rechnen.

2. Homogenität des Materials

Neben einer qualitativen Bewertung des Materials nach Augenschein, ist es notwendig eine größere Zahl von Stichproben zu nehmen und auf die zentralen Größen Phosphat-, Eisen-, Aluminium-, Calcium-, Magnesium- und Ammoniumgehalt zu untersuchen. Die Stichproben sollten an mehreren Stellen des Deponiekörpers und aus

unterschiedlichen Tiefen genommen werden. Bei großen Schwankungen ist zu prüfen, ob durch geeignete Maßnahmen wie einer größeren Probenmenge, zerkleinern, mischen et cetera die Homogenität des Materials verbessert werden kann.

3. Saure Rücklösung

Mit dem homogenisierten Material sollten Versuche zur Rücklösung durchgeführt werden. Hierbei sollten in einem pH-Wertbereich von 1,0 bis 2,5 zunächst die Auswirkungen von pH-Wert/Säuremenge und nachfolgend der Mischzeit auf die Rücklösung der unter Punkt 2 genannten Stoffgrößen untersucht werden. Auf diese Weise können Ansatzpunkte für eine Optimierung dieses Prozessschrittes identifiziert werden.

4. Komplexierung

Die Komplexierung sollte als eigenständiger Prozessschritt mit zeitlichem Abstand zur anschließenden Eisenfällung erfolgen, um die Ausfällung von Calcium- und Aluminiumphosphaten infolge der notwendigen pH-Wertanhebung zu vermeiden. Ausgehend vom stöchiometrischen Bedarf, welcher sich aus der folgenden Gleichung ergibt, sollte der Prozessschritt durch schrittweises Erhöhen der TNC-Gabe und Variation der Mischzeit optimiert werden.

$$K_{TNC} = K_{Ca} \cdot 4,635 + K_{Al} \cdot 7,009 \quad \text{Gl 6.1}$$

Mit:

K_{TNC}	erforderliche Tri-Natriumcitrat-Konzentration
K_{Ca}	Calciumkonzentration in der Lösung
K_{Al}	Aluminiumkonzentration in der Lösung

In der vorstehenden Gleichung wird von einem stöchiometrischen Bedarf von 1 mol TNC pro mol Störionen ausgegangen. In der Praxis wurden sehr gute Ergebnisse bei der 1,5-fachen Menge TNC erzielt. Maier et al. (2005) erzielten mit einer 1 – 1,1 fachen TNC-Gabe gute Ergebnisse. Die Komplexierung ist ein kritischer Schritt, da eine Unterdosierung des TNC zur ungewollten Ausfällung von Phosphat vor der MAP-Fällung und damit zu Verlusten führt. Andererseits stört eine zu hohe TNC Gabe die Eisen- und die MAP-Fällung, wodurch die Produktqualität negativ beeinflusst wird. Nach der MAP-Fällung sollten die Al- und die Ca-Konzentration in der Lösung möglichst denen nach dem sauren Aufschluss entsprechen. Magnesium und Phosphat sollten idealer Weise vollständig aus der Lösung entfernt werden.

5. FeS-Fällung

Für die sulfidische Eisenfällung sollte eine kurze Mischzeit angestrebt werden, in der Regel verlaufen die Reaktionen schnell ab und sind bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen. Bei längeren Mischzeiten reagieren die Sulfide mit Sauerstoff und die Metallionen gehen sukzessive wieder in Lösung. 30 Minuten sollten nicht überschritten werden. Der pH-Wert sollte im Bereich zwischen 7,5 und 7,8 eingestellt werden. Das optimale Massenverhältnis $\text{Na}_2\text{S}:\text{Fe}$ kann durch Variation zwischen 2,10 und 3,00 [g/g] ermittelt werden. Das gelöste Eisen sollte durch diesen Schritt möglichst vollständig entfernt werden.

6. MAP-Fällung

Stöchiometrisch bedarf es einem molaren Verhältnis $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ von 1:1:1, um bei einem pH-Wert von 9,2 MAP auszufällen. Die Erfahrungen haben gezeigt, dass eine Überdosierung von Magnesium bis zum 2-fachen des stöchiometrischen Bedarfs notwendig sein kann. Auch beim Ammonium wirkte sich eine Überdosierung vorteilhaft aus. Lange Mischzeiten führen zu erhöhten Aluminium und Calciumkonzentrationen und sollten daher vermieden werden.

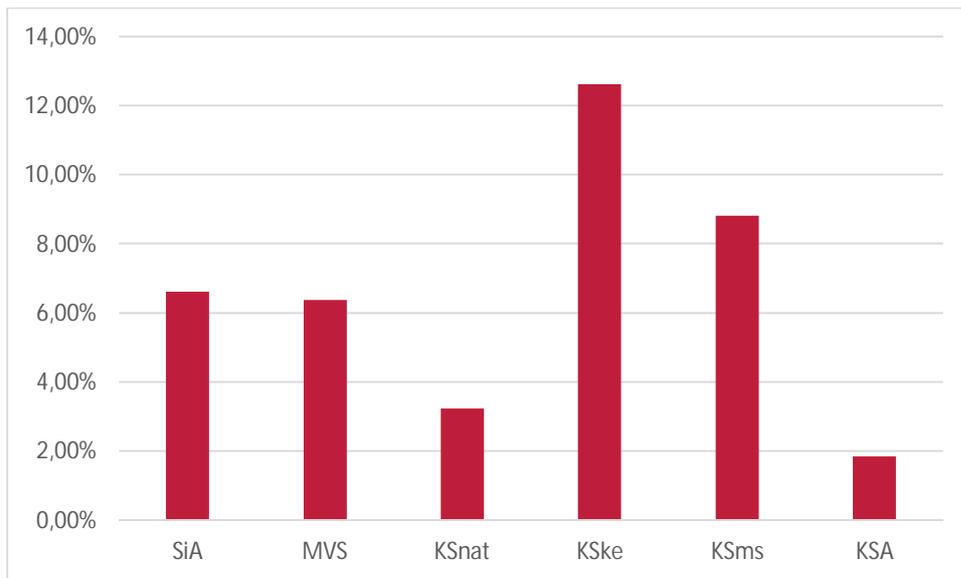


Abbildung 6-24: Kalkgehalt der untersuchten Deponate

Wenn anhand des hier grob skizzierten Versuchsprogramms ein optimierter Verfahrensablauf entwickelt wurde, ist auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse zu prüfen, ob eine Anwendung des Verfahrens technisch, ökonomisch und ökologisch sinnvoll ist.

7 Agronomische Bewertung

Um die agronomische Effizienz der aus der deponierten Klärschlammasche hergestellten Düngeprodukte zu bewerten, wurden zunächst die Elementgehalte (Nährstoffe und Schwermetalle) in den Produkten bestimmt und chemische Extraktionen zur Abschätzung der Phosphorlöslichkeit durchgeführt. Auf Basis der Phosphorgehalte wurde ein Vegetationsversuch durchgeführt, der die Düngewirkung der Produkte vergleichend analysiert.

7.1 Material und Methoden

7.1.1 Analytik

P-Löslichkeiten der Düngemittel

- Mineralsäureaufschluss nach EU-Methode 3.1.1 ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$);
- Extraktion mit neutralem Ammoniumcitrat nach EU-Methode 3.1.4;
- Extraktion mit Wasser (VDLUFA II 4.1.7).

Die P-Bestimmung erfolgte kolorimetrisch (Molybdän-Blau) nach Murphy & Riley (1962) mit $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$ unter Verwendung eines Spektralphotometers.

Elementgehalte in Pflanzen und Düngemitteln

- Mikrowellenaufschluss des Pflanzenmaterials mit $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$.
- Königswasseraufschluss der Düngemittel nach DIN EN 13346/2001-04.

Elementanalytik in den Aufschlüssen mittels ICP-OES (Makroelemente) und SF-ICP-MS (Mikroelemente)

7.1.2 Vegetationsversuch, modifiziertes Neubauerverfahren

Der Vegetationsversuch wurde in Form eines modifizierten Neubauer-Versuches (siehe Neubauer und Schneider, 1923; Neubauer, 1931) durchgeführt:

In speziell für Neubauer-Versuche gefertigten transparenten Polystyrolschalen (Durchmesser 12 cm, Höhe 6 cm, siehe Abbildung 7-1) wurden exakt 100 Roggenkörner in eine begrenzte Menge an Substrat (450 g Sand) eingebracht und für einen definierten Zeitraum (nach Originalvorschrift zunächst ca. 14 - 18 Tage) kultiviert. Grundprinzip des Neubauer-Versuches ist es, die Wurzeln als „lebendes Reagens“ zu verwenden, um die Menge potentiell wurzellöslicher und damit pflanzenverfügbarer Nährstoffe im (gedüngten) Substrat abzuschätzen. Die große Anzahl an Keimpflanzen stellt sicher, dass die vorhandenen Reserven innerhalb relativ kurzer Zeit vollständig erschöpft sind. Im vorliegenden Fall wurde der Versuch als „Erschöpfungsversuch“ konzipiert, d.h. nach einer ersten Ernte der oberirdischen Pflanzenmasse nach 16 Tagen wurden die Pflanzen solange weiter kultiviert, bis deutliche Nährstoffmangelsymptome auftraten bzw. nur noch spärliches Wachstum zu beobachten war. Es erfolgten insgesamt drei Schnitte, anschließend wurden auch die Wurzeln geerntet und separat auf ihren P-Gehalt untersucht.

Versuchspflanze: Sommerroggen „Arantes“, gebeizt (TKG: 41,2 g, Keimfähigkeit: 93%)

Substrat: P-freier reiner Quarzsand (Feinsand 0,1-0,4 mm und Grobsand 0,7-1,2 mm quantitativ geschichtet)

Der Quarzsand wurde in 3 Schichten in die Gefäße eingebracht: Die unterste Schicht bestand aus einem Gemisch von 50 g Grobsand und 100 g Feinsand, in das die Testdünger in gemahlener Form sowie die Dünge-lösungen (N, Ca, S, K, Mg und Spurenelemente) eingebracht wurden. Diese ist mit einer zweiten Schicht von 150 g Feinsand bedeckt worden, auf der das Saatgut gleichmäßig verteilt wurde. Abschließend wurde als Deckschicht 150 g Feinsand aufgebracht. Alle Töpfe wurden mit deionisiertem Wasser auf ca. 65% der maxima-

len Wasserkapazität gebracht (inklusive 75 ml Flüssigkeit durch die Düngelösungen) und während des Versuchs täglich individuell auf Gewicht gegossen.



Abbildung 7-1: Neubauversuch am Tag des Ansetzens (l.) und nach 8 Tagen Wachstum (r.)

Düngung:

- Feste P-Gabe, realisiert mit Hilfe unterschiedlicher Recycling-Dünger (Bemessung auf Basis des P-Gesamtgehaltes, löslich in Mineralsäure [EU-Methode]);
- 3 P-Stufen („Hunger-, Optimal-, Luxus-Variante“): 10 – 20 – 40 mg P pro Gefäß (ermittelt aus einer im Vorversuch festgestellten P-Aufnahme der oberirdischen Pflanzenmasse und einem angenommenen Ausnutzungsgrad der Dünger von 20%);
- Aufdüngung mit N, K, Ca, Mg, S und Mikronährstoffen in Lösungsform einheitlich auf Optimalversorgung;
- Kontrolle mit zwei praxisüblichen konventionellen Mineraldüngern mit wasserlöslicher P-Komponente (Single-Superphosphat [SSP] und Diammonphosphat [DAP]) und einer Null-P-Variante. Alle Kontrollen wurden mit N, K, Ca, Mg, S und Mikronährstoffen identisch wie die Testvarianten versorgt.

Versuchsablauf:

- Ansetzen der Töpfe mit Testdüngern und Düngelösung, sowie Einsaat des Roggens am 18.05.2015 (4 Wiederholungen je Variante);
- erster Schnitt nach 16 Tagen am 03.06.2015 (BBCH 12/13);
- direkt nach Ernte erfolgt Gabe von NH_4NO_3 – Lösung, um weiteres Wachstum zu ermöglichen
- zweiter Schnitt nach 30 Tagen am 17.06.2015 (BBCH 11/12);
- direkt nach Ernte erfolgt Gabe von N, K, Ca, Mg, S und Mikronährstoffen, um weiteres Wachstum zu ermöglichen;
- dritter Schnitt und Ernte der Wurzeln nach 51 Tagen am 08.07.2015 (BBCH 13/14).

7.2 Ergebnisse und Diskussion

7.2.1 Charakterisierung der Recyclingprodukte

Wie Tabelle 7-1 zeigt, handelt es sich bei der deponierten Klärschlammasche (KAP-GP) um ein wasserunlösliches Produkt, dessen P-Anteil auch in neutralem Ammoniumcitrat (NAC) nur zu rund einem Drittel löslich und somit nur schlecht pflanzenverfügbar ist. Durch das Recyclingverfahren konnte die Löslichkeit in NAC deutlich verbessert werden (FPG 3,0). Nach

dem Ionenaustauschverfahren (KAP) war der Phosphor im Produkt zudem auch zu über 75% in Wasser löslich und somit gut pflanzenverfügbar.

Tabelle 7-1: Gesamt-P-Gehalt und P-Löslichkeit der im Vegetationsversuch getesteten Produkte aus deponierter Klärschlammasche (KSA) im Vergleich zu Single-Superphosphat (SSP) und Diammonphosphat (DAP) als Kontrollen.

	P ₂ O ₅ -gesamt (%) (KW)	P-wasserlöslich (% vom Gesamt- P)	P-NAC _{EU} (% vom Gesamt- P)
KSA-GP	8,2	0,06	36,5
FPG 3,0	32,6	1,90	86,9
FPCa	10,4	0,07	91,8
KAP	6,6	76,90	88,2
Single-Superphosphat (SSP)	21,5	93,30	83,3
Diammonphosphat (DAP)	46,1	100,00	97,4

Tabelle 7-2: Elementgehalte (mg/kg) der im Vegetationsversuch getesteten Produkte aus deponierter Klärschlammasche (KSA-GP, FPG 3,0, FPCa, KAP) und von Vergleichsdüngern (SSP, DAP)

Produkt	Nähr- Spuren- und Schadelemente in den Recyclingprodukten und den Vergleichsdüngern [mg/kg TM]								
	Ca	K	Mg	S	P	B	Cu	Fe	
KSA-GP	67.904	6.469	9.347	6.168	36.448	91,1	1.566	69.455	
FPG 3,0	3.109	2.417	1.848	34.167	141.138	46,0	278	40259	
FPCa	273.079	223	3.544	14.816	46.836	24,4	201,0	9261	
KAP	337	436	154	186.242	29.893	23,8	25,1	2478	
SSP	261.495	1.031	2.944	18.716	90.345	240	22,5	979	
DAP	244.952	2.128	2.813	117.514	190.579	574	16,3	762	
	Mn	Mo	Se	Zn	Al	As	Cd	Co	
KSA-GP	1.575	24,6	4,18	5.416	58.244	12,2	15,2	19,5	
FPG 3,0	276	33,2	1,66	355	104.366	23,2	4,12	1,62	
FPCa	223	3,96	0,484	272	33.094	8,34	2,87	1,18	
KAP	24,5	6,30	0,370	35,3	3.820	5,97	0,41	0,145	
SSP	23,8	23,3	7,72	642	2.735	9,97	26,1	0,448	
DAP	50,5	17,8	7,50	308	2.468	5,51	18,4	0,261	
	Cr	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Tl	U	
KSA-GP	1.032	621	418	35,4	176	308	0,680	2,90	
FPG 3,0	273	30,7	31,9	13,1	153	51	0,829	13,1	
FPCa	95,7	18,9	5,64	4,20	30,1	100	0,220	5,50	
KAP	29,6	3,45	1,25	2,69	11,1	5,72	0,105	2,47	
SSP	161	64,4	1,91	2,23	<0,04	1464	0,613	212	
DAP	78,4	42,1	2,29	1,21	<0,04	1278	0,463	109	

Grün hinterlegt: Hauptnährelemente; lila: Spurenelemente; rot; Schadstoffe

Die meisten Schwermetalle wie Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sr und Zn konnten durch das Recyclingverfahren bereits deutlich reduziert werden, während andererseits Aluminium, ähnlich wie die P-Komponente zunächst aufkonzentriert wurde (Tabelle 7-2, FPG 3,0). Da Al pflanzentoxisch wirkt und zudem das Risiko besteht, dass durch hohe Al-Gehalte der im Produkt enthaltene Phosphor pflanzenunlöslich gebunden wird, wurde in einem zweiten Schritt der Aluminiumgehalt des Produktes reduziert, womit sich auch die Konzentration weiterer Elemente wie z.B. Arsen (As), Cadmium (Cd), Chrom (Cr) und Blei (Pb) deutlich verringert (FPCa). Alternativ wurde mit einem Ionenaustauschverfahren gearbeitet, das sich als noch effektiver in der Reduzierung sowohl von Aluminium als auch von zahlreichen weiteren Elementen erwies (KAP).

7.2.2 Erträge und P-Entzüge im Neubauerversuch

Die gebildeten TM-Erträge sind der einfachste Parameter anhand dessen sich die Düngewirkung der unterschiedlichen Recyclingprodukte vergleichen und beurteilen lässt. In den folgenden Darstellungen wurden die TM-Erträge der Wurzeln sowie der oberirdischen Masse zu den 3 Ernten als Stapelsäulen dargestellt im Vergleich zur Nullkontrolle ohne P-Applikation (blaue Linie) und im Vergleich zu den herkömmlichen Düngern SSP und DAP, die in gleicher Höhe appliziert wurden. Die Nullkontrolle zeigt an, wie viel Ertrag allein schon mit dem im Saatgut gespeicherten P zu realisieren ist.

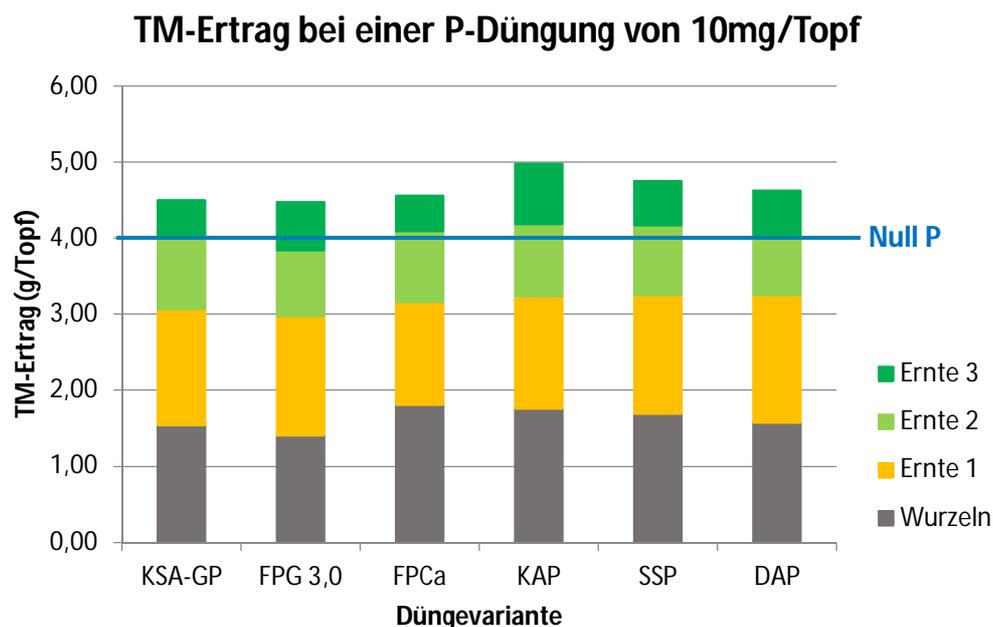


Abbildung 7-2: Trockenmasseerträge der verschiedenen Varianten im Vegetations-versuch bei P-Stufe 10

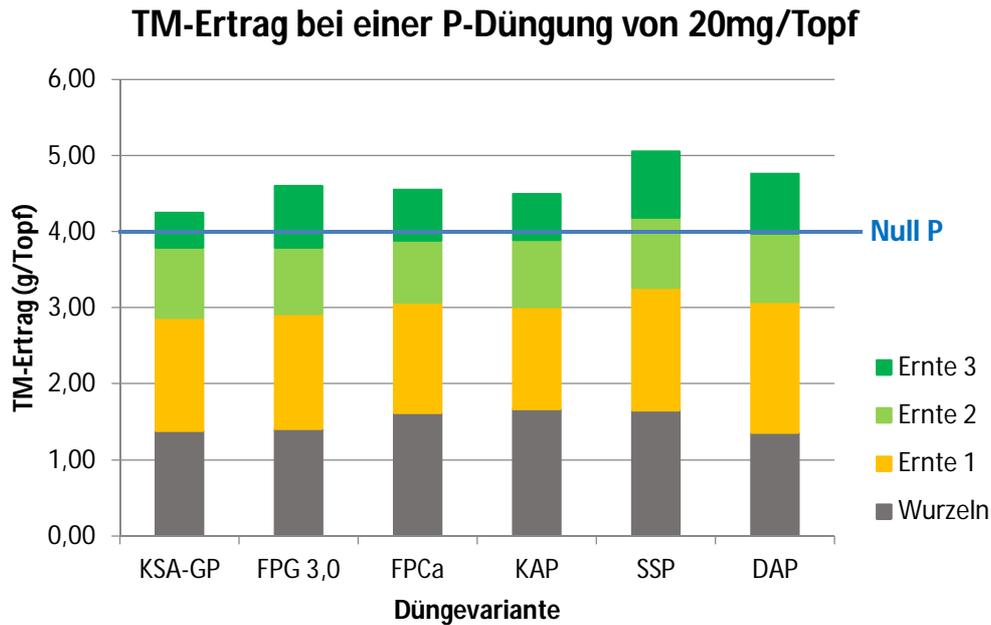


Abbildung 7-3: Trockenmasseerträge der verschiedenen Varianten im Vegetations-versuch bei P-Stufe 20

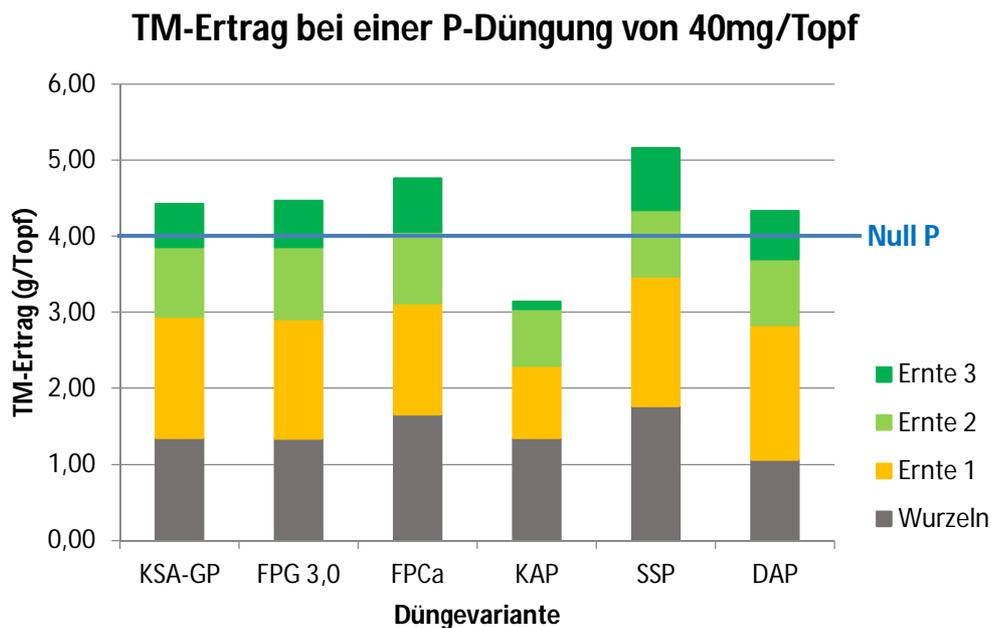


Abbildung 7-4: Trockenmasseerträge der verschiedenen Varianten im Vegetations-versuch bei P-Stufe 40

Die TM-Erträge der verschiedenen Düngevarianten unterschieden sich bei einer P-Düngung von 10 und 20 mg pro Gefäß nur unwesentlich voneinander und zeigten alle gleichermaßen eine Ertragssteigerung um ca. 10 bis 20% gegenüber der Kontrolle ohne P Applikation (Null P). Die aus Klärschlammasche hergestellten Produkte erreichten Erträge, die in derselben Größenordnung lagen, wie jene Varianten, die mit konventionellen Mineraldüngern versorgt worden waren. In der P-Stufe 40 machte sich allerdings bereits der nachteilige Einfluss der recht hohen Na-Konzentration im per Ionentausch bearbeiteten Produkt bemerkbar, welches mit Natronlauge neutralisiert worden war. Es kam zu einer Ertragsdepression, die vermutlich auf eine Na-Toxizität zurückzuführen ist (Abbildung 7-4 und Abbildung 7-5). In Abbildung 7-5

ist sehr deutlich zu erkennen, dass die höhere P-Düngung mit KAP zu Schäden an den Pflanzen und damit zu einem verminderten Ertrag geführt haben.

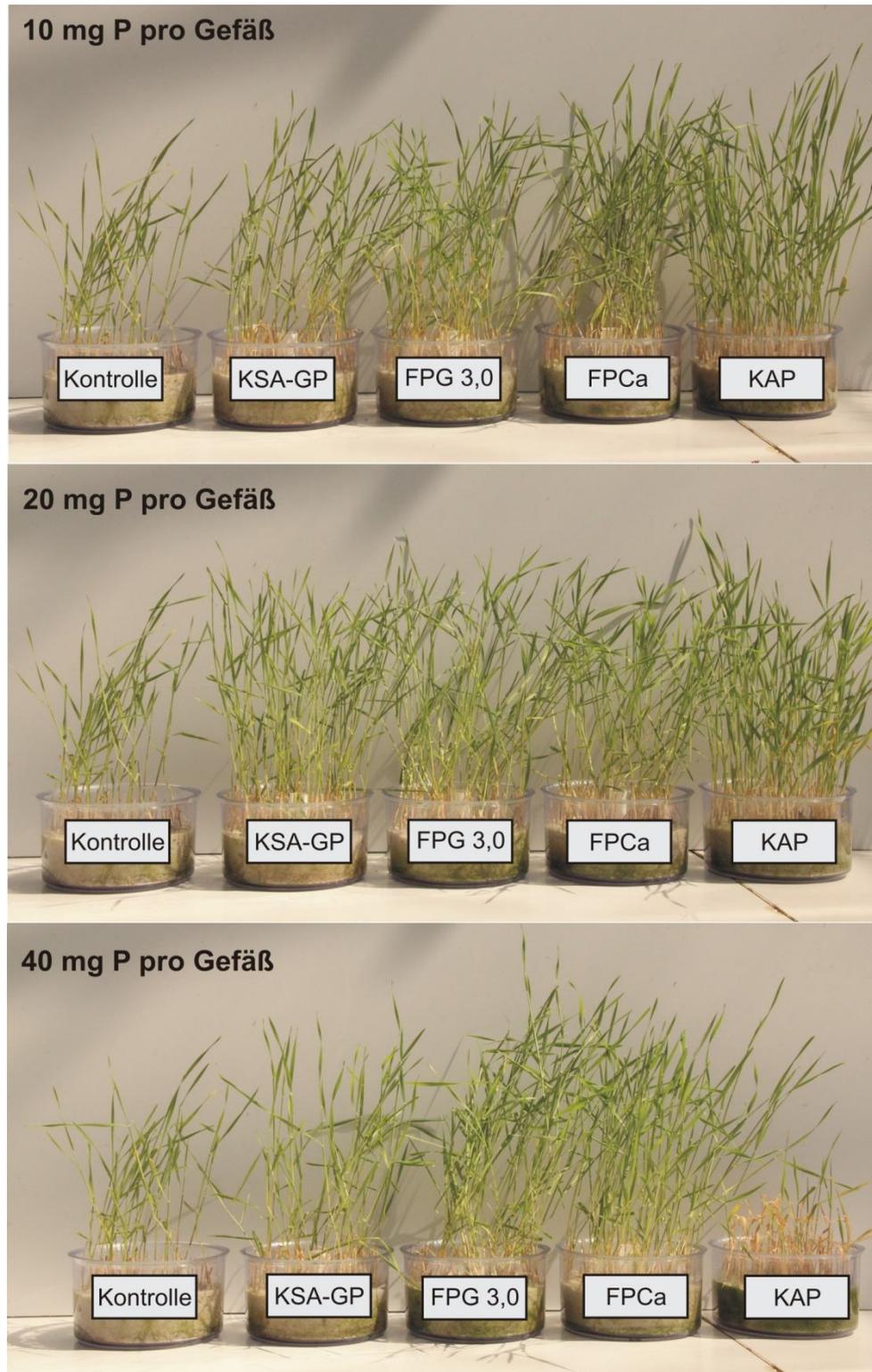


Abbildung 7-5: Biomasseentwicklung von Roggen in Abhängigkeit vom verabreichten Recyclingdünger und der P Düngermenge pro Gefäß zur 3. Ernte (Kontrolle: Null P).

Anhand der in Abbildung 7-6 bis Abbildung 7-8 dargestellten P-Entzüge lässt sich jedoch bereits die unterschiedliche P-Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit der Testprodukte nach-

vollziehen. Während sich die Verbesserung der NAC-Löslichkeit des KSA-Recyclats (FPG 3,0) und seiner Al-reduzierten Variante (FPCa) nicht in einer wesentlichen Erhöhung des P-Entzuges widerspiegelt, weist das gut wasserlösliche Ionentausch-Produkt (KAP) in den P-Stufen 10 und 20 mg einen P-Entzug auf, welcher in derselben Größenordnung liegt wie jener der herkömmlichen Düngevarianten (SSP und DAP). In der höchsten P-Stufe (40 mg pro Gefäß) ist allerdings wieder der nachteilige Einfluss der Na-Toxizität zu erkennen. Aufgrund der resultierenden Ertragsdepression ist auch der P-Entzug reduziert und nur in etwa auf dem Niveau der behandelten Klärschlammasche (FPG 3,0).

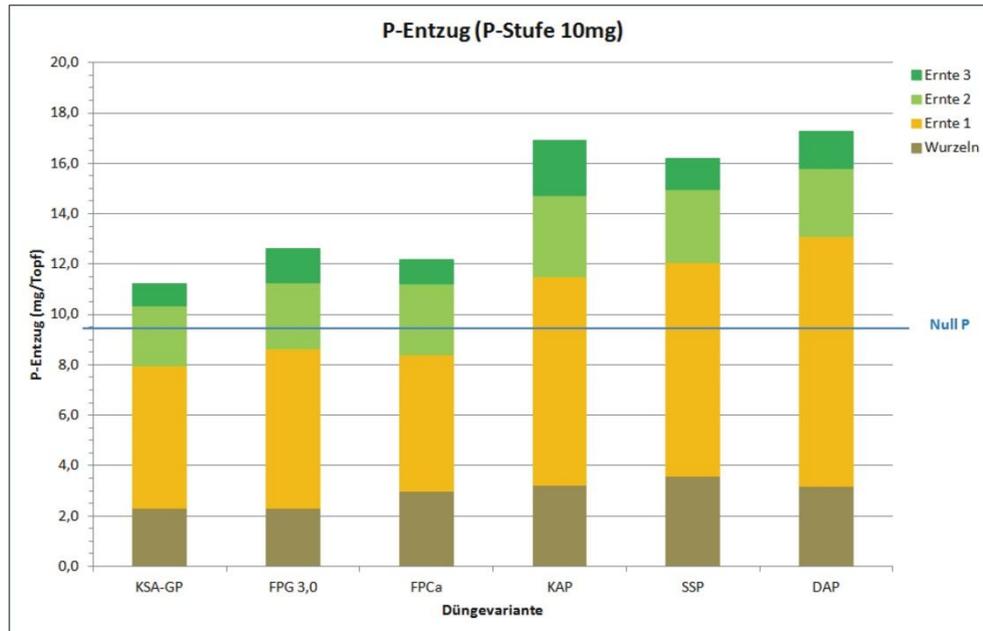


Abbildung 7-6: P-Entzüge der verschiedenen Varianten im Vegetationsversuch bei P-Stufe 10

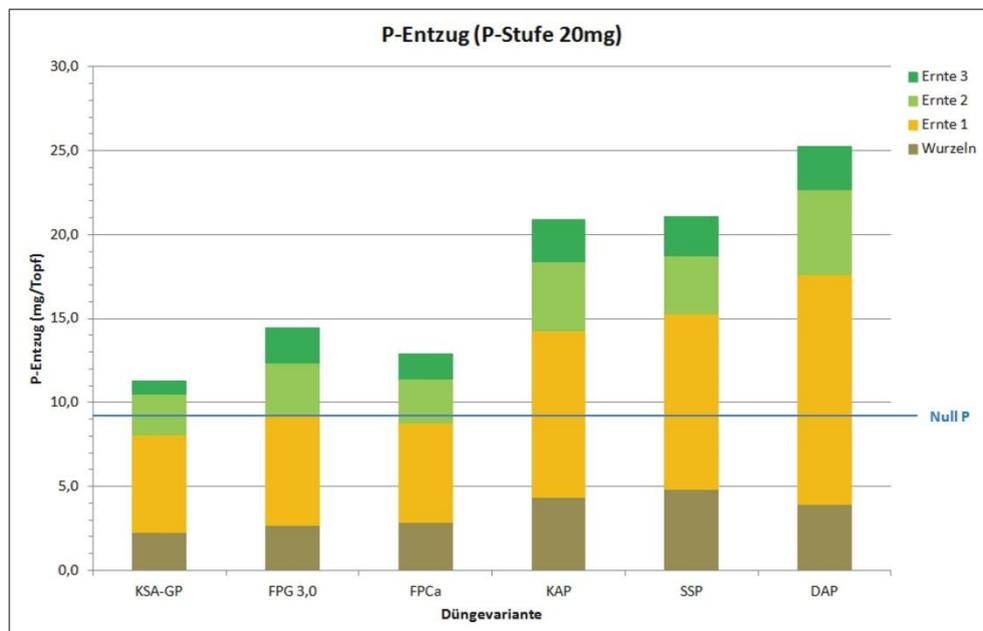


Abbildung 7-7: P-Entzüge der verschiedenen Varianten im Vegetationsversuch bei P-Stufe 20

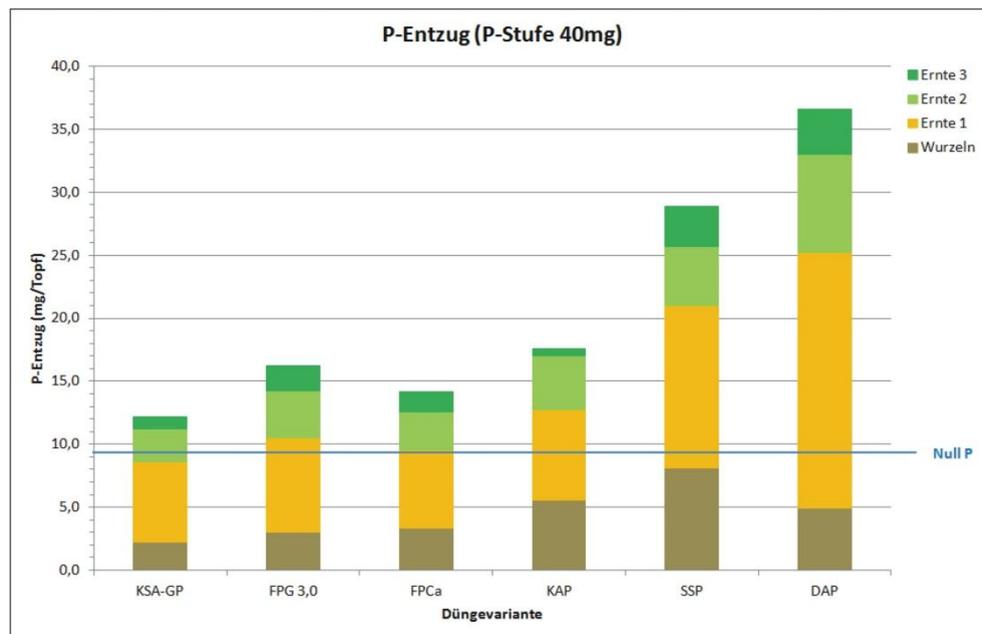


Abbildung 7-8: P-Entzüge der verschiedenen Varianten im Vegetationsversuch bei P-Stufe 40

Die blaue Null P Linie in Abbildung 7-6 bis Abbildung 7-8 zeigt an, wie viel P mit dem Saatgut in die Gefäße eingebracht wurde, also in allen Varianten gleichermaßen zur Verfügung stand.

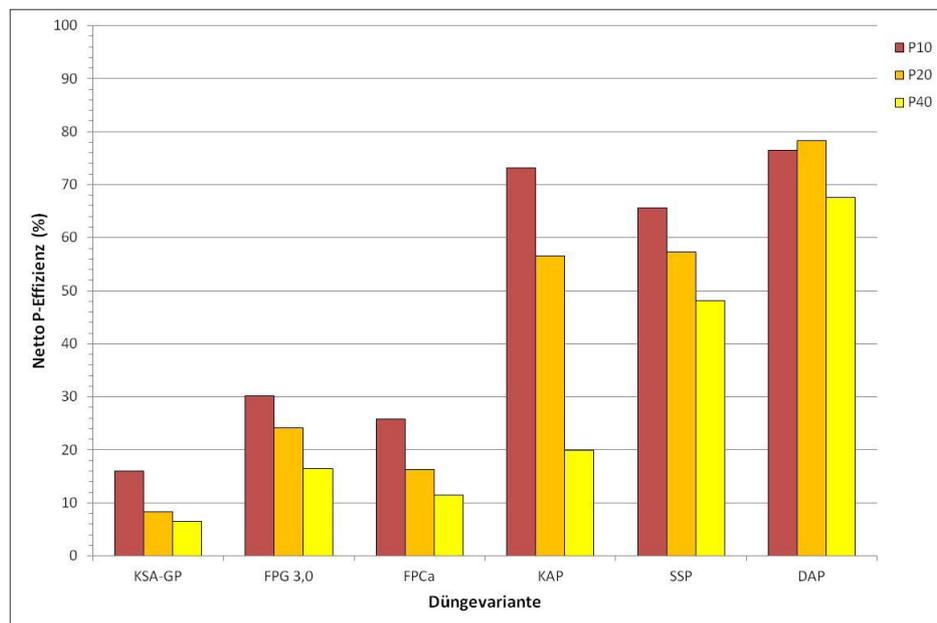


Abbildung 7-9: P-Effizienz der verschiedenen Varianten im Vegetationsversuch

Setzt man den Netto-P-Entzug (d.h. abzüglich des P-Entzuges der Null-Variante, welcher grob gesehen der P-Zugabe mit dem Saatgut entspricht) ins Verhältnis zu der mit der Düngung zugeführten P-Menge, so ergibt sich daraus die sog. Netto-P-Effizienz (Abbildung 7-9). Im Vergleich aller Varianten ist erkennbar, dass sich bereits mit der Verbesserung der NAC-Löslichkeit in den Varianten „FPG 3,0“ und „FPCa“ eine leichte Steigerung der P-Effizienz ergibt. Das Ionentausch-Produkt (KAP) weist in den beiden niedrigen P-Stufen 10 und 20 eine ebenso hohe hohe P-Effizienz auf wie kommerzielles Superphosphat und liegt auch in einer ähnlichen Größenordnung wie Diammonphosphat. Auch in dieser Darstellung schlägt sich allerdings bei höheren P-Gaben (40mg pro Gefäß) deutlich die Na-Toxizität dieses mit NaOH neutralisierten Produktes nieder.

7.3 Fazit

Die vorstehenden Ergebnisse stammen aus Gefäßversuchen mit lediglich einer einzigen Kulturart. Dementsprechend wären für eine abschließende Bewertung der Düngewirkung weitere Versuche mit unterschiedlichen Kulturen an mehreren Standorten notwendig. Insbesondere die unabdingbaren Feldversuche benötigen jedoch einen erheblichen Zeit- und Materialaufwand der über den Rahmen der vorliegenden Studie hinausgegangen wäre. Überdies handelt es sich bei den untersuchten Materialien nicht um zugelassene Düngemittel, so dass Feldversuche nicht ohne weiteres möglich sind. Dennoch lassen sich erste Hinweise auf die Phosphatwirkung ableiten.

Durch das angewandte Recyclingverfahren lässt sich aus deponierter Klärschlammasche ein Produkt herstellen, das deutlich reduzierte Schwermetallgehalte aufweist. Mittels eines zusätzlichen Verfahrensschrittes konnten auch potenziell pflanzentoxische Aluminiumkonzentrationen deutlich verringert werden. Bei dem Verfahren wurde zudem die P-Löslichkeit in NAC signifikant verbessert, was sich in einer Steigerung der P-Effizienz im Vegetationsversuch widerspiegelte. Unterwirft man das KSA Recyclat (FPG 3,0) in einem weiteren Schritt einem Ionenaustauschverfahren, werden nicht nur die Schwermetallgehalte (wie unter anderem auch Uran) weiter reduziert, sondern zudem die Löslichkeit des Phosphors in Wasser stark erhöht. Das resultierende Produkt erreicht eine P-Effizienz, die in derselben Größenordnung liegt wie die konventioneller wasserlöslicher P-Mineraldünger wie SSP oder DAP. Dies gilt allerdings nur mit der Einschränkung, dass mit der P-Komponente nicht zu viel Natrium zugeführt wird, da dieses pflanzentoxisch wirkt und in höheren Konzentrationen zu einer Ertragsdepression bzw. einer deutlichen Verminderung des P-Entzuges führt. In künftigen Versuchen soll daher beim Ionenaustauschverfahren untersucht werden, wie sich der Ersatz von Natronlauge mit anderen Neutralisationsmitteln (die statt Natrium K^+ bzw. NH_4^+ enthalten) auf die agronomische Effizienz der resultierenden Produkte auswirkt.

8 Ökologische Betrachtung

Es wird untersucht, wie sich die Phosphatrückgewinnung aus den betrachteten Materialien aus ökologischer Sicht darstellt. Ziel ist es dabei, herauszufinden, aus welchem Material mit welchem Verfahren eine Aufbereitung und Phosphatrückgewinnung aus ökologischer Sicht sinnvoll ist, um damit einen weiteren Anhaltspunkt für die Phosphorstrategie des Landes NRW zu liefern.

8.1 Untersuchungsrahmen

In Tabelle 8-1 sind die Materialien mit den jeweiligen betrachteten Phosphatrückgewinnungsverfahren dargestellt. Daraus ergeben sich in Kombination aus Material und jeweiligen Verfahren insgesamt zehn zu betrachtende Szenarien.

Tabelle 8-1: Übersicht über die untersuchten Deponate mit den zugehörigen Phosphatrückgewinnungsverfahren

Klärschlamm natürlich entwässert (KSnat)	Mephrec-Verfahren; Stuttgarter Verfahren
Klärschlamm kalk-eisenstabilisiert (KSke)	Mephrec-Verfahren
Klärschlamm mineralisch stabilisiert (KSms)	Mephrec-Verfahren
Klärschlammasche (KSA)	PASCH-Verfahren; Ashdec-Verfahren
Siedlungsabfalldeponat (SiA)	Mephrec-Verfahren; Stuttgarter Verfahren
MVA-Schlacke (MVS)	PASCH-Verfahren; Ashdec-Verfahren

Startpunkt der Ökobilanz ist die Öffnung der Deponie und die Behandlung der phosphatbeladenen Teilstoffströme bis zur Entsorgung. In allen Szenarien wird die potenzielle Ausbringung des durch die Phosphatrückgewinnung dargestellten Rezyklats zur Düngung auf den Acker berücksichtigt. Es stellt sich die Frage, in wieweit die Deponieöffnung, Vorbehandlung und Entsorgung der Deponate der Phosphatrückgewinnung zuzurechnen sind. Ein Ansatz ist, das gesamte System des Deponierückbaus und der Verwertung aller Inhaltsstoffe vollständig abzubilden. Dadurch wird aber die Bewertung des Deponats in seiner Eigenschaft als potenzielle Phosphatquelle erschwert, weil die Verwertung der anderen Inhaltsstoffe des Deponats das Ergebnis insbesondere im Falle des Siedlungsabfalls dominieren würde.

Ein anderer Ansatz schneidet jenen Teil des Deponierückbaus und der Verwertung, welcher der Phosphatrückgewinnung zuzurechnen ist, aus dem Gesamtsystem heraus, um ausschließlich die Phosphatrückgewinnung bewerten zu können. Dieser Ansatz der Prozessallokation wird hier angewendet. Hiermit werden mehreren Outputs aus einem System über einen Allokationsfaktor gewisse Teile des Gesamtsystems zugeordnet. Der Allokationsfaktor gibt im hiesigen Fall an, welcher Anteil der Prozesse Deponieöffnung und Entsorgung der Reste oder Vorbehandlung und Verwertung dem engeren System Phosphatrückgewinnung zuzuordnen ist. Zu unterscheiden sind physikalische und andere wie bspw. ökonomische Allokationsfaktoren. Ein physikalischer Allokationsfaktor auf Basis der Masse errechnet sich aus dem Verhältnis der Outputmasse des betrachteten Produktes zur Summe der Massen aller Produkte. Dieser berücksichtigt aber noch nicht den Wert der Produkte, so dass dieselbe Masse Gold denselben Allokationsfaktor wie dieselbe Masse Eisen erhielte, was erst durch den ökonomischen Allokationsfaktor korrigiert wird, welcher hier zur Anwendung kommt. Dafür werden die Gehalte der in der Deponie lagernden Wertstoffe mit ihren potenziellen Preisen am Markt multipliziert. Die so ermittelte Wertigkeit des Phosphats wird ins Verhältnis zur Summe der Wertstoffe gesetzt. Die Schritte der Deponieöffnung und Entsorgung

der Deponate oder Vorbehandlung und Verwertung werden dann in Höhe des resultierenden ökonomischen Allokationsfaktors der Phosphatrückgewinnung angerechnet.

8.1.1 Klärschlamm und -asche

Für den Fall von Klärschlamm (KS)- und Klärschlammasche (KSA)-Deponat wird davon ausgegangen, dass der Rückbau des entsprechenden Teils der Deponie hauptsächlich zum Zwecke der Phosphatrückgewinnung erfolgt. Das Hauptprodukt stellt das Phosphat dar. Dementsprechend umfasst die Phosphatrückgewinnung den Rückbau des Klärschlamm- bzw. Klärschlammaschedeponats und die Entsorgung der Reststoffe, welche sich im Falle von Klärschlammasche auf die erneute Deponierung der behandelten Asche auf einer Schlackedeponie und der Entsorgung der Prozessabfälle beschränkt. Im Falle von Klärschlamm umfasst die Entsorgung weiterhin eine ggf. nötig werdende Entwässerung, eine ggf. nötige Trocknung und thermische Entsorgung. Die eingesparten Netto-Lasten eines Weiterbetriebs des Klärschlammes bzw. der -asche in der Deponie werden ebenso einbezogen. In Abbildung 8-1 ist rechts die Klärschlammmentsorgungskette aufgezeigt, mit welcher eines der links dargestellten Phosphatrückgewinnungsverfahren als jeweiliges Szenario in Interaktion tritt. Für das Stuttgarter Verfahren wird eine Wiedervernässung des deponierten Klärschlammes auf ca. 2,5% TS (Trockensubstanz)-Gehalt angenommen, so dass eine Entwässerung nötig ist. Daran schließt sich in bestimmten Fällen eine Trocknung auf 37,7% TS-Gehalt an. Die thermische Entsorgung erfolgt nach dem derzeitigen Verbrennungssplitt in Deutschland (Tabelle 8-2), wobei vor der Mitverbrennung in den Kohlekraftwerken keine Trocknung und vor derjenigen im Zementwerk eine solche auf 85% TS-Gehalt angesetzt wird. Das Mephrec-Verfahren hingegen integriert die thermische Entsorgung des Klärschlammes in den Prozess der Phosphatrückgewinnung.

Neben den Lasten der Vorbehandlung, Phosphatrückgewinnung und Entsorgung werden durch die Szenarien Nutzen in Form von Energie aus der thermischen Behandlung und Nährstoffen durch die Anwendung des Rezyklats auf dem Acker generiert.

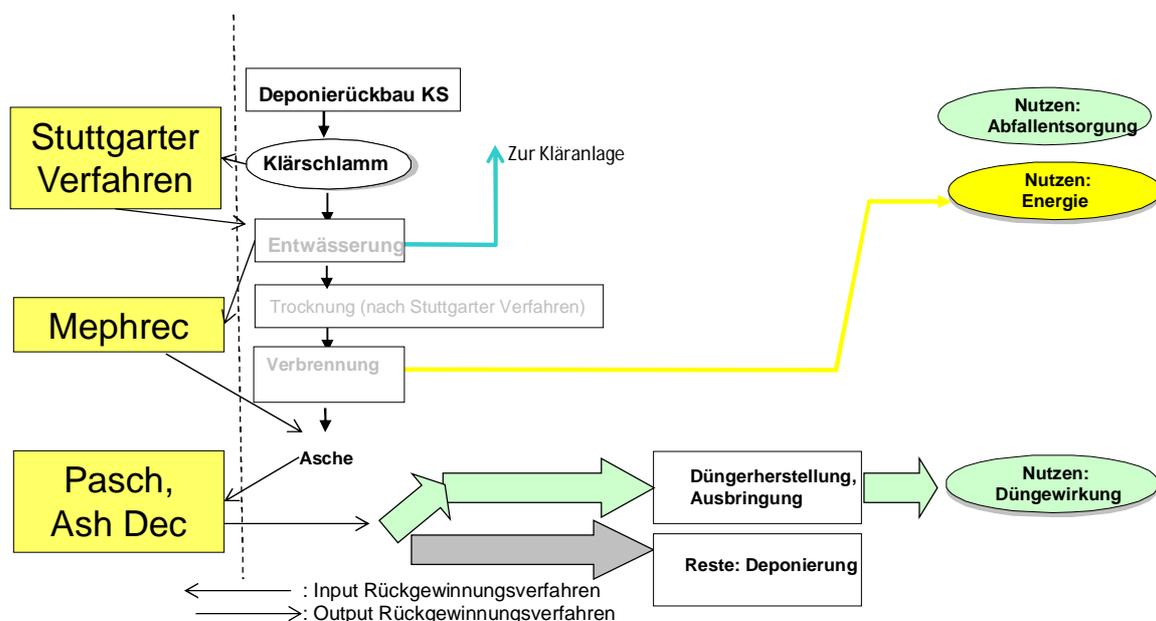


Abbildung 8-1: Verfahrensfließbild für die Behandlung von Klärschlamm- und Klärschlammaschedeponat

Tabelle 8-2: Verbrennungssplitt für Klärschlamm in Deutschland

Monoverbrennung	43,6%
Mitverbrennung in Kraftwerken	43,6%
Mitverbrennung in Zementindustrie	9,1%
Mitverbrennung in MVA	3,6%

(Quelle: errechnet aus Zwiphos 2014)

8.1.2 Siedlungsabfalldeponat und MVA-Schlacke

Für den Fall von Siedlungsabfalldeponat wird unterstellt, dass der Deponierückbau nicht zum Zwecke der Phosphatrückgewinnung erfolgt. Dementsprechend wird der Deponierückbau und die Entsorgung des Deponats auch nach der Phosphatrückgewinnung nicht der Phosphatrückgewinnung zugeschlagen, die Lasten für den Weiterbetrieb der Deponie werden ebenso nicht berücksichtigt. Es wird angenommen, dass das Phosphat aus dem Leichtgut der Feinkornfraktion <60 mm in der Deponie rückgewonnen wird (Abbildung 8-2). Zur Gewinnung dieses leichten Feingutes wird das Deponat zunächst über eine Vorkonditionierung in einen Stoffstrom größer und kleiner 60 mm aufgetrennt. Anschließend wird eine weitere Klassierung des Feingutes bei 10 mm durchgeführt. Aus dem gröberen Stoffstrom wird in einer Setzmaschine dann das leichte Feingut >10 mm abgeschieden, aus dem feineren über einen Nasstrenntisch dasjenige <10 mm. Die Behandlung des Feingutes bis zu diesem Schritt wird wie oben beschrieben entsprechend dem Wertegehalt von Eisen, mineralischen Bestandteilen und Phosphat teilweise der Phosphatrückgewinnung zugeordnet. Der Gehalt im Feinkorn ist für Eisen und mineralische Bestandteile der Ausbringung aus dem Feingut in TönsLM entnommen. Es wird angenommen, dass das Phosphat im behandelten Teil des leichten Feingutes die gesamte Menge Phosphat im Feinkorn stellt mit einem auf das gesamte Feinkorn bezogenen entsprechend geringeren Gehalt. Der zugehörige ökonomische Allokationsfaktor, mit welchem die Feinkornbehandlung der Phosphatrückgewinnung zugeordnet wird, beträgt dann knapp 8%. Für das Stuttgarter Verfahren wird wiederum eine Wiedervernässung des Deponats auf ca. 2,5% TS-Gehalt angenommen, sodass eine Entwässerung nötig ist. Daran schließt sich eine Trocknung auf 37,7% TS-Gehalt an, obwohl die anschließende thermische Entsorgung nicht betrachtet wird. Die Trocknung des Deponats nach der Behandlung mit dem Stuttgarter Verfahren ist aber dem System der Rückgewinnung anzulasten, weil die Folgen der verfahrensbedingten Vernässung wieder rückgängig zu machen sind, um eine Verbrennung in den nachfolgenden Schritten zu ermöglichen.

Für MVA-Schlacke wird angenommen, dass der Deponierückbau und die Wiederablagerung der verbleibenden Asche nur zum Teil der Phosphatrückgewinnung anzurechnen sind. Der zugehörige ökonomische Allokationsfaktor wird aus dem Wertegehalt von Phosphat und Metallen (Eisen, Kupfer, Aluminium) ermittelt und beträgt 4,3%. Der entsprechende Anteil der eingesparten Aschedeponie wird ebenso berücksichtigt.

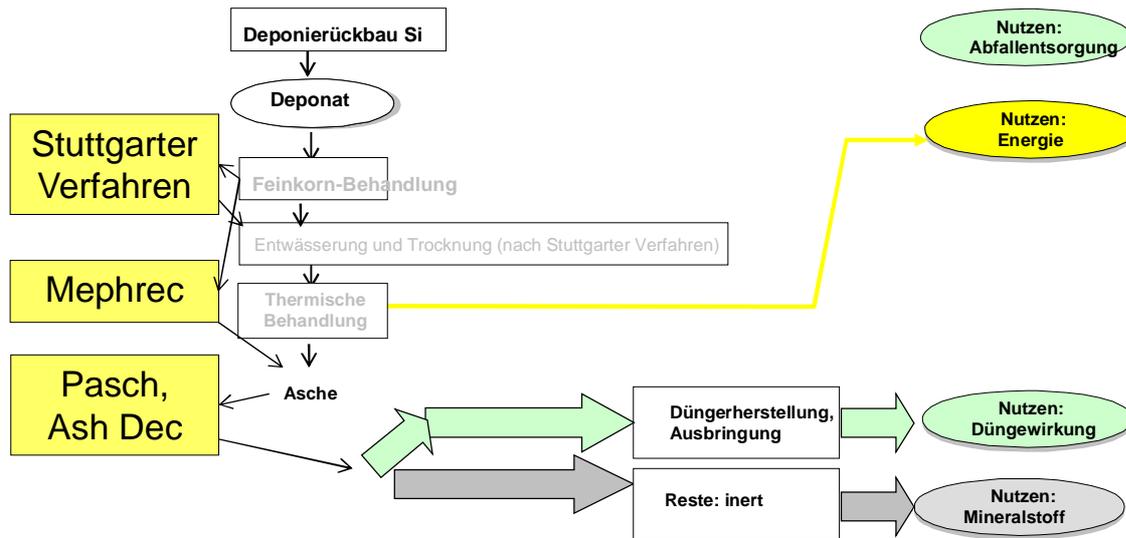


Abbildung 8-2: Verfahrensfliessbild für die Behandlung von SiA- und MVS-Deponat

8.2 Methodik

Als Basisansatz zur ökologischen Bewertung umfassender Systeme steht im Wesentlichen allein die Ökobilanz (LCA) zur Verfügung. Sie wurde im Rahmen des Normenwerks der DIN ISO 14040ff. standardisiert. Bei vergleichenden Bewertungen unterschiedlicher Systeme ist die Sicherstellung einer Nutzengleichheit von grundlegender Bedeutung. Andernfalls wäre der Vorwurf, unvergleichbare Sachverhalte miteinander vergleichen zu wollen, gerechtfertigt. Die funktionelle Einheit ist hier die Bereitstellung eines Rezyklats mit einem Düngemittelgehalt von 1 kg Phosphor. Der Nutzen, der über die funktionelle Einheit hinausgeht, wird daher dem jeweiligen Szenario über die Lasten eines Referenzprozesses gutgeschrieben (Abbildung 8-3). Dieser zusätzliche Nutzen beinhaltet Strom und Wärme sowie sekundäre nährstoffhaltige Produkte wie Dünger. Diese Produkte treten auf dem Markt in Konkurrenz zu identischen konventionellen Produkten, die unter Verwendung primärer Rohstoffe hergestellt würden. Dem Aufwand und der Last, die mit der Verwertung des Deponats verbunden sind, steht damit ein Nutzen gegenüber, nämlich die Substitution einer bestimmten Menge dieser konventionell hergestellten Produkte und der damit verbundenen Lasten. Diese Herstellungslasten werden den jeweiligen Szenarien gutgeschrieben.

Strom wird mit den Lasten der Herstellung des deutschen Netzstrommixes angerechnet, Wärme mit dem deutschen Wärmemix. Für die jeweiligen Nährstoffgehalte in den Rezyklaten wird die Herstellung von Mono-Phosphat-, Magnesium- und Stickstoffprimärdüngern gutgeschrieben. Für den nach der Anwendung des Stuttgarter Verfahrens verbleibenden phosphatabgereicherten Klärschlamm wird eine Mitverbrennung im Zementwerk unterstellt. Die weiteren Rohstoffe, die neben der Prozesswärme aus der Mitverbrennung zur Herstellung einer entsprechenden Menge Zementklinker benötigt werden, werden dem System mit angelastet und im Gegenzug wird Zementklinker gutgeschrieben. Das Mephrec-Verfahren beinhaltet die thermische Entsorgung des Deponats gleich mit, welche für das Siedlungsabfalldeponat außerhalb des Untersuchungsrahmens liegt. Die Netto-Lasten aus der alternativen Entsorgung in der MVA werden dem System daher gutgeschrieben.

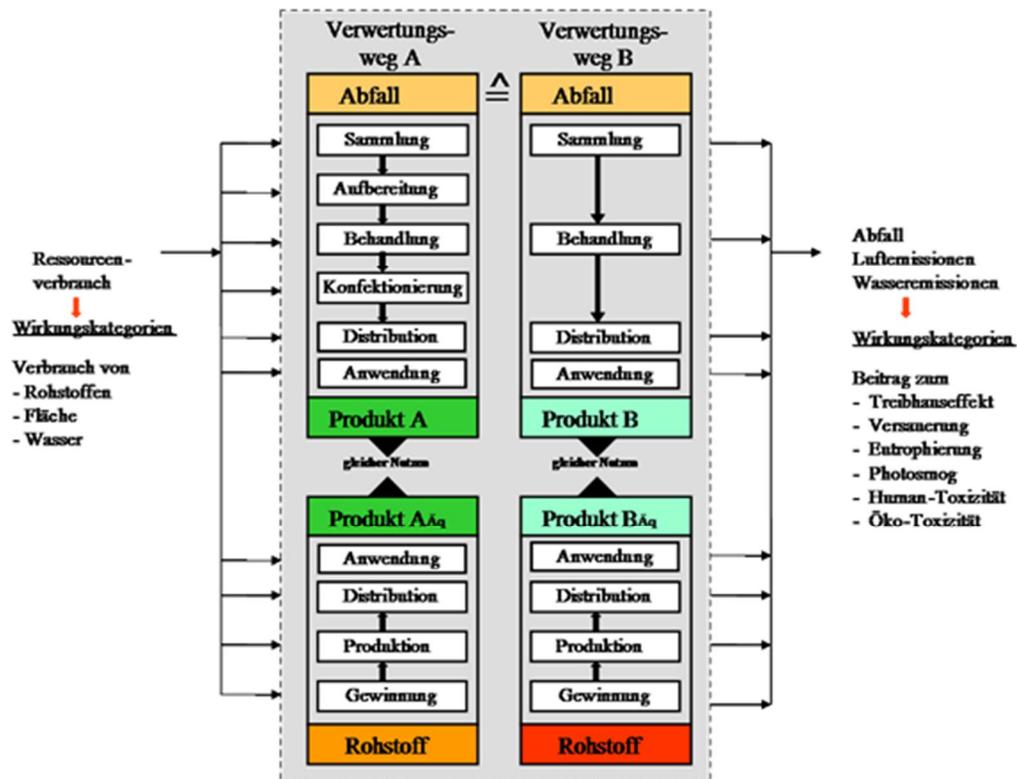


Abbildung 8-3: Vorgehen in einer Abfallökobilanz

Die Stoffstromdaten werden in Sachbilanzen in den einzelnen Prozessschritten mit den spezifischen umweltrelevanten Ressourcen- und Emissionsdaten verbunden. Es werden jeweils die direkten Emissionen aus den Prozessen wie auch die Vorkette zur Herstellung der verbrauchten Betriebsmittel betrachtet. Die Vielzahl der in der Sachbilanz bilanzierten Stoffparameter (z.B. CO₂, NO_x, Erdölverbrauch etc.) werden in der Wirkungsabschätzung auf die wesentlichen negativen Umweltwirkungen aggregiert. Dabei wird ein Großteil der in Tabelle 8-3 aufgeführten Wirkungskategorien ausgewertet. In dieser Studie wird auch die Kategorie „Humantoxizität“ betrachtet, welche durch den Indikator Quecksilberemissionen in Luft und Krebsrisikopotenzial bedingt durch Luftemissionen repräsentiert werden. Ressourcen werden auch bezüglich der Einsparung von Phosphor-Ressourcen durch die Rezyklate ausgewiesen. Stoffeinträge in die Böden durch Rezyklate versus Primärdünger werden über Einzelparame-ter wie Blei und Cadmium vergleichend beschrieben. Von der Bildung von Summenparametern wie Ökotoxizität wird hier hingegen Abstand genommen, weil die Datenlage keine diesbezügliche, symmetrische Wirkungsabschätzung zulässt.

Zur Interpretation der quantitativen Bedeutung der einzelnen Wirkungskategorien hilft es, die erhaltenen Werte auf die von einem Einwohner Deutschlands über die gesamte Volkswirtschaft hinweg pro Jahr verursachten entsprechenden Lasten zu beziehen. Damit lassen sich die Ergebnisse der Wirkungskategorien in Einwohnerdurchschnittswerten (EDW) ausdrücken und die Höhe der EDWs der verschiedenen Kategorien miteinander vergleichen. Ein weiterer Aspekt in der Abwägung ist die ökologische Bedeutung der jeweiligen Wirkungskategorie. Hierzu hat das Umweltbundesamt die Wirkungskategorien dem Stand der Wissenschaft und politischen Zielsetzungen entsprechend ihrer Bedeutung nach in eine Ordinalskala eingruppiert.

Tabelle 8-3: Wirkungskategorien in Ökobilanzen

Wirkungskategorie	Datenkategorien der Sachbilanz
Ressourcenbeanspruchung	<i>fossile Energieträger</i> : Erdöl, Erdgas, Steinkohle, Braunkohle <i>mineralische Ressourcen</i> : Phosphorerz
Treibhauseffekt	fossiles Kohlendioxid (CO ₂), Methan (CH ₄), Lachgas (N ₂ O)
Versauerung	Schwefeldioxid (SO ₂), Stickstoffoxide, Ammoniak (NH ₃), Chlorwasserstoff (HCl), Fluorwasserstoff (HF), Schwefelwasserstoff (H ₂ S)
Eutrophierung	<ul style="list-style-type: none"> • <i>terrestrisch</i>: Stickstoffoxide, Ammoniak • <i>aquatisch</i>: N-Verbindungen, P-Verbindungen, CSB
Humantoxizität	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Krebsrisikopotenzial</i>: kanzerogene Schwermetalle und POP • Quecksilber • <i>Feinstaub (PM₁₀)^{a)}</i>: Primärpartikel, Sekundärpartikel aus SO₂, NOx, NH₃, NMVOC
Ökotoxizität	• <i>Schadstoffeintrag in Gewässer; repräsentiert durch Einzelparameter (z.B.: Kupfer, Quecksilber)</i>
Bodenschutz	• <i>Stoffeinträge in den Boden, repräsentiert durch Einzelparameter (z.B. Blei, Cadmium, PAK)</i>

a) PM₁₀: Staubpartikel <10 µm Durchmesser

8.3 Daten

Die zugrunde liegende Zusammensetzung der untersuchten Deponate zeigt Tabelle 8-4. Es wird davon ausgegangen, dass die Zusammensetzung des untersuchten Siedlungsabfalldeponats derjenigen des Leichtguts aus dem Feinkorn, das annahmeweise zur Phosphatrückgewinnung hergezogen wird, nahe kommt.

Tabelle 8-4: Zusammensetzung der Deponate

	KSnat	KSms	KSke	KSA	SiA	MVS
Org. Substanz (% TS)	44,6	12,1	21,4		24,1	
P (g/kg TS)	3,2	0,9	1,7	3,7	0,1	0,4
Pb (mg/kg TS)	672	276	142	477	185	2.358
Cd (mg/kg TS)	5,1	11,0	2,6	18,0	2,1	50,6
Hg (mg/kg TS)	3,3	0,54	0,50	0,25	0,50	2,59
TS-Gehalt	26,7	67,8	49,3		73,2	

Die Verfahrensdaten zur Phosphatrückgewinnung sind Pinnekamp et al. (2011) entnommen oder wurden durch die Verfahrensbetreiber angegeben. Die Rückgewinnungsraten von Phosphat mit den verschiedenen Verfahren sind in Tabelle 8-5 aufgelistet.

Tabelle 8-5: Angesetzte Phosphorrückgewinnungsraten der Verfahren

Mephrec-Verfahren	80%
Stuttgarter Verfahren	46%
PASCH-Verfahren	95%
Ashdec-Verfahren	9%

Daraus errechnen sich die benötigten Einsatzmengen der jeweiligen Deponate, um unter Berücksichtigung der Rückgewinnungsraten der Phosphatrückgewinnungsverfahren die funktionelle Einheit von 1 kg Phosphor zur Verfügung stellen zu können (Tabelle 8-6). Beim Siedlungsabfalldeponat wird von einem Anteil des Leichtgutes von 41% im Feinkorn >10 mm und 20% im Feinkorn <10 mm ausgegangen (BMBF, 2016). Daten zum Aufwand der Feinkornbehandlung entstammen ebenso TönsLM.

Tabelle 8-6: *Eingesetzte Mengen frisches Deponat zur Rückgewinnung von 1 kg Phosphor*

	KSnat	KSms	KSke	KSA	SiA	MVS
Mephrec-Verfahren (kg)	147	198	152		1.288	
Stuttgarter-Verfahren (kg)	255	344	264		2.240	
PASCH-Verfahren (kg)				28,4		259
Ashdec-Verfahren (kg)				27,3		248

Die Daten zur thermischen Behandlung und Vorbehandlung (Entwässerung, Trocknung) beruhen auf ifeu-internen Datensätzen. Der Herstellungsaufwand von primärem Phosphatdünger entstammt im wesentlichen Patyk und Reinhardt (1996). Je nach Quelle ergeben sich starke Schwankungen. Verlässliche neuere Daten sind derzeit nicht verfügbar.

8.4 Unsicherheiten und Annahmen

Der ökonomische Allokationsfaktor für die Behandlung des Siedlungsabfalldeponats ist aufgrund der fehlenden Messung des Phosphatgehaltes im gesamten Feinkorn und der Annahme, dass das untersuchte Deponat < 4 mm in seiner Zusammensetzung dem Leichtgut im Feinkorn entspricht, mit Unsicherheiten behaftet. Aufgrund der relativ geringen Bedeutung der Feinkornbehandlung am Gesamtprozess stellt dies kein Problem dar.

Die Angaben zu den Betriebsmitteln der Phosphatrückgewinnungsverfahren beziehen sich auf die Behandlung eines frischen Klärschlammes bzw. einer frischen Klärschlammmasche mit einer bestimmten Zusammensetzung. Die Zusammensetzung der hier untersuchten Deponate weicht davon ab. Dies gilt im Falle der Klärschlammproben, insbesondere für die Deponate, die mineralisch oder kalk-eisen stabilisiert wurden, da hier Fremdmaterial zugemischt wurde. Das Siedlungsabfalldeponat und die MVA-Schlacke weisen ebenso eine andere Zusammensetzung auf. Daher werden die Betriebsmittelverbräuche der Verfahren wie folgt angepasst:

- **Mephrec-Verfahren:** Der externe Prozesswärmebedarf hängt vom Wassergehalt ab. Der ursprüngliche Prozesswärmebedarf wird der Änderung des Wassergehalts entsprechend linear skaliert. Weiterhin wird angenommen, dass der Wärmeinput in das Verfahren aus externer Prozesswärme, Koksinput und trockenem Deponat abzüglich der Verdampfungsenthalpie des enthaltenen Wassers in Summe konstant bleibt. Der Energiegehalt des trockenen Deponats wird an der organischen Substanz festgemacht. Eine Veränderung im Wärmeinput der anderen Wärmeträger wird in dieser Studie durch eine Anpassung der zugegebenen Koks menge ausgeglichen. Dies hat zur Folge, dass für mineralisch stabilisierten Klärschlamm aufgrund des geringeren organischen Gehaltes mehr als dreimal so viel Koks zugegeben werden muss wie ursprünglich für den bei Mephrec untersuchten Klärschlamm vorgesehen, wegen des höheren TS-Gehaltes aber etwas weniger externe Prozesswärme. Alternativ wäre auch ein Ausgleich durch bspw.

über Erdgas erzeugte Prozesswärme denkbar, da nur ein Grundstock an Koks zur Einstellung einer reduzierenden Atmosphäre benötigt wird.

- **Stuttgarter Verfahren:** Der Schwefelsäurebedarf hängt von der Pufferwirkung der Deponate ab. Für den natürlich entwässerten Klärschlamm wird der gleiche Bedarf wie für den ursprünglich im Verfahren verwendeten Klärschlamm, wie vom Verfahrensbetreiber angegeben, angesetzt. Titrationskurven für die verschiedenen Deponate zeigen jeweils das Optimum aus Schwefelsäureverbrauch und gelöster Phosphatmenge auf. Das Verhältnis aus Schwefelsäureverbrauch am Optimum beim jeweiligen Deponat zu demjenigen beim natürlich entwässerten Klärschlammdeponat wird auf den durch den Verfahrensbetreiber angegebenen Schwefelsäureverbrauch angewendet, um den jeweiligen Schwefelsäurebedarf der Deponate zu ermitteln. Der Bedarf an Natronlauge wird ebenso über das Verhältnis für den Schwefelsäurebedarf, welches auf den ursprünglich durch den Verfahrensbetreiber ermittelten Bedarf an Natronlauge angewendet wird, bestimmt. Die zugegebene Menge Magnesiumoxid wird mit dem Phosphor-Gehalt des Deponats und der Magnesiummenge, die schon im Deponat enthalten ist, variiert.
- **PASCH-Verfahren:** Zur Laugung der Asche wird hier Salzsäure eingesetzt. Der Bedarf hängt wiederum von der Pufferkapazität der Deponate ab. Für die deponierte Klärschlammmasche wird derselbe spezifische Bedarf wie für die ursprünglich durch den Verfahrensbetreiber untersuchte Klärschlammmasche festgesetzt. Auch für die Aschen sind Titrationskurven mit Schwefelsäure verfügbar. In Ermangelung anderer Daten wird das Verhältnis des Schwefelsäurebedarfs der MVA-Schlacke und desjenigen des natürlich entwässerten Klärschlammdeponats auf den Salzsäurebedarf des Verfahrensbetreibers angewendet, um den Salzsäurebedarf der MVA-Schlacke zu ermitteln. Auch der Bedarf von Kalkstein zur anschließenden Neutralisation wird diesem Verhältnis entsprechend skaliert. Die Menge Produkt und fester Laugungsrückstand wird entsprechend dem anderen Phosphor-Gehalt von Klärschlammashedeponat und MVA-Schlacke errechnet.
- **AshDec-Verfahren:** Hier werden dieselben spezifischen Betriebsmittelverbräuche wie des Herstellers angenommen, weil keine Abhängigkeit vom behandelten Material angenommen wird.

Für die thermische Behandlung des Siedlungsabfalldeponats mit dem Mephrec-Verfahren ist eine Abschätzung des fossilen Kohlenstoffanteils am Gesamtkohlenstoff nötig, um den Treibhauseffekt richtig abbilden zu können. Der fossile Anteil wird in dieser Studie zu 58% angenommen.

Es ist sehr fraglich, ob das Phosphat im Rezyklat 1:1 eine entsprechende Menge Phosphatdünger ersetzen kann. Anstatt dessen könnte ein Einsatz des Rezyklats in der Primärdüngerherstellung erfolgen. Je nachdem, wo in der Produktionskette das Rezyklat zugeführt werden könnte, kann nur eine reduzierte Menge Primärdünger gutgeschrieben werden. In dieser Studie wird zum Aufzeigen der Effekte aber von einer 1:1 Substitution von Primärdünger ausgegangen. Die Rezyklate beinhalten je nach Verfahren noch weitere Nährstoffe wie Magnesium, Stickstoff, Kalium und Calcium. In dieser Studie werden Magnesium und Stickstoff als 1:1 Substitute entsprechender Mengen Stickstoff- bzw. Magnesiumdüngers angerechnet, wohingegen Kalium und Calcium nicht betrachtet wird.

8.5 Ergebnisse

Jedem der betrachteten Szenarien in den folgenden Abbildungen sind drei Balken zugeordnet. Der linke positive Balken stellt die Lasten bezüglich der jeweils betrachteten Wirkungskategorie dar. Die Lasten sind unterteilt in die Einzelprozessschritte des Szenarios, von denen nachfolgend nur die relevanten mit der Lastenursache erläutert werden:

- „Deponieöffnung“ für Klärschlammdeponat und Aschen durch den Dieselverbrauch der Baumaschinen und gegebenenfalls Emissionen im Zuge der Öffnung.
- „Vorbehandlung“ durch den Strom- und Wärmebedarf von Entwässerung und Trocknung nach dem Stuttgarter Verfahren.
- „Inertstoffaufbereitung“ durch den Strombedarf der Feinkornaufbereitung aus dem Siedlungsabfalldeponat.
- „P-Verfahren“ durch die Lasten aus Energie- und Betriebsmittelverbrauch bei der Phosphatrückgewinnung.
- „Energetische Verwertung“ durch die Emissionen im Zuge der thermischen Verwertung der Klärschlammdeponate nach dem Stuttgarter Verfahren.
- „Entsorgung“ durch die Baumaschinen zur Deponierung von Prozessabfällen aus den Phosphatrückgewinnungsverfahren und die alloziierten Lasten der Wiederdeponierung von Deponatrückständen inklusive jeweils Emissionen aus dem Betrieb der Deponien.
- „P-Nutzung“ durch den Treibstoffverbrauch für den Transport und das Aufbringen des Rezyklats auf den Acker.
- „Logistik“ durch den Dieselverbrauch von Radlader, Umschlag und LKW-Transporte zur thermischen Verwertung nach dem Stuttgarter Verfahren.
- „Energie entgangen“ durch die Bereitstellungslasten der entgangenen Energie, die bei der thermischen Entsorgung des Siedlungsabfalldeponats alternativ in einer MVA anstatt über das Mephrec-Verfahren produziert worden wäre. Weiterhin findet sich hier die entgangene Energie aus dem Deponiegas im Falle des alternativen Weiterbetriebs der Klärschlammdeponien.

Der ins Negative weisende Balken visualisiert die Gutschriften für

- „GS Energie“, die beim MePhrec-Verfahren und bei der thermischen Entsorgung des Klärschlammes nach dem Stuttgarter Verfahren gewonnen wird und dadurch herkömmliche Energie und deren Produktionslasten einspart.
- „GS für Entsorgung“ durch die vermiedenen Lasten aus der thermischen Entsorgung des Siedlungsabfalldeponats in einer MVA aufgrund des Mephrec-Verfahrens. Vermiedene Lasten durch den unveränderten Weiterbetrieb der Klärschlamm- und alloziierten Aschedeponien.
- „GS Dünger+inert“ durch das Rezyklat mit seinen Nährstoffgehalten, welches Primärdünger mit dessen Herstellungslasten substituiert.

Der dritte Balken stellt jeweils die Summe aus den Lasten und Gutschriften dar (Netto-Wert).

Die Ergebnisse sind auf die Produktion von einem Kilogramm Phosphor im Rezyklat bezogen. Da die Nährstoffgehalte im Rezyklat direkt gutgeschrieben werden, schneiden die Rezyklate dann besser ab als Phosphatprimärdünger derselben Phosphormenge, wenn das Netto-Ergebnis < 0 ist.

In Abbildung 8-4 sind die Ergebnisse für die Wirkungskategorie Treibhauseffekt dargestellt. Die Hauptlasten in den betrachteten Szenarien werden durch das eigentliche Phosphatrückgewinnungsverfahren verursacht. Bei der Behandlung des natürlich entwässerten Klärschlammes mit dem Mephrec-Verfahren (KSnat Mephrec) beinhaltet der Sektor P-Verfahren auch die Lasten aus der thermischen Behandlung, weil die thermische Behandlung bei Mephrec Bestandteil der Rückgewinnung ist. Beim Stuttgarter Verfahren (KSnat Stuttgart) sind die Lasten aus der thermischen Behandlung hingegen im Sektor Energetische Verwertung verortet. Die Lasten aus der Behandlung der Klärschlammaschen mit dem PASCH- und

Ashdec-Verfahren (KSA PASCH bzw. KSA Ashdec) sind etwas geringer, wohingegen diejenige des mineralisch und kalk-eisenstabilisierten Klärschlammes mit dem Mephrec-Verfahren höher ausfallen (KSms Mephrec bzw. KSke Mephrec). Darin spiegelt sich zum einen der geringere Phosphatgehalt in den stabilisierten Klärschlämmen wieder, der einen höheren Durchsatz an Material mit folglich höherem Betriebsmitteleinsatz bedingt. Der höhere Trockensubstanz-Gehalt in den stabilisierten Klärschlämmen führt beim Stuttgarter Verfahren nicht zu einem geringeren Aufwand, weil das Material vor der Behandlung durch Wasserzugabe auf einen ähnlichen Trockensubstanz-Gehalt gebracht wird. Beim Mephrec-Verfahren muss hingegen weniger Prozesswärme aufgebracht werden, weil weniger Wasser verdunstet werden muss. Dies wird aber deutlich dadurch überkompensiert, dass das Material geringere organische Substanzgehalte aufweist, so dass im Mephrec-Verfahren trotzdem deutlich mehr Koks zugegeben werden muss. Die Verbrennung des fossilen Brennstoffs Koks führt neben der energieintensiven Bereitstellung von Sauerstoff zu entsprechenden Treibhausgasemissionen. Beim Stuttgarter Verfahren führt die Bereitstellung der benötigten Chemikalien zu ebensolchen Emissionen. Bei den Klärschlammaschen entfallen die Lasten aus der thermischen Entsorgung und der Materialdurchsatz ist aufgrund der hohen Phosphatkonzentration noch geringer.

Das PASCH-Verfahren schneidet bei Klärschlammäsche etwas schlechter ab als das Ashdec-Verfahren, wohingegen es sich mit MVA-Schlacke genau anders herum verhält (MVS Pasch vs. MVS Ashdec). Grund hierfür ist, dass der Betriebsmittelverbrauch beim Ashdec-Verfahren als unabhängig vom Material angenommen wird, wohingegen bei PASCH der geringere Salzsäure- und Kalksteinbedarf bei der MVA-Schlacke positiv zu Buche schlägt. Aufgrund der deutlich geringeren Phosphatgehalte ist die Phosphatrückgewinnung aus den MVA-Schlacken mit deutlich höheren Lasten verbunden als diejenige aus den Klärschlammaschen und bedingt sogar als jene der stabilisierten Klärschlämme.

Den mit Abstand geringsten Phosphatgehalt weist das Siedlungsabfalldeponat auf. Dementsprechend groß ist der nötige Durchsatz des Materials, was bezogen auf eine bestimmte Menge rückgewonnenes Phosphat zu deutlich höheren Lasten aufgrund des hohen Betriebsmitteleinsatzes führt. Der Beitrag des Sektors P-Verfahren beim Mephrec-Verfahren ist hier zusätzlich erhöht, weil von einem fossilen Kohlenstoffanteil im Siedlungsabfalldeponat von 58% ausgegangen wird, so dass bei der thermischen Behandlung entsprechend fossiles Kohlendioxid emittiert wird. Ebenso beim Mephrec-Verfahren zeigt sich hier der entgangene energetische Nutzen durch die alternative thermische Behandlung in der MVA, welche aber über höhere Energiegutschriften durch das Mephrec-Verfahren und die vermiedenen Lasten der MVA mehr als kompensiert werden (SiA Mephrec). Auffällig beim Stuttgarter Verfahren zur Behandlung des Siedlungsabfalldeponats ist der Sektor Vorbehandlung (SiA Stuttgart), der dort den Beitrag aus der Phosphatrückgewinnung übersteigt. Dies liegt in der Trocknung auf einen TS-Gehalt von 37,7% begründet, um nach der Vernässung im Zuge des Stuttgarter Verfahrens wieder ein brennbares Material zu erzeugen, das dem Ausgangszustand vor der Phosphatrückgewinnung näherkommt. Dies ist notwendig, um die negativen Auswirkungen der Phosphatrückgewinnung auf das verbleibende Material rückgängig zu machen.

Bei den Gutschriften dominiert diejenige für die produzierte Energie bei den Klärschlammdeponaten und dem Szenario Behandlung Siedlungsabfalldeponat mit Mephrec, wohingegen nach dem Stuttgarter Verfahren bei letzterem Material keine thermische Entsorgung betrachtet wird. Die eingesparte Last durch die Substitution von Primärdünger fällt demgegenüber gering aus. Durch den erhöhten Materialdurchsatz der stabilisierten Klärschlämme wird in diesen Szenarien auch mehr Strom erzeugt als mit dem natürlich entwässerten Klärschlamm. Die Lasten durch den erhöhten Koksbedarf können bei dem geringen organischen Substanzgehalt dieser Materialien damit aber bei weitem nicht ausgeglichen werden. Das Verhältnis aus Lasten und Gutschriften ist zwar für die Mephrec-Behandlung von Siedlungs-

abfalldeponat nicht ungünstiger, durch die noch größere, durchzusetzende Menge steigen aber die absoluten Werte bezüglich einer bestimmten Menge rückgewonnenen Phosphats weiter.

Das ungünstigste Netto-Ergebnis im Treibhauseffekt zeigt sich daher für die Behandlung von Siedlungsabfalldeponat, mit dem Stuttgarter Verfahren etwas schlechter als mit Mephrec. Die Behandlung von natürlich entwässertem Klärschlamm und die von Klärschlammmaschen schneiden am besten ab. Das Stuttgarter Verfahren erzielt trotz der in Summe höheren Lasten durch die relativ hohen Gutschriften aus dem Teil, der danach mitverbrannt wird, ein gegenüber Mephrec sogar leicht besseres Ergebnis. Die Gutschriften für die Mitverbrennung fallen deshalb so groß aus, weil hier direkt fossiler Brennstoff in Kohlekraft- und Zementwerken ersetzt wird. Es gilt bei Asche zu bedenken, dass es sich hier um bereits in Ascheform vorliegendes Deponat handelt. Eine Aussage, ob das noch als Klärschlamm vorliegende Material bevorzugt verascht und dann der Phosphatrückgewinnung unterzogen werden sollte, kann daher daraus nicht gezogen werden, weil die Erzeugung der Asche aus dem Klärschlamm nicht im System des Aschedeponats enthalten ist. Gegenüber Phosphatprimärdünger ergeben sich mit dem Rezyklat keine Vorteile.

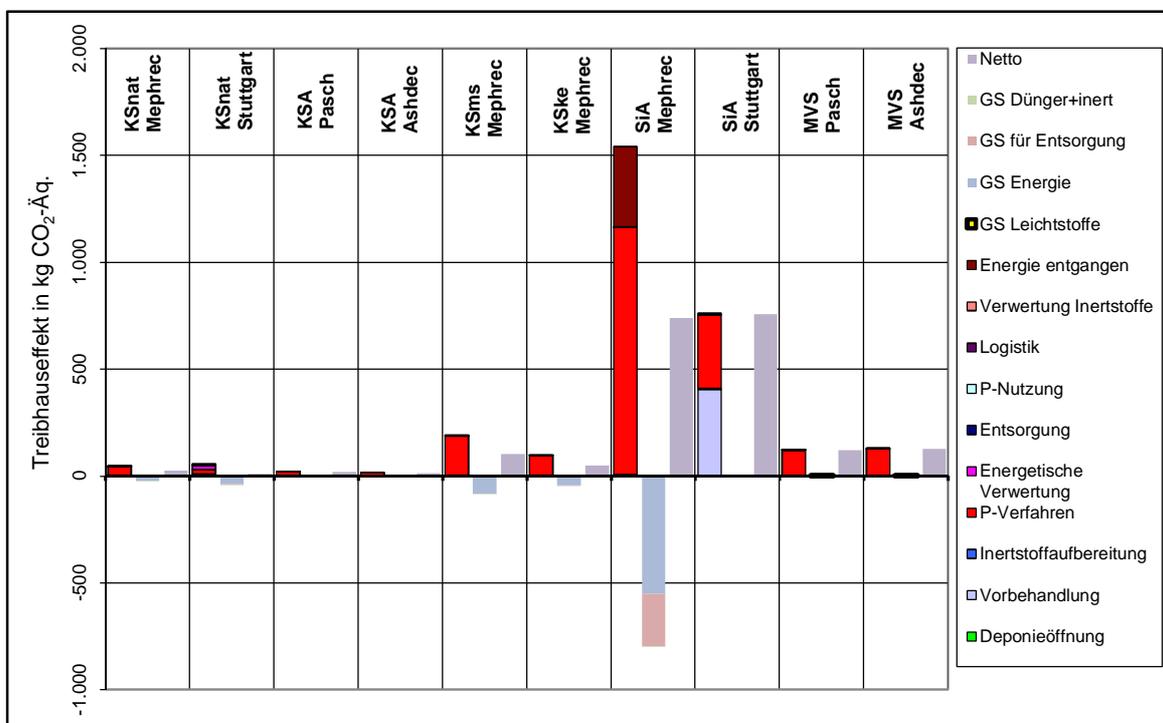


Abbildung 8-4: Ergebnisse für die Szenarien in der Wirkungskategorie Treibhauseffekt

Beim Versauerungspotenzial (Abbildung 8-5) treten die Chemikalienvorketten des Stuttgarter Verfahrens und von Ashdec stärker in den Vordergrund, so dass die Behandlung des natürlich entwässerten Klärschlammes mit Mephrec hier besser abschneidet als diejenige mit dem Stuttgarter Verfahren. Bei der Klärschlammmasche ist PASCH hier leicht besser als Ashdec. Die ausschlaggebenden Chemikalien sind beim Stuttgarter Verfahren Schwefelsäure und Natronlauge und beim Ashdec-Verfahren ist es die Produktion von Natrium-Schwefelverbindung. Wenn ein Teil Letzterer aus Rauchgasreinigungsabfällen gedeckt werden kann, fällt die Belastung für Ashdec hier geringer aus.

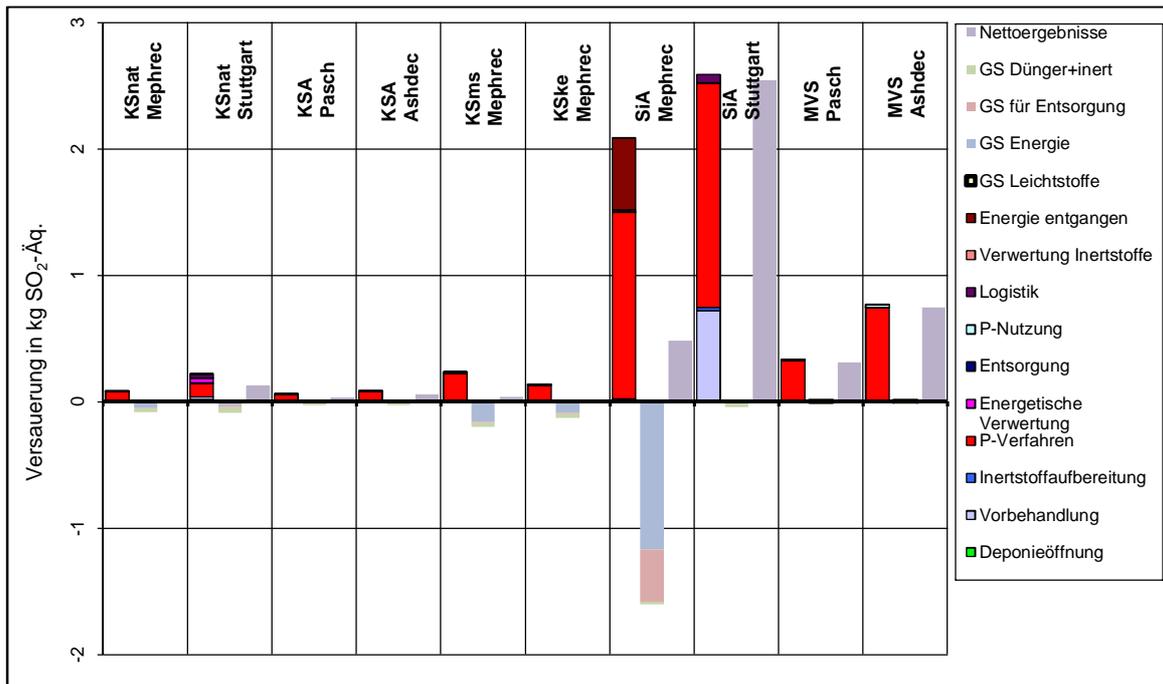


Abbildung 8-5: Ergebnisse für die Szenarien in der Wirkungskategorie Versauerungspotenzial

Das terrestrische Eutrophierungspotenzial (Abbildung 8-6) wird wiederum mehr von der Energiebereitstellung und den Verbrennungsprozessen als von den Chemikalienvorketten dominiert, so dass Mephrec und Ashdec gegenüber dem Stuttgarter Verfahren bzw. PASCH relativ jeweils etwas weniger gut abschneidet als dies beim Versauerungspotenzial der Fall ist. Beim Stuttgarter Verfahren zur Behandlung des natürlich entwässerten Klärschlammes steht einem besseren Ergebnis der größere Aufwand für den Deponierückbau entgegen, weil zur Darstellung derselben Menge Phosphat wegen der geringeren Rückgewinnungsrate eine größere Menge Klärschlammdeponat aufgegeben werden muss als bei Mephrec. Der Deponierückbau trägt durch den Dieselverbrauch der Baumaschinen zum terrestrischen Eutrophierungspotenzial bei. Weiterhin zeigen sich beim Stuttgarter Verfahren im Sektor Logistik die angenommenen Transporte zu den Mitverbrennungsanlagen von im Durchschnitt über eine Entfernung von 105 km.

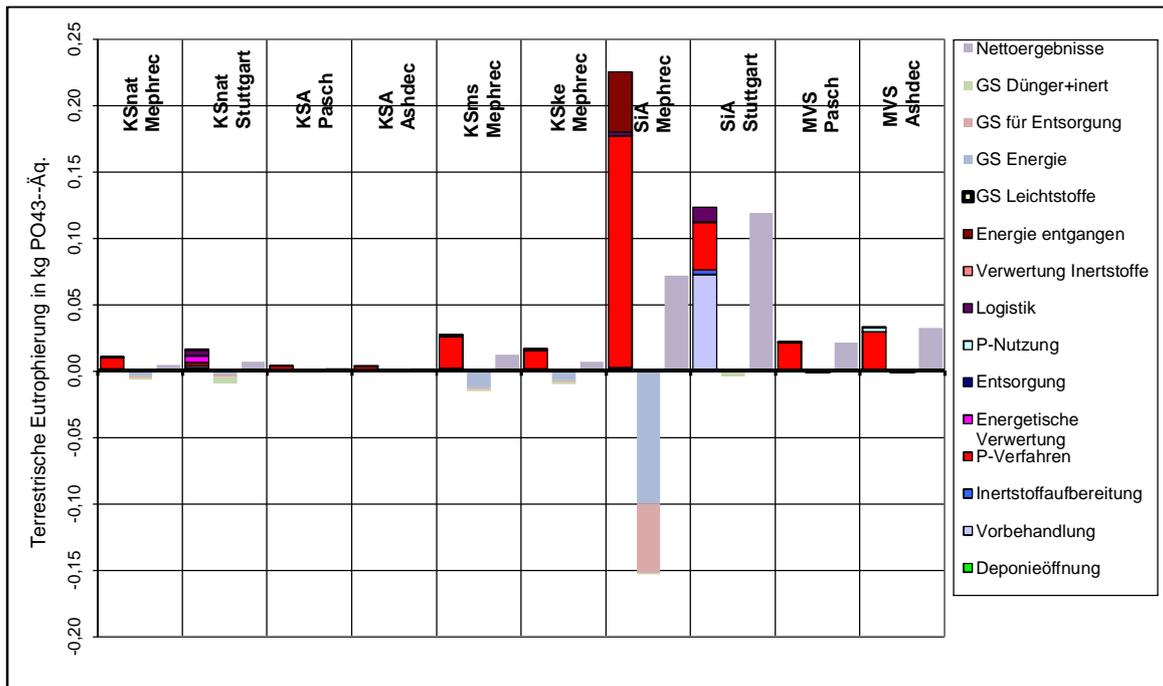


Abbildung 8-6: Ergebnisse für die Szenarien in der Wirkungskategorie terrestrisches Eutrophierungspotenzial

Die Quecksilberemissionen in Luft als Vertreter der Humantoxizität fallen insbesondere im Szenario zur Behandlung natürlich entwässerten Klärschlammes mit dem Stuttgarter Verfahren im Sektor energetische Verwertung auf (Abbildung 8-7). Ursache dafür ist die Mitverbrennung des Klärschlammes in Kohlekraft- und Zementwerken, in welchen aufgrund der geringeren Belastung des Regelbrennstoffs keine so effiziente Quecksilberabscheidung erfolgt wie beim angedachten Mephrec-Verfahren oder der Monoverbrennung. Dadurch stellt sich die Behandlung des natürlich entwässerten Klärschlammes mit dem Mephrec-Verfahren hinsichtlich Quecksilberemissionen in Luft deutlich besser dar. Beim PASCH-Verfahren ist die Herstellung der im Verfahren benötigten Salzsäure mit Quecksilberemissionen in Luft verbunden. Bei der MVA-Schlacke ist Ashdec dennoch schlechter aufgrund des höheren Quecksilbergehalts in diesem Material und dem großen Massenfluss zur Bereitstellung derselben Menge Phosphat mit entsprechenden Quecksilberemissionen durch den Verbrennungsprozess trotz guter Abreinigung. Das beste Ergebnis wird mit der Behandlung der stabilisierten Klärschlämme erreicht, weil diese die geringsten Quecksilbergehalte aufweisen und dies auch im Verhältnis zum Phosphatgehalt.

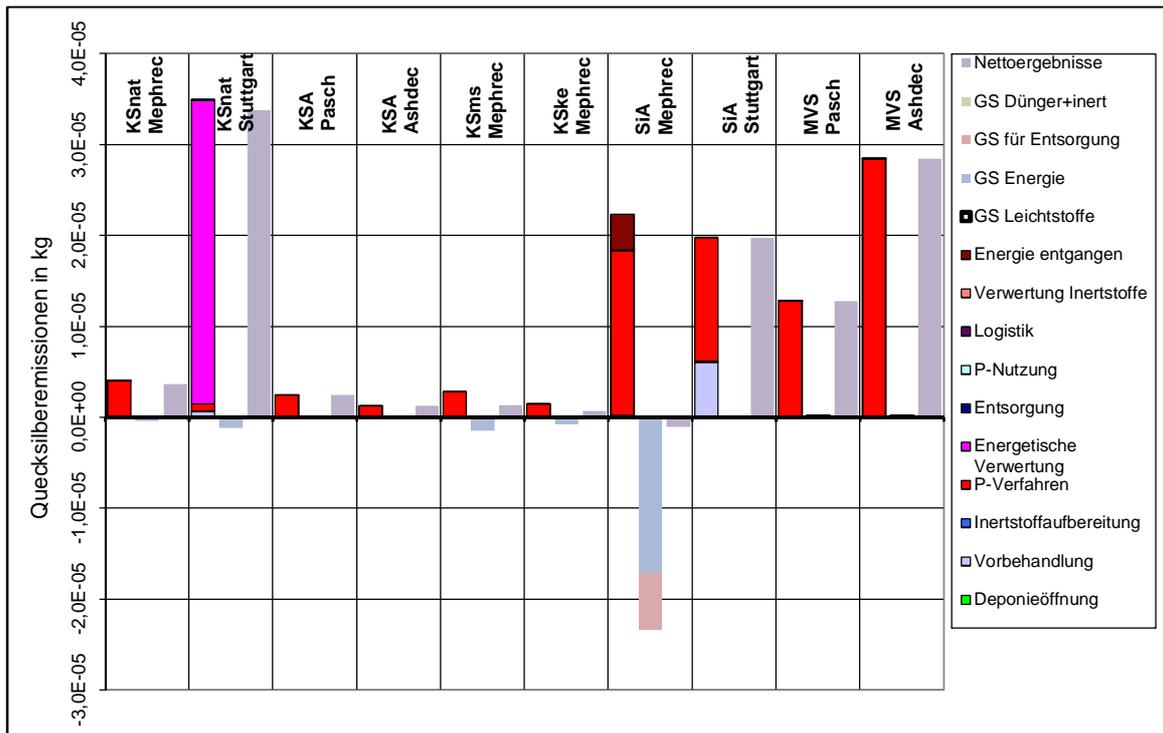


Abbildung 8-7: Ergebnisse für die Szenarien in der Wirkungskategorie Quecksilberemissionen in Luft

Blei- und Cadmumeintrag in den Boden repräsentieren den Bereich Bodenschutz. Der Bleieintrag in den Boden durch die Rezyklate ist im Falle von Ashdec deutlich erhöht, weil der Transferfaktor von Blei aus dem Ausgangsmaterial in das Rezyklat bei diesem Verfahren mit 69% sehr groß ist (Abbildung 8-8).

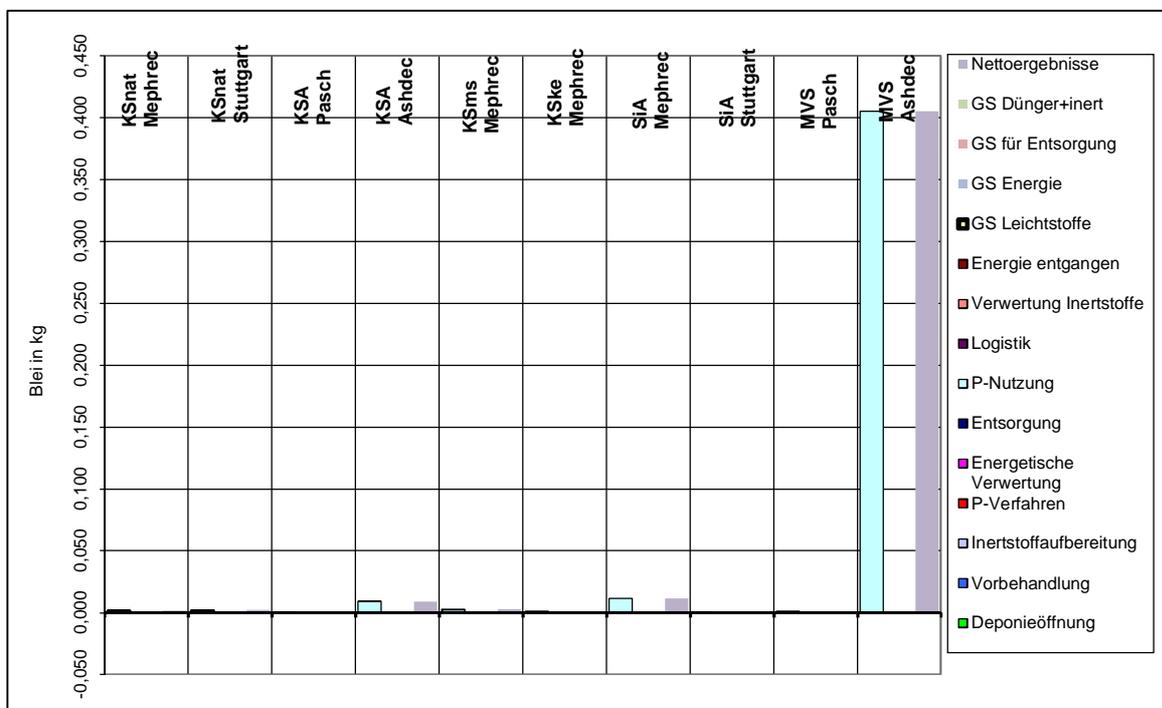


Abbildung 8-8: Ergebnisse für die Szenarien in der Wirkungskategorie Bleieintrag in Boden

Selbiges gilt auch für den Cadmium-Eintrag in den Boden mit dem Rezyklat, bei kleinerem Transferfaktor des Cadmiums von noch 20%. Im Unterschied zum Bleieintrag in Boden ist Cadmium auch im substituierten Primärdünger enthalten, so dass eine entsprechende Gut-

schrift erreicht wird. Dies führt dazu, dass das Rezyklat mit Ausnahme der Szenarien mit Ashdec aus allen betrachteten Deponaten eine Entlastung gegenüber Primärdünger bewirkt (Abbildung 8-9).

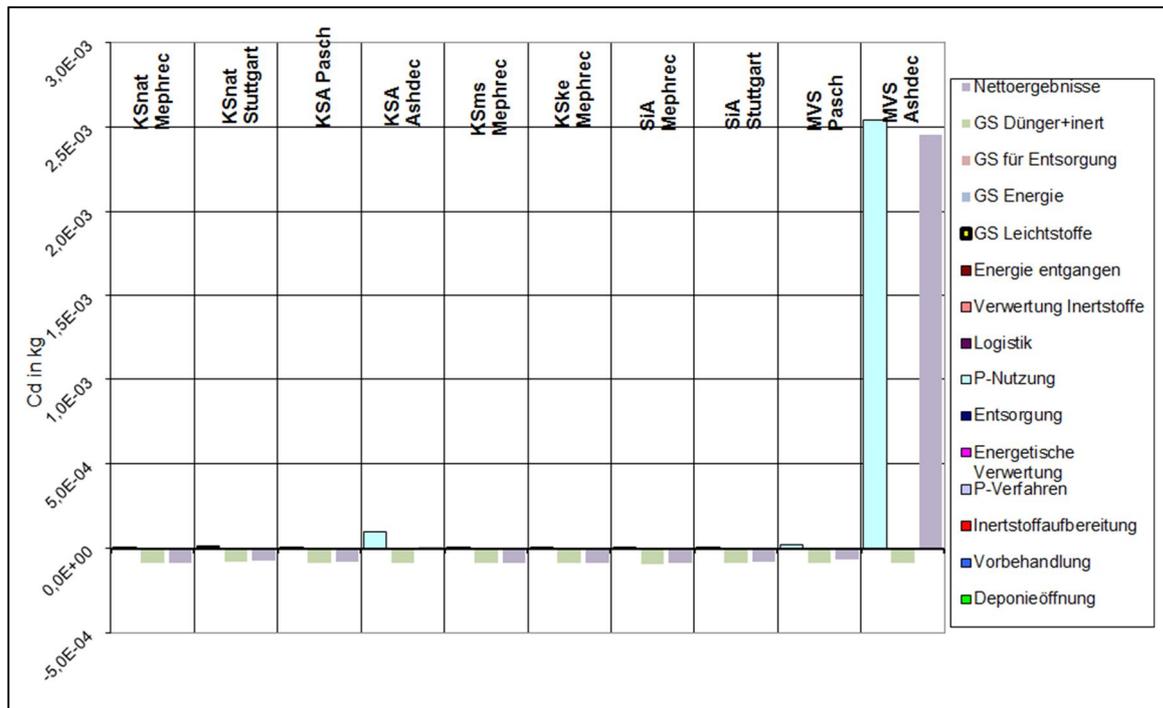


Abbildung 8-9: Ergebnisse für die Szenarien in der Wirkungskategorie Cadmiumeintrag in Boden

Zur Abbildung des Energieressourcenverbrauchs ist in Abbildung 8-10 noch der fossile kumulierte Energieaufwand der Systeme dargestellt. Das Muster ist ähnlich dem Treibhauseffekt, da die Verbrennung fossiler Ressourcen einen Treiber des Treibhauseffekts darstellt. Das Mephrec-Verfahren schneidet verhältnismäßig besser ab als beim Treibhauseffekt.

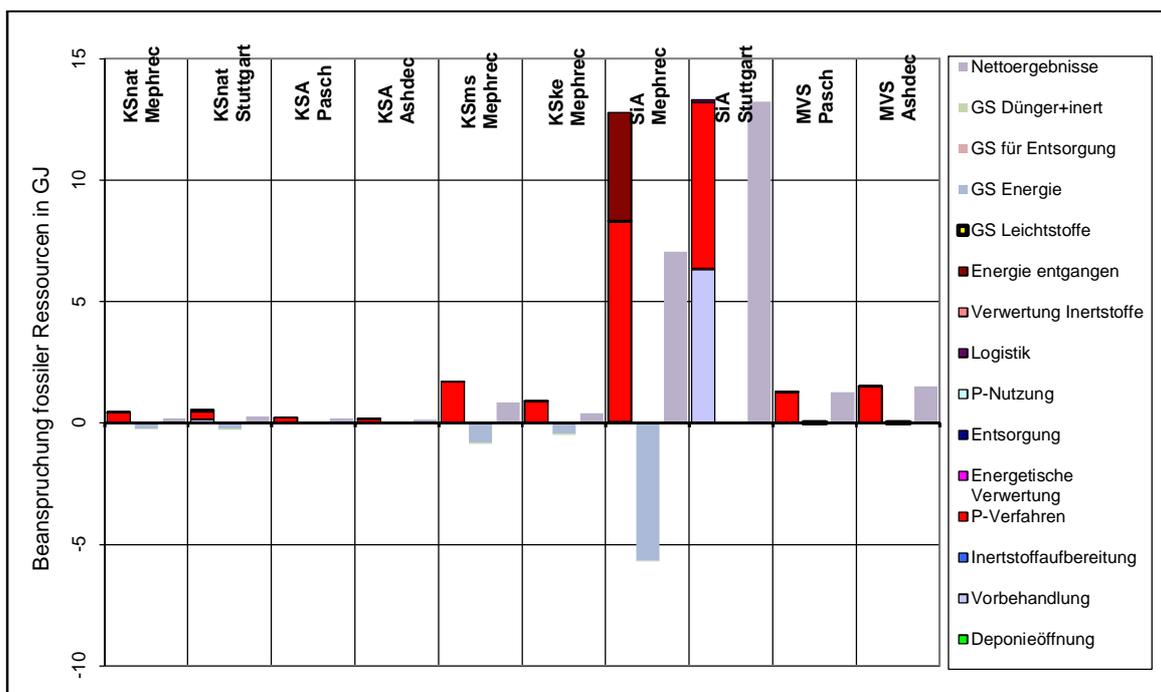


Abbildung 8-10: Ergebnisse für die Szenarien im Summenparameter fossiler kumulierter Energieaufwand (Quelle: Text)

Um eine Aussage der quantitativen Bedeutung der jeweiligen Wirkungskategorien treffen zu können, werden die Netto-Lasten im Folgenden auf die Lasten bezogen, die ein Einwohner in Deutschland über die gesamte Volkswirtschaft hinweg verursacht. In der Folge können die Ergebnisse in Einwohnerdurchschnittswerten miteinander verglichen werden. Die Netto-Lasten sind auf die Produktion der Phosphatmenge hochskaliert, die 100.000 Einwohner in mineralischer Form verbrauchen. Das Ergebnis findet sich mit größenabhängiger Einfärbung in.

Die größten normierten Beiträge haben die Kategorien Blei-Einträge in den Boden, gefolgt von um eine Größenordnung kleinere Werte für Cadmium-Einträge in den Boden jeweils bei Ashdec-Behandlung der MVA-Schlacke, gefolgt von Quecksilberemissionen in Luft ebenso bei Ashdec-Behandlung der MVA-Schlacke und im Szenario Stuttgarter Verfahren mit entwässertem Klärschlamm. Letzteres weist bei Quecksilberemissionen sogar etwas höhere Werte aufgrund der dort erfolgenden Mitverbrennung auf. Die normierten Lasten erreichen dabei im Falle der Blei-Einträge in den Boden mit dem Szenario Ashdec aus MVA-Schlacke sogar das 134-fache derjenigen Menge, die an normierten Phosphat-Ressourcen dadurch eingespart wird. Für die anderen Kategorien ergeben sich nur im Falle der Behandlung des Siedlungsabfalldeponats teilweise größere normierte Lasten, die mehr als 1/10 der Phosphat-Ressourceneinsparung erreichen.

Damit zeigt sich, dass im Falle der Klärschlämme und –aschen das Verhältnis Ressourcenschutz zu damit verbundenen Umweltlasten besser ist als im Falle des Siedlungsabfalldeponats und der MVA-Schlacken. Eingeschränkt gilt dies auch noch für die Behandlung stabili-sierter Klärschlämme. Kritisch zu sehen ist eine Mitverbrennung nach dem Stuttgarter Verfahren, wenn es sich um stärker quecksilberhaltige Klärschlämme handelt. Ebenso ist das Ashdec-Verfahren im Falle schadstoffreicher Klärschlammaschen eher weniger geeignet. Überraschend ist der hohe Bleieintrag in den Boden mit den Rezyklaten aus dem natürlich entwässerten Klärschlamm trotz einer weitreichenden Abreicherung dieser Schadstoffe durch die betrachteten Verfahren. Dies legt nahe, dass die untersuchten Klärschlammdeponate stärker schadstoffbelastet sind als dies beim frischen Durchschnittsklärschlamm der Fall ist. Darauf muss geachtet werden, weil mit den daraus gewonnenen Rezyklaten ein relevanter Bleieintrag in den Boden erfolgen würde.

Auch bei der MVA-Schlacke ist die Behandlung mit Ashdec ggf. weniger geeignet, wenn es sich um schadstoffreiche Schlacken handelt. Ob das PASCH-Verfahren sonst in Bezug auf dieses Material besser geeignet ist, hängt auch von der Pufferkapazität der Asche ab, was den Salzsäureverbrauch beeinflusst.

Weniger geeignet erscheinen die Siedlungsabfalldeponate für eine Phosphatrückgewinnung. Die geringen Phosphatkonzentrationen bedingen einen großen Materialdurchsatz, der sich nur stellenweise in einem geringeren spezifischen Betriebsmittelverbrauch wie bspw. des Fällmittels niederschlägt.

Tabelle 8-7: Normierte Werte für die Wirkungskategorien in Einwohnerdurchschnittswerten (EDWs), bezogen auf eine Schonung der Phosphatressourcen in Höhe von 100.000 EDW; dunkelgrün: größte Einsparungen; dunkelrot bis schwarz: größte Lasten

Einheit: EDWs	KSnat Mephrec	KSnat Stuttgart	KSA Pasch	KSA Ashdec	KSms Mephrec	KSke Mephrec	SiA Mephrec	SiA Stuttgart	MVS Pasch	MVS Ashdec
Fossile Ressourcen	229	344	218	174	1.080	528	8.947	16.782	1.596	1.893
Treibhauseffekt	406	139	284	191	1.669	780	11.976	12.265	1.942	2.035
Versauerung	0	707	164	303	198	58	2.612	13.864	1.694	4.056
Eutrophierung, terr.	154	238	89	79	423	239	2.493	4.133	746	1.116
Quecksilber (luftseitig)	13.497	126.024	9.085	4.508	4.835	2.388	-4.026	73.550	47.760	106.135
Cd in Boden	-20.624	-16.646	-18.902	2.540	-19.567	-20.643	-19.799	-19.497	-15.488	575.646
Pb in Boden	55.640	63.557	7.426	297.844	78.578	22.261	369.850	6.342	38.325	13.414.870

8.6 Fazit

Die ökologische Bewertung zeigt, dass eine Behandlung von Klärschlamm und Klärschlammmasche-Deponat sowie mit Einschränkung auch von stabilisiertem Klärschlammdeponat zur Phosphatrückgewinnung aus Ressourcensicht begrüßenswert ist, während gleichzeitig die dadurch generierten Umweltlasten überschaubar sind. Kritisch zu sehen ist ggf. der immer noch hohe Schadstoffgehalt in den Rezyklaten, wenn das Klärschlammdeponat stark belastet ist. Dies trübt das sonst positive Bild deutlich ein. Quecksilberhaltige Klärschlammdeponate sollten außerdem nicht einer Mitverbrennung angedient werden.

Für die phosphatärmere MVA-Schlacke ist eine Phosphatrückgewinnung nur noch für quecksilber- und schadstoffarme Schlacken eingeschränkt empfehlenswert, die mit dem Ashdec-Verfahren zu schadstoffarmen Rezyklaten verarbeitet werden können. Aufgrund des größeren Mengendurchsatzes bei geringen Phosphatkonzentrationen ist der Einsatz von Natrium-Schwefelverbindungen ggf. dann kritisch, wenn diese nicht zumindest teilweise als Abfallprodukt aus der Rauchgasreinigung verfügbar sind. Beim PASCH-Verfahren muss bei phosphatarmen MVA-Schlacken im Verhältnis zur Phosphatausbeute so viel Salzsäure eingesetzt werden, dass die resultierenden Quecksilberemissionen in die Luft aus der Vorkette eine relevante Menge erreichen. Schadstoffreiche MVA-Schlacken können nicht mit dem Ashdec-Verfahren behandelt werden, weil durch die damit produzierten Rezyklate zu viel Schadstoffe in die Böden eingetragen würden.

Noch eingeschränkter empfehlenswert ist die Phosphatrückgewinnung aus phosphatarmem Siedlungsabfalldeponat. Mit dem Stuttgarter Verfahren ist der Chemikalienverbrauch zur Extraktion einer bestimmten Menge Phosphat dann so hoch, dass die Umweltlasten deutlich in Erscheinung treten und nach Normierung auf Einwohnerdurchschnittswerte 10% des Betrags der dadurch eingesparten Phosphatressource in Einwohnerdurchschnittswerten übersteigen. Für das Mephrec-Verfahren muss aufgrund des geringen organischen Substanzgehaltes viel Koks bei hohem Deponatdurchsatz zugesetzt werden, so dass Treibhausgasemissionen resultieren. Da das entstehende Granulat ebenso phosphatarm sein wird, müssen große Mengen davon auf den Acker ausgetragen werden, so dass sich die darin noch verbliebenen Schadstoffe ebenso anreichern.

Der Vergleich der Phosphatrückgewinnungsverfahren beruht auf vielen Abschätzungen, weil die Verfahren nur an frischen Klärschlämmen getestet wurden. Die abgeleiteten Betriebsmittelverbräuche sind dementsprechend mit großen Unsicherheiten behaftet. Die in dieser Studie abgeleiteten Szenarien stellen eine Mischung aus Produkt- und Abfallentsorgungsbeurteilung dar. Mit der Erzeugung des Rezyklats ergeben sich im Falle von Klärschlamm damit verbundene Aufbereitungs- und Entsorgungsschritte, die der Produktgewinnung zugerechnet werden. Im Falle von Siedlungsabfalldeponat hingegen werden weitere Behandlungsschritte sowie der Deponierückbau ausgeblendet, weil der Rückbau einer solchen Deponie nicht zur Phosphatrückgewinnung erfolgt. Die dafür abgeleiteten Allokationsfaktoren verändern sich je nach Betrachtungsweise und ökonomischen Werten der Inhaltsstoffe im Deponat.

9 Stoffstrombasierte ökonomische Bewertung

Im folgenden Kapitel werden die Methoden, Ergebnisse und Erkenntnisse der ökonomischen Bewertung vorgestellt. Das Ziel der ökonomischen Bewertung ist es, die Wirtschaftlichkeit von Deponie- bzw. Altablagerungsrückbau mit anschließender Materialbehandlung zur Phosphatrückgewinnung zu untersuchen. Dabei sollen sowohl Rückbauvorhaben mit dem alleinigen Ziel der Phosphatrückgewinnung als auch Enhanced-Landfill-Mining (ELFM)-Vorhaben (Definition vgl. Krüger et al. (2016)), mit dem Ziel verschiedene Wertstoffe zurückzugewinnen, untersucht werden. Dies soll einerseits Deponiebetreiber und Besitzer von Altablagerungen bei ihrer Entscheidungsfindung hinsichtlich des Umgangs mit ihren phosphathaltigen Lagerstätten unterstützen. Andererseits soll es einen Beitrag für die Entwicklung der Phosphorstrategie politischer Entscheidungsträger leisten.

Hierfür wird die Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus Materialien unterschiedlicher Herkunft mittels alternativer Rückgewinnungsverfahren analysiert und mit der Alternative der Deponienachsorge bzw. der Altablagerungsüberwachung oder der anderweitigen Materialentsorgung verglichen. Folgende Forschungsfragen sind zu beantworten:

- Ist der Deponie-/Altablagerungsrückbau mit anschließender Phosphatrückgewinnung ökonomisch vorteilhaft gegenüber der Deponienachsorge bzw. der Altablagerungsüberwachung?
- Welches Phosphatrückgewinnungsverfahren ist aus wirtschaftlicher Perspektive für welches Material zu bevorzugen?
- Sollte Phosphatrückgewinnung im Rahmen eines ELFM von Siedlungsabfall- und Müllverbrennungsschlackendeponien vorgenommen werden?
- Unter welchen Rahmenbedingungen (Preisentwicklung Phosphat) ist Phosphatrückgewinnung aus Deponien und Altablagerungen ökonomisch vorteilhaft?

Um dieses Ziels zu erreichen, werden im Folgenden zunächst die betrachteten Materialien und Verfahren vorgestellt, zu Szenarien zusammengefasst und deren Systemgrenzen festgelegt. Es folgt ein Überblick über entscheidungsrelevante, ökonomische Größen, die im Rahmen der Bewertung berücksichtigt werden müssen. Diese Größen finden Eingang in ein Bewertungsmodell, dessen Funktion sowie die zugrundeliegende Bewertungsmethodik im Anschluss erläutert werden. Als Methode wird eine stoffstrombasierte ökonomische Bewertung gewählt, die auf einer dynamischen Investitionsrechnung basiert und explizit die In- und Outputs der verschiedenen Szenarien berücksichtigt. Im Anschluss wird das erarbeitete Bewertungsmodell für die verschiedenen Lagerstätten und Materialien angewendet. Hierfür wird umfassend auf die gewählten Daten eingegangen. Zum Schluss werden die Ergebnisse der ökonomischen Bewertung diskutiert und Erkenntnisse abgeleitet.

9.1 Szenarien zur Phosphatrückgewinnung aus verschiedenen Materialien

Als Grundlage für die Bewertung werden zunächst die betrachteten Materialien und Phosphatrückgewinnungsverfahren zu Szenarien zusammengefasst und abgegrenzt.

9.1.1 Materialien und Szenarien

Im Rahmen des vorliegenden Forschungsprojektes wurden sechs verschiedene Materialien untersucht: Klärschlamm, natürlich entwässert (KSnat), Klärschlamm, mineralisch stabilisiert (KSms), Klärschlamm, kalk-eisen stabilisiert (KSke), die leichte Fraktion < 60 mm aus Siedlungsabfalldeponat (SiA), Müllverbrennungsschlacke (MVS) und Klärschlammasche (KSA) (vergleiche Kapitel 3.1). Für die Rückgewinnung des enthaltenen Phosphats aus den genannten Inputstoffen werden vier Verfahren näher betrachtet: Das Stuttgarter Verfahren, Mephrec, Pasch und AshDec (siehe Kapitel 2.3). Pasch und AshDec verarbeiten hauptsäch-

lich Aschen, weswegen sie für die Phosphatrückgewinnung aus Klärschlammasche und Müllverbrennungsschlacke in Frage kommen. Für die übrigen Materialien ist die Phosphatrückgewinnung mittels Stuttgarter- und Mephrec-Verfahren möglich. Tabelle 9-1 veranschaulicht die Kombinationen von Verfahren und Materialien, die für die ökonomische Bewertung untersucht werden. Dabei stellt jede der zehn Kombinationen ein Szenario für die Bewertung dar, wobei immer nur Szenarien mit dem gleichen Inputmaterial miteinander verglichen werden. Beispielsweise wird das Szenario StuttgartV – KSnat mit dem Szenario Mephrec – KSnat verglichen, um so entscheiden zu können, welches Verfahren für die Phosphatrückgewinnung aus Klärschlamm, natürlich entwässert, besser geeignet ist.

Tabelle 9-1: Zuordnung Materialien zu Behandlungsverfahren – 10 Szenarien zur Phosphatrückgewinnung

Materialien	Stuttgarter Verfahren	Mephrec	Pasch	AshDec
KS aus KS-Deponien (KSnat)	X	X		
Siedlungsabfalldeponat (SiA)	X	X		
KS, mineralisch stabilisiert (KSms)		X		
KS, kalk-eisen-stabilisiert (KSke)		X		
KS-Asche			X	X
Müllverbrennungsschlacke (MVS)			X	X

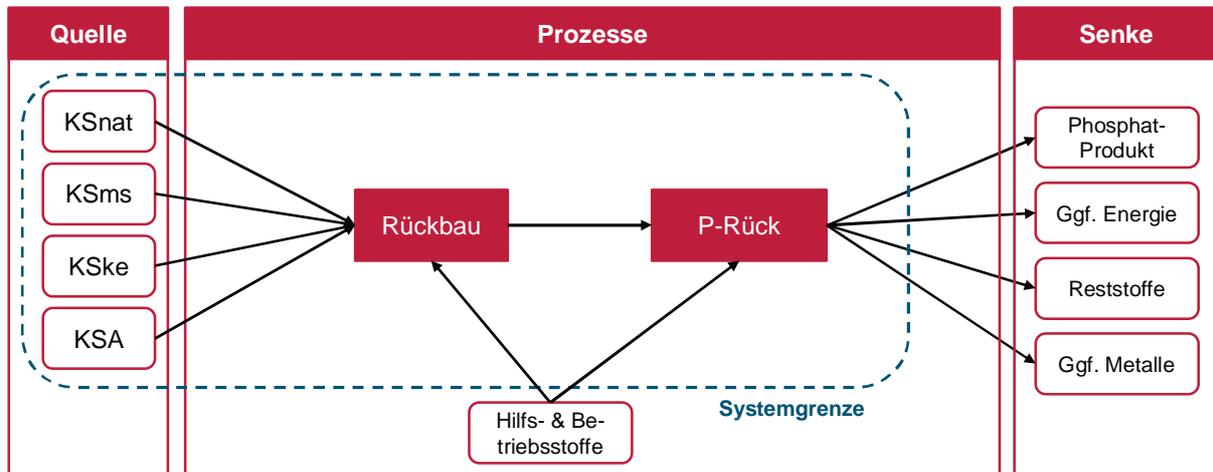
9.1.2 Systemgrenzen der Szenarien

Die Systemgrenze stellt den Untersuchungsrahmen einer Bewertung dar. Alle Prozesse und deren Stoffströme, die innerhalb der Systemgrenze liegen, werden im Rahmen der ökonomischen Bewertung berücksichtigt. Sie haben somit direkten Einfluss auf das Bewertungsergebnis. Überschreitet ein Stoffstrom die Systemgrenze, um außerhalb des Betrachtungsrahmens weiterbehandelt zu werden, wird das Bewertungsergebnis durch den Preis, der für die Abgabe des Stoffstroms bezahlt oder erhalten wird, beeinflusst. Außerhalb liegende Prozesse haben daher lediglich indirekt über den Preis Einfluss auf das Bewertungsergebnis. In Abhängigkeit der Materialherkunft werden für die folgende Bewertung zwei unterschiedlich weit gefasste Systemgrenzen gewählt.

- Die Systemgrenze für die Behandlung der Klärschlammasche und der Klärschlämme (natürlich entwässert, mineralisch und kalk-eisen stabilisiert), ist weit gefasst. Es wird angenommen, dass sich alle genannten Materialien auf Monodeponien bzw. klar abgrenzbaren Deponieabschnitten befinden, sodass jegliche Aktivitäten, die für Rückbau und Behandlung notwendig sind, der Phosphatrückgewinnung anzulasten sind. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass sich die betrachtete Lagerstätte im Besitz des Entscheiders befindet, sodass kein Preis für das Inputmaterial zu zahlen ist bzw. eingenommen werden kann. Somit fallen alle Schritte, von der Quelle bis zum Phosphatprodukt in die Systemgrenze (siehe Abbildung 9-1).
- Die Systemgrenze für die Behandlung von Leichtgut < 60 mm aus Siedlungsabfall sowie von Müllverbrennungsschlacken ist eng gefasst. Dass der Rückbau einer Siedlungsabfall- oder Müllverbrennungsschlackendeponie ausschließlich für die Phosphatrückgewinnung vorgenommen wird, ist sehr unwahrscheinlich. In der Regel ist im Rahmen eines ELFM die Entscheidung zu fällen, ob neben der Rückgewinnung anderer Wertstoffe wie Metall oder Kunststoff auch die Rückgewinnung von Phosphat aus Teilstoffströmen durchgeführt werden soll.

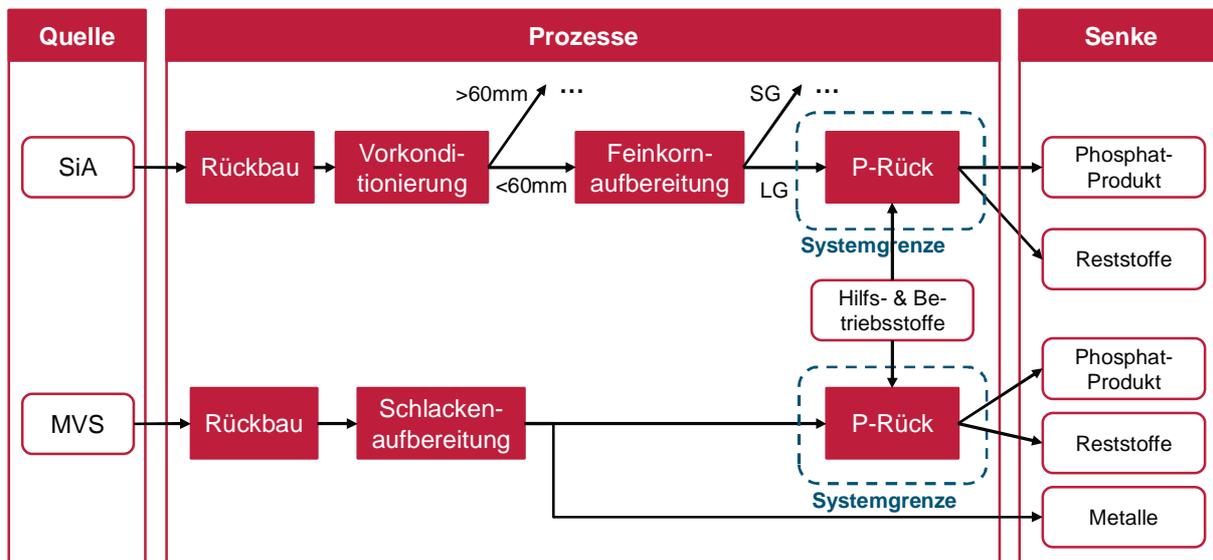
Für das Leichtgut < 60 mm ist zu prüfen, ob es nach der Feinkornaufbereitung als EBS in ein Heizkraftwerk gegeben oder aber zur Phosphatrückgewinnung genutzt werden soll. Für die Müllverbrennungsschlacke erfolgt nach dem Rückbau in der Regel eine Schlackenaufbereitung zur Metallrückgewinnung. Die metallarme Fraktion kann entweder als Straßen- oder

Deponiebaustoff verwertet oder zur Phosphatrückgewinnung genutzt werden. Für beide Materialien verläuft die Systemgrenze lediglich um den Schritt der Phosphatrückgewinnung. Vorgelagerte Rückbau- und Behandlungsprozesse beeinflussen das Ergebnis der hier durchgeführten ökonomischen Bewertung somit nicht. Abbildung 9-2 veranschaulicht den jeweiligen Prozessablauf und die hier relevanten Systemgrenzen.



KSnat: Klärschlamm, natürlich entwässert | KSms: Klärschlamm, mineralisch stabilisiert | KSke: Klärschlamm, kalk-eisen-stabilisiert | KSA: Klärschlammmasche | P-Rück: Phosphatrückgewinnungsverfahren

Abbildung 9-1: Weit gefasste Systemgrenze für Phosphatrückgewinnung aus Klärschlamm und Klärschlammmasche



SiA: Siedlungsabfall | MVS: Müllverbrennungsschlacken | SG: Schwergut | LG: Leichtgut | P-Rück: Phosphatrückgewinnungsverfahren

Abbildung 9-2: Eng gefasste Systemgrenze für Phosphatrückgewinnung aus Siedlungsabfall und Müllverbrennungsschlacken

9.2 Entscheidungsrelevante ökonomische Größen

Zur Ermittlung der Wirtschaftlichkeit der beschriebenen Phosphatrückgewinnungsvorhaben sind viele, ökonomisch relevante Planungsgrößen zu berücksichtigen.

Die nachfolgenden Ausführungen zu den entscheidungsrelevanten ökonomischen Größen lehnen sich teils eng an die Ausführungen in Diener et al. (2015) sowie in Krüger et al. (2016) an.

Da das Recycling von Phosphat als Umweltschutzmaßnahme betrachtet werden kann, bietet sich die Identifikation und Strukturierung relevanter Größen über die VDI-Richtlinie 3800, Teil C (Ermittlung der Aufwendungen für Maßnahmen zum betrieblichen Umweltschutz) an. Die Richtlinie unterscheidet in Investitionen und laufende Aufwendungen, wobei letztere in investitionsabhängige, betriebsabhängige, Folge- und sonstige Aufwendungen unterteilt sind (VDI, 2001). (Walther, 2010) und (Spengler, 1998) differenzieren betriebsabhängige Aufwendungen weiter in prozess- und stoffflussabhängige Größen. Für die Bewertung der Phosphatrückgewinnungsvorhaben sind je nach Szenario auch einmalige Ein- und Auszahlungen zum Ende des Planungshorizontes zu berücksichtigen, weswegen eine Erweiterung um Liquidationsein- und -auszahlungen erfolgt. Eine Übersicht der relevanten Größen ist Tabelle 9-2 zu entnehmen. Die *kursiv* gedruckten Zahlungsgrößen in der Tabelle sind nur für eine Bewertung mit weit gefasster Systemgrenze relevant.

Tabelle 9-2: Entscheidungsrelevante ökonomische Größen

Fixe Größen	Variable Größen
Investitionen / einmalige Auszahlungen <ul style="list-style-type: none"> • Maschinen, Anlagen, Gebäude, Grundstücke, Installation, ... • <i>Rückbauplanung und Vorbereitung (historische Erkundung, Probebohrungen, Genehmigungen, ...)</i> 	Prozessbedingte Auszahlungen <ul style="list-style-type: none"> • Reparatur, Wartung, Instandhaltung (teilweise) • Führungs- und Betriebspersonal • <i>Nachsorge von noch nicht zurückgebauten Deponieabschnitten</i>
Investitionsabhängige Auszahlungen <ul style="list-style-type: none"> • Reparatur, Wartung, Instandhaltung (teilweise) • Versicherung, Steuern • Overhead (Gemeinkostenanteile, z.B. Verwaltung) 	Stoffstrombedingte Ein- und Auszahlungen <ul style="list-style-type: none"> • Verkauf von Produkten (inkl. Energie) • Entsorgung von Reststoffen • Transport und Lagerung von Materialien • Zukauf von Hilfs- und Betriebsstoffen
Liquidationsein- und -auszahlungen <ul style="list-style-type: none"> • <i>Auszahlungen für Rückbau von Anlagen und Infrastruktur zur Stilllegung & Nachsorge</i> • Einzahlungen durch Restwert von Maschinen und Anlagen • <i>Ggf. Einzahlungen durch Verkauf freigewordener Fläche</i> • <i>Ggf. Einzahlungen durch Verkauf neu gewonnenen Deponievolumens (abzüglich Auszahlungen für die Nachsorge der verbleibenden Reststoffe)</i> 	

Die Investitionen eines Phosphatrückgewinnungsvorhabens setzen sich aus Auszahlungen für die Planung und Vorbereitung des gesamten Vorhabens sowie aus Auszahlungen (z. B. für Maschinen und Anlagen) zur Realisierung der Rückbau- und Phosphatrückgewinnungstechnologien zusammen. Für letztere ist zu prüfen, ob eigene Anlagen genutzt, fremde Anlagen gemietet oder in neue Anlagen investiert werden muss. Für eigene Anlagen sind in Abhängigkeit der Investitionssumme regelmäßige Auszahlungen für Reparatur, Wartung und Instandhaltung (Auszahlungen für Maßnahmen, die in regelmäßigen, zeitlichen Abständen vorgenommen werden müssen, unabhängig vom Durchsatz), Versicherung, Steuern und Administration zu tätigen. Diese investitionsabhängigen Zahlungen stellen eine fixe Größe dar, da sie nicht von der durchgesetzten Menge des jeweiligen Prozesses abhängen.

Die Höhe variabler Ein- und Auszahlungen wird von der Stoffstrommenge und -qualität sowie von dem Prozessdurchsatz beeinflusst. Stoffstrombedingte Einzahlungen entstehen durch den Verkauf von Produkten, stoffstrombedingte Auszahlungen durch die Entsorgung von Reststoffen, die Beschaffung von Hilfs-, Betriebsstoffen und Energie sowie durch Materiallagerung und -transport. Die Höhe der Auszahlungen für den Transport bestimmter Fraktionen

hängt neben der Menge auch gleichzeitig von der Transportentfernung zwischen den verschiedenen Anlagen ab. Prozessbedingte Auszahlungen hängen vom Durchsatz des jeweiligen Prozesses ab. Aus strategischer Perspektive zählen dazu Auszahlungen für Reparatur, Wartung und Instandhaltung (der Anteil, der vom Durchsatz abhängt), Personal, sonstige Gemeinkostenanteile sowie – bei weit gefasster Systemgrenze – Nachsorge für noch nicht rückgebaute Deponieabschnitte. Letztgenannte kommen dadurch zustande, dass für die noch nicht zurückgebauten Deponieabschnitte alle Maßnahmen vorgenommen werden müssen, die auch während der Stilllegung und Nachsorge zu tätigen sind (z. B. Sickerwasser-, ggf. Gasfassung und -reinigung). Mit dem Rückbaufortschritt verringert sich die Höhe dieser Auszahlungen, da der Deponiekörper immer kleiner wird.

Bei weit gefasster Systemgrenze kommt es am Ende eines Phosphatrückgewinnungsprojektes zu Liquidationsauszahlungen, da Anlagen und Infrastruktur, die für die Deponienachsorgemaßnahmen erforderlich waren, zurückgebaut werden müssen. Liquidationseinzahlungen können durch den Verkauf von Anlagen oder Maschinen, die noch einen Restwert aufweisen (gilt auch bei eng gefasster Systemgrenze), den Verkauf der frei gewordenen Fläche oder des frei gewordenen Volumens (abhängig vom Szenario) erzielt werden. Der Verkauf der Fläche zur anderweitigen Nutzung ist nur möglich, wenn ein vollständiger Rückbau der Deponie erfolgt und die Fläche keine Altlast darstellt. Werden Restfraktionen auf derselben Deponie wieder eingebaut oder hat nur ein Teilrückbau stattgefunden, besteht die Möglichkeit, das frei gewordene Deponievolumen zur erneuten Deponierung von Abfällen zu vermarkten. In diesem Fall sind Auszahlungen für die zukünftige Nachsorge der auf dem Deponiegelände verbleibenden Abschnitte bzw. der wieder eingelagerten Restfraktion zu berücksichtigen.

Als reguläre Maßnahme nach dem Ende der Deponiebetriebsphase wird bisher die Deponiestilllegung und -nachsorge durchgeführt. Sie ist zwingend erforderlich, sofern kein Deponierückbau oder ELFM der Deponie geplant ist. Mit der Stilllegung und Nachsorge gehen ebenfalls (Ein- und) Auszahlungen einher, die der Deponiebetreiber tragen muss. Diese werden durch einmalige Auszahlungen für die temporäre und die dauerhafte Oberflächenabdichtung und regelmäßige Auszahlungen über den gesamten Nachsorgezeitraum für Sickerwasser- und Deponiegasbehandlung (abhängig vom abgelagerten Material), Wartung und Instandhaltung von deponieinternen Anlagen und Infrastruktur, für Monitoring von Gas, Sickerwasser und Grundwasser und ggf. für Maßnahmen zur Beseitigung akut auftretender Umweltgefährdungen bestimmt. Einen Überblick über monetären Größen, die im Rahmen der Deponiestilllegung und -nachsorge anfallen, geben (Stegmann et al. 2006).

9.3 Vorgehen zur ökonomischen Bewertung

Ein Deponiebetreiber ist verpflichtet, nach Ende der Deponiebetriebsphase die Deponiestilllegung und -nachsorge vorzunehmen. Auch Altablagerungen (bei Gefahrenpotential) bedürfen, wenn auch in geringerem Umfang, der Beobachtung (LWI, 2015). Weiterhin können von beiden Arten von Lagerstätten Umweltgefährdungen ausgehen. Um den hierbei entstehenden Kosten zu entgehen, hat ein Deponiebetreiber bzw. der Besitzer einer Altablagerung die Möglichkeit einen Rückbau der Lagerstätte vorzunehmen. Für beide Alternativen sind hohe Anfangsauszahlungen (z. B. für die Oberflächenabdichtung oder die Anschaffung von Maschinen) zu tätigen, die zu späteren Zeitpunkten mit weiteren Ein- und Auszahlungen einhergehen.¹

Somit handelt es sich für den Entscheider um zwei Investitionsalternativen, deren relative Vorteilhaftigkeit über den Vergleich einer monetären Zielgröße zu bestimmen ist.

¹ Bei der Deponienachsorge kommt es in der Regel nur dann zu Einzahlungen, wenn spezielle Nachnutzungsprogramme installiert wurden (z. B. Photovoltaik-Anlage oder Biogasanlage).

Die Grundidee des gewählten Bewertungsvorgehens bei weit gefasster Systemgrenze ist, den Wert der Investitionsalternative „Rückbau & Phosphatrückgewinnung“ mit dem Wert der Alternative „Deponiestilllegung und -nachsorge“ zu vergleichen (Diener et al. 2015).

Bei eng gefasster Systemgrenze erfolgt der Vergleich der Phosphatrückgewinnung mit der alternativen Verwertungsoption des entsprechenden Inputmaterials. Für das Leichtgut < 60 mm (SiA), welches im Rahmen eines ELFM einer Siedlungsabfalldeponie entsteht, bedeutet dies den Vergleich mit der thermischen Verwertung in einem EBS-Kraftwerk. Für die metallarmen Müllverbrennungsschlacken ist ein Vergleich mit der Verwertung als Deponiebaustoff vorzunehmen.

Aufgrund des unter Umständen sehr langen Planungshorizonts, abhängig von der Lagerstättengröße und der damit einhergehenden hohen Wahrscheinlichkeit für schwankende Preise und Nachfragemengen, wird hierfür auf die dynamischen Methoden der Investitionsrechnung zurückgegriffen. Ein Überblick über die Methoden der Investitionsrechnung geben Krüger et al. (2016), Kapitel 8. Für ausführliche Erläuterungen der dynamischen Methoden der Investitionsrechnung vgl. Götze, (2014) und Becker, (2008). Für eine Diskussion der statischen im Vergleich mit den dynamischen Investitionsrechnungsmethoden vgl. Breuer (2012).

Als Ziel- bzw. Vergleichsgröße wird der Kapitalwert gewählt. Da ein Deponiebetreiber in jedem Fall Deponienachsorge betreiben muss, sofern kein Deponierückbau erfolgt, stellt diese Alternative den maßgeblichen Vergleichswert bei weit gefasster Systemgrenze dar. Bei eng gefasster Systemgrenze gilt entsprechend die alternative Materialentsorgung als Vergleichswert. Somit ist ein Phosphatrückgewinnungsvorhaben dann ökonomisch vorteilhaft, wenn sein Kapitalwert größer ist als der Kapitalwert für die Vergleichsoption. Zu beachten ist, dass voraussichtlich beide Kapitalwerte negativ sind, da höhere Aus- als Einzahlungen auftreten.

Die jeweiligen Kapitalwerte berechnen sich als Summe aller auf den Planungszeitpunkt ($t = 0$) abgezinsten Ein- und Auszahlungen über alle Perioden. Das Bewertungskonzept mit allen zu berücksichtigenden Ein- und Auszahlungen beider Alternativen zeigt Tabelle 9-3, ausführliche Erläuterungen zu den ELFM-Größen finden sich in Kapitel 9.2.

Für die Ermittlung der erforderlichen Größen für die Kapitalwertberechnung der verschiedenen Phosphatrückgewinnungsszenarien sowie (falls erforderlich) der Deponienachsorge wird aufgrund des frühen Planungsstadiums auf die Methoden der Investitions- und Kostenschätzung zurückgegriffen. Für einen Überblick über Investitions- und Kostenschätzungsmethoden siehe auch Geldermann (2014).

Auf Basis von bekannten Maschineninvestitionen über Zuschlagsfaktoren wird das Volumen der Gesamtinvestition berechnet (Faktormethode). Für die Schätzung der Betriebskosten kommen mehrere Methoden zum Einsatz. Die investitionsabhängigen Zahlungen werden über einen Prozentsatz von der Gesamtinvestitionssumme bestimmt. Für die Berechnung der variablen Größen werden die Mengen der Stoff- und Energieströme mit den entsprechenden Preisen bzw. Kostensätzen bewertet. Die Höhe der regelmäßigen Auszahlungen für die Nachsorge noch nicht rückgebauter Deponieabschnitte sowie Auszahlungen, die für den Rückbau von Anlagen und Infrastruktur zur Stilllegung und Nachsorge am Ende des Deponierückbaus anfallen, sollten dem Deponiebetreiber bekannt sein. Für erstgenannte ist zu berücksichtigen, dass kontinuierlich mit dem Rückbaufortschritt die nachzusorgenden Deponieabschnitte kleiner und damit die Auszahlungen geringer werden. Die Höhe der Liquidationseinzahlungen durch Volumen- oder Flächenverkauf (sofern dies für die betrachteten Lagerstätten überhaupt relevant ist) richtet sich nach dem erzielbaren Volumen- bzw. Grundstückpreis. Für die Ermittlung des Kapitalwerts der Deponiestilllegung und -nachsorge kann

der Deponiebetreiber auf die Daten zurückgreifen, die für die Rückstellungsberechnungen vorliegen.

Für alle im Folgenden vorgestellten Ergebnisse ist jedoch zu berücksichtigen, dass Investitions- und Kostenschätzungen mittels Faktormethoden aufgrund des frühen Planungsstadiums mit Unsicherheiten von +/- 30% einhergehen (Peters und Timmerhaus, 1991).

Tabelle 9-3: Bewertungskonzept – Vergleich der Kapitalwerte von Phosphatrückgewinnung zu Stilllegung und Nachsorge

KW Stilllegung & Nachsorge	vs.	KW Phosphatrückgewinnung
<p>Investitionen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Temporäre Oberflächenabdeckung • Dauerhafte Oberflächenabdeckung 		<p>Investitionen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Rückbauplanung & -vorbereitung (Genehmigung, Probebohrung,...) • Maschinen, Anlagen, Gebäude, Grundstück, Installation, ...
<p>Regelmäßige Auszahlungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Sickerwasser- und Deponiegasbehandlung • Wartung und Instandhaltung • Gas-, Sickerwasser- und Grundwassermonitoring • Versicherungen, Verwaltung • Ggf. Maßnahmen zur Beseitigung akut auftretender Umweltgefährdungen 		<p>Regelmäßige Zahlungen:</p> <p>Investitionsabhängige Zahlungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Reparatur, Wartung, Instandhaltung (anteilig) • Versicherungen, Steuern, Administration <p>Stoffstrombedingte Zahlungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Verkauf der Produkte, Entsorgung der Reststoffe • Beschaffung von Hilfs- und Betriebsstoffen und Energie • Transport und Lagerung der Materialien <p>Prozessbedingte Zahlungen</p> <ul style="list-style-type: none"> • Nachsorge für noch nicht rückgebaute Deponieabschnitte • Reparatur, Wartung, Instandhaltung (anteilig) • Personal, Overhead (z. B. Verwaltung)
<p>Liquidationszahlungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Rückbau Anlagen & Infrastruktur 		<p>Liquidationszahlungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Rückbau von Anlagen und Infrastruktur zur Stilllegung & Nachsorge • Restwert von Maschinen und Anlagen • Ggf. Verkauf der Fläche oder des gewonnenen Deponievolumens

KW: Kapitalwert

Die Umsetzung des geschilderten Vorgehens zum Kapitalwertvergleich erfolgt mit Hilfe eines Excel-Tools, welches auf dem im Rahmen des Forschungsprojektes TönsLM entwickelten Tool aufbaut und eine Weiterentwicklung darstellt. Über eine Eingabemaske können projektspezifische Daten ins Excel-Tool eingetragen sowie eine manuelle Variation von Einflussgrößen vorgenommen werden. Weitere Arbeitsblätter ermöglichen die projektspezifische Ermittlung der einzelnen Ein- und Auszahlungen für die in Kapitel 9.2 vorgestellten Zahlungskategorien. Auf Basis der eingegebenen Daten erfolgt die automatisierte Berechnung der Kapitalwerte für die zehn Szenarien und die jeweiligen alternativen Vergleichsoptionen. Mit Hilfe des Excel-Tools können Break-Even-Analyse durchgeführt werden, um z.B. den Einfluss der Phosphorpreissteigerung zu analysieren. Im Gegensatz zu regulären Break-Even-Analysen wird im Excel-Tool ein relativer Vergleich vorgenommen, über den ermittelt werden kann, wie sich eine Einflussgröße verändern muss, damit die Phosphatrückgewinnung ökonomisch vorteilhaft ist. In den folgenden Abschnitten erfolgt eine Veranschaulichung des Bewertungsvorgehens für die verschiedenen Phosphatrückgewinnungsszenarien für die ausgewählten Materialien.

Parameter	Wert
Allgemeine Einstellungen	
Kalkulationszinssatz	6%
Bezugsjahr für Preise, Investitionen & Gehälter	2015
Restwert Maschinen und Anlagen bei Liquidation [%]	10%
Betriebsweise der Anlagen	3-Schicht intensiv
Charakteristika Deponie und -nachsorge	
Deponievolumen [m ³]	250.000
Deponiegrundfläche [m ²]	25.000
Oberfläche des noch nicht temporär abgedeckten Deponieabschnitts [m ²]	5.000
Deponiehöhe [m]	10
Dichte des deponierten Siedlungsabfalls [t/m ³]	0,83
Deponiemasse [t]	300.000
Nachsorgekostenszenario	Durchschnittlich
Zeitpunkt Ende Deponiebetriebsphase = Start Stilllegung	2016
Dauer Deponiestilllegungsphase [a]	10
Nachsorgedauer [a]	30
Art der Sickerwasserbehandlung	Sickerwasserbehandlung vor Ort
Art der Deponiegasbehandlung	aktive Gasfassung und Biofiltereinsatz
Phosphatrückgewinnungsszenario - Einstellungen	
Phosphatrückgewinnungsszenario	Mephrec - Ksnat
Beginn des P-Rückgewinnungsprozesses	2016
Rückbau-Kapazität [t/a]	60.000
Rückbaudauer [a]	5
Fertigstellung des Rückbaus	2021
Preisszenario	Realistische Preise
Preissteigerungsrate für Anlagen, Personal, etc. [%/a]:	2%
Standard-Preissteigerungsrate für Rohstoffe [%/a]	2%
Preis-Einstellungen	
Wert Deponievolumen [€/m ³]	0
Wert rückgewonnene Fläche [€/m ²]	0,00
Basispreis P [€/kg]	2,293
Was soll nach dem Rückbau geschehen?	Fläche verkaufen
Kapitalwert	
P-Rückgewinnung	-17.774.305
Deponienachsorge / Materialverwertung bzw. -entsorgung	-5.432.951
Differenz KW P-Rück - KW Deponienachsorge / Materialverwertung	-12.341.354

Abbildung 9-3: Eingabemaske des Excel-Tools zur Bewertung von Phosphatrückgewinnungsverfahren

9.4 Datengrundlage der ökonomischen Bewertung

9.4.1 Rückbau- bzw. Behandlungsmenge

Die Menge, die für ein Phosphatrückgewinnungsvorhaben zurückgebaut, bzw. behandelt werden muss, beeinflusst maßgeblich den Kapitalwert und damit das Bewertungsergebnis. Aufgrund der unterschiedlichen Charakteristika der Materiallagerstätten, variiert die rückzubauen bzw. zu behandelnde Menge mit dem Material.

Der natürlich entwässerte Klärschlamm (KSnat) stammt im vorliegenden Fall von dem Schlammplatz Galp. In diesem wurden ca. 130.000 m³ Klärschlamm verfüllt. Der Schlammplatz Galp wird seit 2010 aufgrund firmeninterner Risikobewertung geräumt (Ruhrverband, 2015). Würde eine Bewertung spezifisch für die Phosphatrückgewinnung aus diesem Schlammplatz vorgenommen werden, könnte eine enge Systemgrenze gewählt werden, da der Rückbau so oder so erfolgt und demnach nicht in die Bewertung einbezogen werden müsste. Um jedoch allgemeingültige Aussagen für dieses Material treffen zu können, wird eine durchschnittliche Lagerstätte betrachtet. Mögliche Lagerstätten für KSnat sind neben Schlammplätzen auch Klärschlammkassetten in Siedlungsabfalldeponien. Nach Bilitewski et al. (1991) war eine Einlagerung von maximal 10% – 15% Klärschlamm zulässig, um die Standfestigkeit der Deponie sicherzustellen. Für eine durchschnittliche Deponie mit einem verfüllten Volumen von ca. 3 Mio. m³ würde dies eine maximale Klärschlammmenge von 300.000 bis 450.000 m³ bedeuten. Schlammplätze hingegen enthalten selten mehr als 150.000 m³. Somit wird eine durchschnittliche KSnat-Menge pro Lagerstätte von 250.000 m³

angenommen. Bei einem TS-Gehalt von 27% und einem Glühverlust von 44% weist KSnat eine Dichte von ca. 1,2 Mg/m³ auf (Pondus, 2015). Somit sind durchschnittlich 300.000 Mg zurückzubauen.

Bei den stabilisierten Klärschlämmen (KSke, KSms) handelt es sich um Sondermaterialien. Voraussichtlich gibt es keine weiteren Deponien in Deutschland, auf denen das gleiche Material abgelagert wurde. Vor diesem Hintergrund wird als Rückbaumenge die auf der Deponie Raffelberg abgelagerte Menge gewählt. Insgesamt ist die Deponie Raffelberg mit 745.000 m³ verfüllt (Ruhrverband, 2015). Wie in Kapitel 3.1.2 Anhand Abbildung 3-4 erkennbar ist, macht der kalk-eisen-stabilisierte Klärschlamm ca. 1/12 und der mineralisch stabilisierte Klärschlamm ca. 3/4 der Deponie aus. Somit wird angenommen, dass ca. 62.000 m³ kalk-eisen-stabilisierter und ca. 559.000 m³ mineralisch stabilisierter Klärschlamm zurückgebaut werden müssen. Für kalk-eisen-stabilisierten Klärschlamm entspricht dies bei einer Dichte von 1,4 Mg/m³ (49% TS, 22% Glühverlust) ca. 86.800 Mg, für mineralisch stabilisierten Klärschlamm bei einer Dichte von 1,7 Mg/m³ (68% TS, 12% Glühverlust) ca. 950.000 Mg (Pondus, 2015). Für den Rückbau der stabilisierten Klärschlämme wird ein ähnlicher Aufwand wie für Siedlungsabfall angenommen.

Für die zu betrachtende Menge Leichtgut aus Siedlungsabfall wird auf Daten aus dem Forschungsprojektes TönsLM zurückgegriffen. Das dort untersuchte Material der Deponie „Pohlsche Heide“ des Entsorgungszentrums des Kreises Minden-Lübbecke enthält ca. 20% Leichtgut < 60 mm. Bei einem vollständigen Rückbau der Deponie (2.500.000 Mg Deponat), fallen ca. 500.000 Mg FS Leichtgut an, die zur Phosphatrückgewinnung behandelt werden können. Es wird davon ausgegangen, dass die Deponie Pohlsche Heide einer durchschnittlichen Deponie in Deutschland entspricht, weswegen die zuvor ermittelte Menge als Gesamtbehandlungsmenge angesetzt wird.

Die Menge der metallarmen Müllverbrennungsschlacke wird anhand der Monodeponie in Offenbach ermittelt. Dort sind ca. 1.100.000 Mg abgelagert worden (siehe auch Kapitel 3.1.4). Untersuchungen im Rahmen des Forschungsprojektes TönsLM haben ergeben, dass im Falle eines Rückbaus der Deponie mit angeschlossener Schlackenaufbereitung ca. 5% Metall rückgewonnen werden könnten. Somit bliebe eine metallarme, mineralische Fraktion von ca. 95% zur Entsorgung bzw. zur Phosphatrückgewinnung übrig. Da Monoschlackendeponien eine Ausnahme in Deutschland darstellen, wird der Rückbau der Schlackendeponie Offenbach angenommen. Somit wird eine Gesamtbehandlungsmenge in Höhe von 1.045.000 Mg angenommen. Der Trockensubstanzgehalt von Schlacken und Aschen wird für die Bewertung vereinfachend mit 100% angenommen, sodass für dieses Material nicht zwischen Mengenangaben in TS und FS unterschieden werden muss.

Klärschlammasschemonodeponien stellen zurzeit noch eine Ausnahme in Deutschland dar. Dies kann sich in Zukunft ändern, falls aufgrund der veränderten Klärschlammverordnung verstärkt Monoverbrennung und -deponierung gefordert wird. Die im Rahmen dieses Forschungsprojektes untersuchte Klärschlammasche stammt ebenfalls aus der Deponie Raffelberg. Sie ist in einem klar erkennbaren Abschnitt separat abgelagert und macht ca. 1/6 der gesamten abgelagerten Menge der Deponie aus. Für die Bewertung wird die dort abgelagerte Menge als Rückbaumenge angenommen. 125.000 m³ KS-Asche entsprechen bei einer angenommenen Dichte von 2 Mg/m³ 250.000 Mg.

Für die unterschiedlichen Materialien sind Annahmen für die Gesamtrückbau- bzw. -behandlungsmenge vorgestellt worden. Als jährliche Rückbaumenge werden in der Regel 60.000 Mg/a gewählt. Lediglich für sehr kleine Lagerplätze wird die Rückbaumenge auf 40.000 Mg/a heruntersetzt, damit die Dauer des Vorhabens mindestens zwei Jahre beträgt. Für Müllverbrennungsschlacken wird eine jährliche Rückbaumenge von 70.000 Mg/a gewählt, damit die Dauer des Vorhabens 16 Jahre nicht überschreitet. Diese Dauer wird als

realistische Dauer für den Betrieb solcher Behandlungsanlagen eingeschätzt. Für die Bewertung wird davon ausgegangen, dass die Materialmengen in Form von Monodeponien (Ausnahme: Siedlungsabfall) vorliegen, die (unter anderem) für die Phosphatrückgewinnung zurückgebaut werden müssen. Das Phosphatrückgewinnungsvorhaben endet, wenn die Gesamtmenge behandelt und die Deponie entsprechend rückgebaut wurde. Einen Überblick über die jährlichen und gesamten Rückbau- bzw. Behandlungsmengen für die zu untersuchten Materialien liefert Tabelle 9-4.

Tabelle 9-4: Rückbau- bzw. Behandlungsmengen für die verschiedenen Materialien

Material	Jährliche Rückbau-/ Behandlungsmenge	Gesamt Rückbau- bzw. Behandlungsmenge		Dauer des Vorhabens
KSnat	60.000 Mg FS / a	300.000 Mg FS	80.050 Mg TS	5 a
KSms	60.000 Mg FS / a	950.000 Mg FS	645.000 Mg TS	16 a
KSke	40.000 Mg FS / a	86.800 Mg FS	42.800 Mg TS	2,1 a
SiA	60.000 Mg FS / a	500.000 Mg FS	366.000 Mg TS	8,3 a
KSA	40.000 Mg TS / a	250.000 Mg FS	250.000 Mg TS	6,3 a
MVS	70.000 Mg TS / a	1.045.000 Mg FS	1.045.000 Mg TS	15 a

9.4.2 Investitionen und investitionsabhängige Zahlungen

Die Investitionen und investitionsabhängigen Zahlungen werden zunächst nicht von den verschiedenen Szenarien beeinflusst, sondern sind vom Phosphatrückgewinnungsverfahren und der jährlichen Behandlungsmenge abhängig. Für die Ermittlung der Investitionen der vier verschiedenen Verfahren wird auf Investitionsschätzungen aus anderen Forschungsvorhaben bzw. Machbarkeitsstudien der Anlagenbetreiber zurückgegriffen. Tabelle 9-5 zeigt die zugrunde gelegten Investitionen der Anlagen bei den angegebenen Kapazitäten.

Tabelle 9-5: Investitionsvolumen der Phosphatrückgewinnungsverfahren

Prozess	Kapazität je Anlage	Investitionen je Anlage	Quelle
Rückbau	28,00 Mg FS/h	760.000 €	(TönsLM, 2015)
Mephrec	2,50 Mg TS/h	21.325.000 €	(Schwarzmann und Hagspiel, 2015)
StuttgartV	1,10 Mg TS/h	4.000.000 €	(iat, 2014)
AshDec	1,73 Mg TS/h	12.000.000 €	(Herrmann, 2014; BMLFUW, 2014)
Pasch	3,75 Mg TS/h	4.755.000 €	(Pinnekamp, 2011)

Es wird davon ausgegangen, dass die Phosphatrückgewinnungsanlagen im Dreischichtbetrieb mit 8.000 Betriebsstunden im Jahr (24 Std. pro Tag, 7 Tage pro Woche abzüglich 4 Wochen pro Jahr für Wartung und Instandhaltung) betrieben werden. Der hierbei erreichte Durchsatz reicht in der Regel nicht aus, die erforderlichen jährlichen Behandlungsmengen (siehe Tabelle 9-4) zu erzielen, weswegen das Excel-Tool eine entsprechende Hochskalierung unter Berücksichtigung von Größendegressionseffekten ermöglicht. Der Rückbau selbst erfolgt im 1,5-Schichtbetrieb, um bei Tageslicht arbeiten zu können, was mit 3.000 Betriebsstunden im Jahr (12 Stunden pro Tag, 250 Betriebstage pro Jahr) einhergeht.

Die investitionsabhängigen Zahlungen werden über Prozentsätze in Anhängigkeit der Investition bestimmt. Für Reparatur, Wartung und Instandhaltung werden beispielsweise 8% der Investition pro Jahr für mobile Arbeitsmaschinen (TönsLM, 2015), 1% für Bautechnik, 4% für Maschinentechnik und 2% für Elektrotechnik angenommen (Pinnekamp, 2011).

Tabelle 9-6: Ermittlung der investitionsabhängigen Zahlungen über Zuschlagssätze

Auszahlungen für:	Zuschlagssatz	Quelle
Reparatur, Wartung, Instandhaltung		
Bautechnik	1%/a	(Pinnekamp, 2011)
Elektrotechnik	2%/a	(Pinnekamp, 2011)
Maschinenteknik	4%/a	(Pinnekamp, 2011)
Mobile Arbeitsmaschinen	8%/a	(TÖNSLM, 2015)

9.4.3 Energie-, Stoffstrom- und Prozessbedingte Ein- und Auszahlungen

Energie- und Stoffstrombedingte Zahlungen

Die Auszahlungen für die Beschaffung von Hilfs- und Betriebsstoffen und die Entsorgung von Reststoffen sowie die Einzahlungen durch den Verkauf von Produkten werden über die jeweiligen Mengen und Preise der Energie- und Stoffströme ermittelt. Die spezifischen Mengen der verschiedenen Stoff- und Energieströme für die verschiedenen Szenarien werden aus dem Stoffstrommodell der ökologischen Bewertung (siehe auch Kapitel 8.3 und 8.4) übernommen und mit Hilfe des Excel-Tools an die beschriebenen Annahmen für die ökonomische Bewertung angepasst.

Es ist zu beachten, dass für die vorliegende Bewertung, aufgrund der Materialherkunft, andere Rahmenbedingungen vorliegen, als für die hier zitierten Studien, die sich mit der Phosphatrückgewinnung aus „frischen“ Materialien beschäftigen. So ist für die hier vorliegende Bewertung beispielsweise beim Stuttgarter Verfahren die Entsorgung des Klärschlamm-Reststoffes oder beim Pasch-Verfahren die Entsorgung der ausgelaugten Restasche zu berücksichtigen. Iat (2014) bzw. Pinnekamp (2010) hingegen verrechnen die Auszahlungen für die Entsorgung mit Einnahmen durch die Annahme des Inputmaterials.

Einzahlungen durch den Verkauf des Phosphatproduktes werden nicht über konkrete Produktpreise (z. B. für MAP) berechnet, sondern über den P-Gehalt des Produktes. Es wird angenommen, dass die rückgewonnenen Phosphatdünger der verschiedenen Szenarien eine ähnliche Verfügbarkeit für Pflanzen aufweisen. Somit wird für alle Szenarien eine Tonne Phosphor-Gehalt im Produkt mit 2.294 € bewertet. Dieser Wert basiert auf der Angabe von Scheidig et al. (2010), die eine Tonne P_2O_5 -Gehalt im Produkt mit 1.000 € bewerten. Die Umrechnung erfolgt über den Phosphorgehalt von P_2O_5 : Eine Tonne P_2O_5 enthalten ca. 0,436 Mg Phosphor. Ebenfalls denkbar ist die Ermittlung des Preises zur Bewertung des P-Gehalts auf Basis des aktuellen Triple Superphosphatpreises. Letzterer beträgt im Mittel der letzten acht Monate 342,30 €/Mg (Mittelwert April – Oktober 2015, vgl. IndexMundi (2015)). Hochgerechnet auf den Preis für P_2O_5 ergibt dies 744,13 €/Mg (1 Mg Triple Superphosphat enthalten 0,46 Mg P_2O_5). Dies führt zu einem Preis von 1.706,72 € pro Tonne enthaltenem Phosphor. Steinmetz et al. (2014) geben als Weltmarktpreis für elementares Phosphor 1.000 bis 4.000 €/Mg an. Es wird deutlich, dass die Wahl des Preises für Phosphor nicht eindeutig ist. Um einen sinnvollen Mittelwert anzunehmen, werden phosphathaltige Produkte im Folgenden mit 2.294 € pro Mg Phosphor-Gehalt bewertet.

Die Kostenermittlung für die Entsorgung von Klärschlamm erfolgt auf Basis des KS-Verbrennungssplitt des ifeu (siehe Kapitel 8.1.1, Tabelle 8-2) sowie die Aufwendungen für die verschiedenen Entsorgungsoptionen (siehe Tabelle 9-7 und BMLFUW, 2014). Im Mittel ist für die Entsorgung von Klärschlamm somit ein spezifischer Aufwand von 330 €/Mg TS anzusetzen.

Tabelle 9-7: Kostenaufwand für die Entsorgung von Klärschlamm in Abhängigkeit von der Entsorgungsoption

Entsorgungsweg Klärschlamm	[€/ Mg TS]
MVA	59,5
Monoverbrennung	400
Zementwerk	290
Kohlekraftwerk	290

Die Preise der Verschiedenen Energie- und Stoffströme können den folgenden zwei Tabellen entnommen werden. Negative Vorzeichen kennzeichnen aus gesellschaftlicher Perspektive unerwünschte In-/Outputs (Dyckhoff und Spengler, 2010). Für die Abgabe unerwünschter Outputs muss der Betreiber des P-Rück-Vorhabens Geld zahlen. Nimmt er hingegen unerwünschte Inputs an, erhält er Geld (z. B. Annahme von KS zur Entsorgung).

Tabelle 9-8: Kostenannahmen für Verbrauchsmaterialien

Inputs	Einheit	Preis pro Einheit	Quelle
Wasser	€/m ³	0,50	(Pinnekamp, 2011;
Elektrizität	€/MJ	0,04	Mittelwert: (iat, 2014: 0,05 €/MJ; BMLFUW, 2014: 0,1 €/kWh)
Wärmeenergie, extern zugeführt	€/MJ	0,014	(ifeu, 2015)
Diesel	€/kg	1,35	(Statista, 2015; BDB ^e , 2015)
Erdgas	€/kg	0,002	(OnVista, 2015)
Kohle	€/kg	0,05	(finanzen.net, 2015)
Na-S-Verbindung	€/kg	0,34	(BMLFUW, 2014)
Sorbens Ca(OH) ₂	€/kg	0,12	(Pinnekamp, 2011; BMLFUW, 2014)
Salzsäure 30%	€/kg	0,08	(Pinnekamp, 2011)
Ammoniak 25%	€/kg	0,14	(Pinnekamp, 2011)
Ammoniumhydrogencarbonat	€/kg	0,15	(Pinnekamp, 2011)
Eisen(III)Chloridlösung	€/kg	0,15	(Pinnekamp, 2011)
CaO	€/kg	0,095	(Pinnekamp, 2011)
Schwefelsäure 78%ig	€/kg	0,12	(iat, 2014)
Zitronensäure 50%ig	€/kg	0,63	(iat, 2014)
Natronlauge 20%ig	€/kg	0,12	(iat, 2014)
Magnesiumoxid 92%ig	€/kg	0,35	(BMLFUW, 2014)
Sauerstoff	€/kg	0,08	(ifeu, 2015)
Koks	€/kg	0,45	(ifeu, 2015)
Polymer	€/kg	3,00	(TÖNSLM, 2015)

Tabelle 9-9: Kostenannahmen für die Entsorgung von Output-Strömen

Outputs	Einheit	Preis pro Einheit	Quelle
Metalllegierung	€/kg	0,10	(Scheidig et al. 2011)
Energie, elektrisch	€/MJ	0,03	(Scheidig et al. 2010)
Klärschlamm zur Entsorgung	€/kg	-0,330	siehe Erläuterung Kapitel 9.4.3
Abfall, fest	€/kg	-0,06	Durchschnittliche Entsorgungskosten in MVA (Alwast, 2015)
Laugungsrückstand Restasche	€/kg	-0,01	Annahme: wie Verwertung von Müllverbrennungsschlacken (Alwast und Riemann, 2010)
Sonderabfall, fest	€/kg	-0,50	Entspricht Entsorgung Fällschlamm (Pinnekamp, 2010)
Sonderabfall, flüssig	€/kg	-1,00	Durchschnittswert Säuren, Laugen, Düngemittel, Lösemittel (aha, 2015)
Abwasser	€/m ³	-1,98	(IHK, 2003)
P im Produkt	€/kg	2,29	siehe Erläuterung Kapitel 9.4.3

Ebenfalls zu den stoffstrombedingten Zahlungen zählen Auszahlungen für Transport und Lagerung. Als Transportkostensatz werden 0,14 €/Mg*km angenommen (BMLFUW, 2014). Es wird davon ausgegangen, dass die entsprechenden Anlagen zur Phosphatrückgewinnung möglichst nah bzw. auf dem Standort von Kläranlagen bzw. Klärschlammverbrennungsanlagen gebaut werden, die sich wiederum in der Nähe der Lagerstätten befinden. Somit wird als Transportentfernung eine durchschnittliche Distanz von 30 km angenommen.

Prozessbedingte Auszahlungen

Zu den Prozessbedingten Auszahlungen gehören Auszahlungen für Personal, die laufende Nachsorge und ggf. vom Durchsatz abhängige Zahlungen für Reparatur, Wartung und Instandhaltung. Sie werden über Multiplikation der Durchsätze mit den entsprechenden Kostensätzen berechnet.

Die Personalanzahl pro Schicht entstammt den oben aufgeführten Studien. Bei 1.680 Stunden pro Mitarbeiter und Jahr (250 Arbeitstage pro Jahr – 30 Urlaubstage – 10 Krankheitstage = 210 tatsächliche Arbeitstage mal 8 Stunden) kann mit Hilfe des Excel-Tools die Anzahl an benötigtem Personal für die Anlagen bei bestimmtem Durchsatz bestimmt werden.

Für das Stuttgarter Verfahren wurde im Rahmen der Machbarkeitsstudie durch die iat GmbH (iat, 2014) angenommen, dass die Anlage in einem größeren Verbund, z. B. in eine Kläranlage oder Klärschlammverbrennungsanlage integriert, betrieben wird, sodass kein zusätzliches Personal für Administration bzw. Führung notwendig wird. Der räumlichen Nähe zu weiteren Klärschlammbehandlungsanlagen spricht nichts entgegen. Um jedoch einen Betrieb für rückgewonnene Stoffströme unabhängig von benachbarten Anlagen zu ermöglichen, wird für das Stuttgarter Verfahren ein zusätzlicher Zuschlagssatz für Führungspersonal in Höhe von 15% auf die Betriebspersonalzahlungen aufgeschlagen (Peters et al. 2002).

Aufgrund der strategischen Sichtweise und der Übernahme der groben Investitions- und Kostenschätzungen für die verschiedenen Anlagen aus der Literatur, entfällt der durchsatzabhängige Anteil an Zahlungen für Reparatur, Wartung und Instandhaltung, da entsprechendes in den Studien nicht genannt wird.

Die Nachsorge während des Rückbaus betrifft nur die Szenarien mit weit gefasster Systemgrenze. Für diese wird auf die durchschnittlichen Kostensätze von Stegmann et al. (2006) zur Nachsorge von Siedlungsabfalldeponien zurückgegriffen.

9.4.4 Liquidationsein- und auszahlungen

Am Ende eines Phosphatrückgewinnungsvorhabens können Anlagen verkauft werden. Entspricht das Vorhabensende auch gleichzeitig dem Ende der Anlagennutzungsdauer (für alle Szenarien werden 15 Jahren angenommen), wird eine Liquidationseinzahlung (Schrottwert) in Höhe von 10% der Gesamtinvestition angenommen. Endet das Vorhaben eher, so kann die Anlage zur Weiternutzung verkauft werden. Die Liquidationseinzahlungen sind entsprechend höher. Im Excel-Tool wird ein linearer Zusammenhang zwischen Kaufpreis, Nutzungsdauer und Restwert angenommen.

Liquidationseinzahlungen aufgrund von Volumen- oder Flächenrückgewinnung werden als unrealistisch eingeschätzt. Es wird angenommen, dass für alle Szenarien das Material vollständig abgetragen und auf andere Deponien verbracht bzw. verwertet wird. Insbesondere für Klärschlämme ist eine unbehandelte Wiederablagerung nicht gestattet, weswegen Klärschlammdeponien nach Rückbau ihren Zweck verlieren. Eine Weiternutzung der Fläche als Deponie wird daher nicht vermutet. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass die Fläche nicht den Anforderungen für neue Bauvorhaben genügt, weswegen auch keine Einzahlungen für das Grundstück zu erwarten sind. Sollte in Einzelfällen mit einem hohen Grundstückswert

gerechnet werden, können die Einzahlungen durch den Flächenverkauf in die Bewertung mit aufgenommen werden. Hierzu wird in Kapitel 7.5 eine Break-Even-Analyse vorgenommen.

9.4.5 Ein- und Auszahlungen für das Vergleichsszenario

Das Vergleichsszenario ist Abhängig von der Systemgrenze. Bei weit gefasster Systemgrenze erfolgt der Vergleich mit der Deponiestillegung und -nachsorge. Für KSnat wird die Nachsorge einer Siedlungsabfalldeponie zugrunde gelegt, zur Berechnung wird auf die Kostensätze von Stegmann et al. (2006) zurückgegriffen. Für die stabilisierten Klärschlämme sowie für die Klärschlammaschendeponien ist mit geringeren Nachsorgekosten zu rechnen, da ihr Nachsorgeaufwand teils deutlich geringer ausfällt (ifeu, 2015). Deponiegas kann in der Regel, sowohl für stabilisierte Klärschlamm- als auch bei Klärschlammaschendeponien, vernachlässigt werden, da der Organikgehalt entweder durch die vorherige Faulung oder die Verbrennung Großteiles eliminiert wurde. Die geringeren Kostensätze werden auf Basis der Datengrundlage von Stegmann et al. (2006) abgeschätzt (LWI, 2015). Tabelle 9-10 fasst die Vergleichsgröße „Kapitalwert der Deponiestillegung und -nachsorge“ der verschiedenen Lagerstätten zusammen.

Tabelle 9-10: Kapitalwert der Deponiestillegung und -nachsorge in Abhängigkeit der Lagerstätte

Material	Deponievolumen	Kapitalwert Deponienachsorge
KSnat	250.000 m ³	-5.516.600 €
KSms	559.000 m ³	-5.395.800 €
KSke	62.000 m ³	-598.450 €
KSA	125.000 m ³	-1.206.600 €

Bei eng gefasster Systemgrenze erfolgt der Vergleich der Phosphatrückgewinnung mit den sonst für das Material üblichen Verwertungskosten. Für die thermische Verwertung des Leichtguts < 60 mm aus Siedlungsabfall wird der durchschnittliche Preis zur Behandlung in deutschen EBS-Kraftwerken angenommen (-47,50 €/Mg; Alwast, 2015) und wegen erhöhter Chlorwerte mit einem Aufschlag versehen (TÖNSLM, 2015), sodass im Mittel 66 €/Mg bezahlt werden müssen. Für die Verwertung von Müllverbrennungsschlacken (in der Regel als Deponiebaustoff) sind 10 €/Mg zu zahlen (Alwast und Riemann, 2010).

9.5 Ergebnisse der ökonomischen Bewertung

Auf Basis der vorgestellten Daten, Annahmen und Rahmenbedingungen sind als Ergebnis der ökonomischen Bewertung die Kapitalwerte für die zehn Szenarien sowie für die Vergleichsoptionen ermittelt worden. Die Ergebnisse können den folgenden sechs Abbildungen entnommen werden. Für jedes der sechs Inputmaterialien werden die möglichen Optionen in einer separaten Abbildung dargestellt.

Der Aufbau der Abbildungen wird im Folgenden beispielhaft ausführlich für Abbildung 9-4 erklärt. Der orange „Gesamt“-Balken stellt den Kapitalwert der jeweiligen Option dar. Es ist zu erkennen, dass für alle drei Optionen (1. Phosphatrückgewinnung mittels Mephrec, 2. Phosphatrückgewinnung mittels Stuttgarter Verfahren, 3. Deponie belassen und nachsorgen) der Kapitalwert negativ ist. Der Kapitalwert der Deponienachsorge ist (absolut) am größten (am besten), der Kapitalwert für die Phosphatrückgewinnung mit dem Stuttgarter Verfahren ist am kleinsten. Somit ist zu erkennen, dass für KSnat für eine durchschnittliche Klärschlamm-Lagerstätte (Schlammplätze und Klärschlammkassetten in Siedlungsabfalldeponien) die Option der Deponienachsorge ökonomisch vorteilhaft ist. Falls trotzdem eine Phosphatrückgewinnung erfolgen soll, wäre das Mephrec-Verfahren aus ökonomischer Sicht dem Stuttgarter Verfahren vorzuziehen. Der jeweils linke Balken der Phosphatrückgewinnungsoptionen

tionen schlüsselt den Kapitalwert in die verschiedenen Zahlungsgrößen auf. Einzahlungen haben einen positiven Kapitalwert, Auszahlungen einen negativen. Es ist zu erkennen, dass beim Mephrec-Verfahren deutlich größere Einzahlungen für Produkte (Dünger, Energie, Metalle) erzielt werden als beim Stuttgarter Verfahren (lila-Balken). Die gewichtigste Größe beim Mephrec-Verfahren stellen die Investitionen dar, beim Stuttgarter Verfahren die Auszahlungen zur Entsorgung von Reststoffen. Auszahlungen für Hilfs- und Betriebsstoffe haben bei beiden Verfahren einen recht großen Stellenwert. Es fällt auf, dass die Liquidationen im Vergleich zu den Investitionen für diesen Szenarienvergleich recht hoch sind. Dies ist damit zu begründen, dass die Dauer des Vorhabens deutlich kürzer als die reguläre Nutzungsdauer der Anlagen ist. Die Auszahlungen für Transport haben nur geringe Bedeutung.

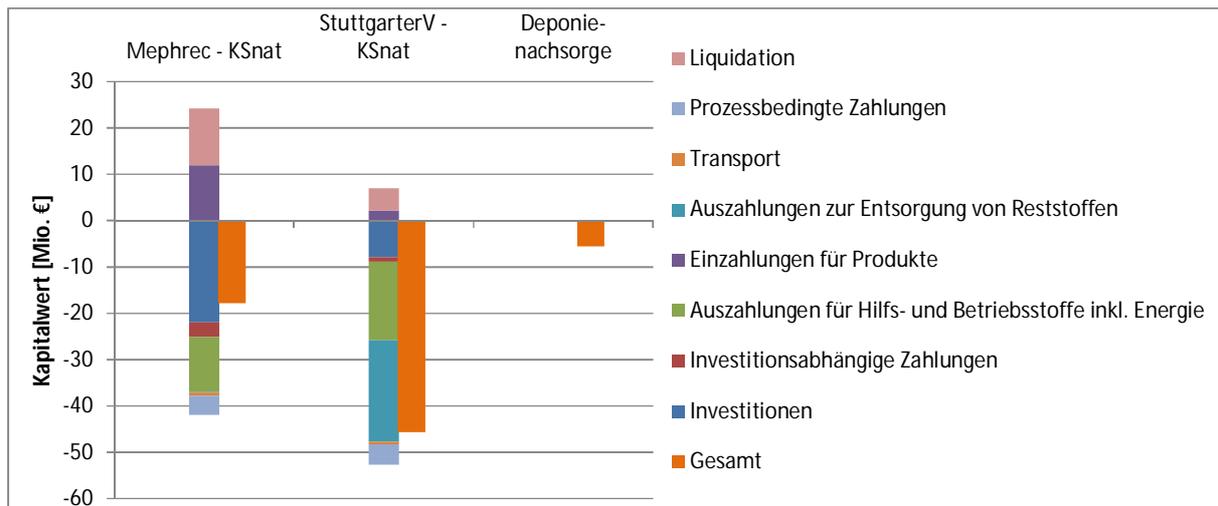


Abbildung 9-4: Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus natürlich entwässertem Klärschlamm

Auch für das Leichtgut < 60 mm aus Siedlungsabfall ist die Vergleichsoption – in diesem Fall die thermische Verwertung – aus ökonomischer Sicht der Phosphatrückgewinnung vorzuziehen. Die in diesem Szenario nicht berücksichtigten Zahlungen für den Rückbau scheinen lediglich geringen Einfluss auf das Ergebnis zu haben (Abbildung 9-5). Auch in diesem Fall schneidet das Mephrec-Verfahren besser als das Stuttgarter ab.

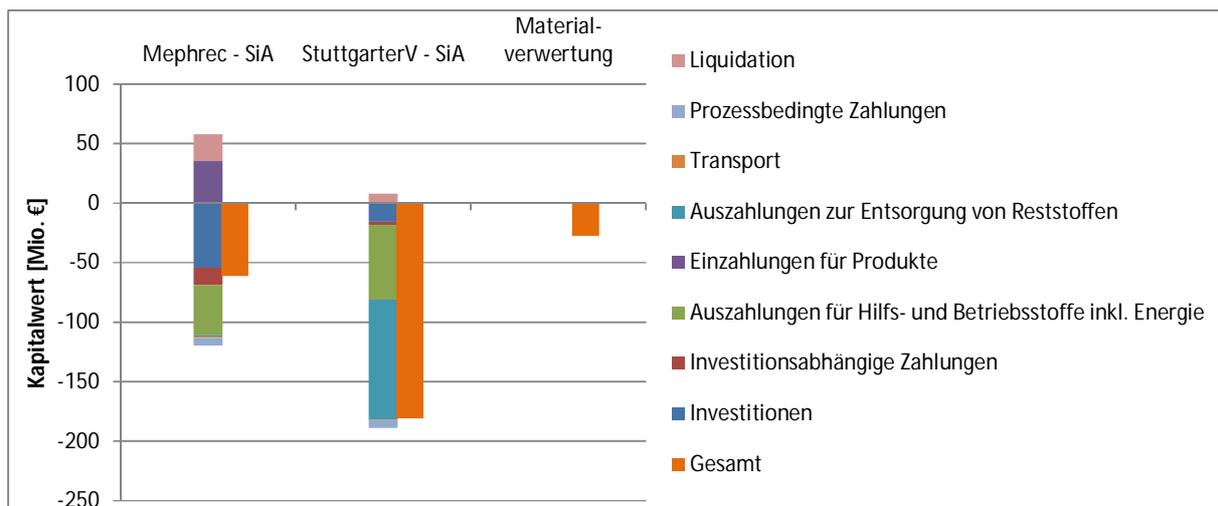


Abbildung 9-5: Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus dem Leichtgut < 60 mm (Siedlungsabfall)

Auch in Bezug auf stabilisierte Klärschlämme (Abbildung 9-6 und Abbildung 9-7) ist eine Deponienachsorge der Phosphatrückgewinnung aus ökonomischer Sicht vorzuziehen. Anhand Abbildung 9-7 ist zu erkennen, dass im Falle der Nutzung der Anlage bis zum Ende der Nutzungsdauer - zu erkennen an den sehr geringen Liquidationszahlungen - auch beim Mephrec-Verfahren die Auszahlungen für Hilfs- und Betriebsstoffe die Investitionen übersteigen.

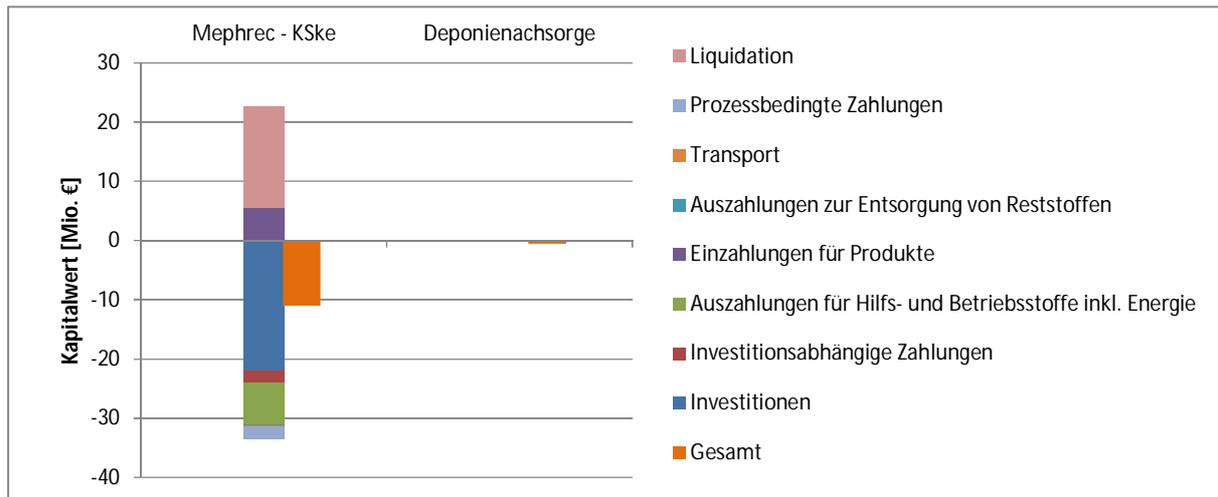


Abbildung 9-6: Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus kalk-eisen-stabilisiertem Klärschlamm

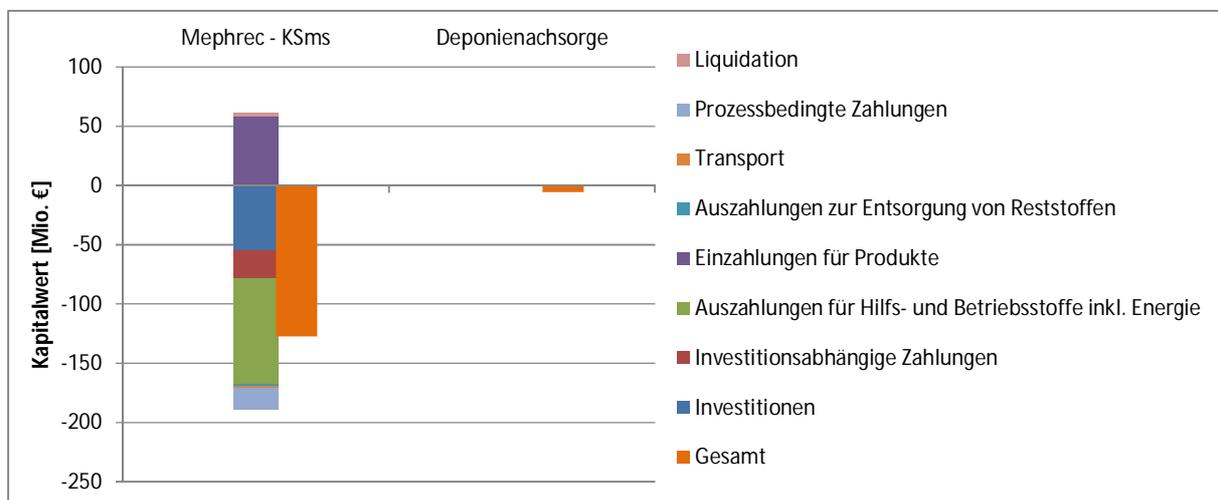


Abbildung 9-7: Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus mineralisch stabilisiertem Klärschlamm

Abbildung 9-8 zeigt, dass im Rahmen eines ELFM von Müllverbrennungsschlackendeponien die reguläre Verwertung der Schlacken der Phosphatrückgewinnung vorzuziehen ist. Der Vergleich zwischen den Phosphatrückgewinnungsverfahren zeigt, dass das Pasch- gegenüber dem AshDec-Verfahren ökonomisch vorteilhaft ist. Die Auszahlungen für Hilfs- und Betriebsstoffe nehmen bei beiden Verfahren den größten Stellenwert ein, hingegen ist die Menge an rückgewinnbarem Phosphat für beide Verfahren sehr gering.

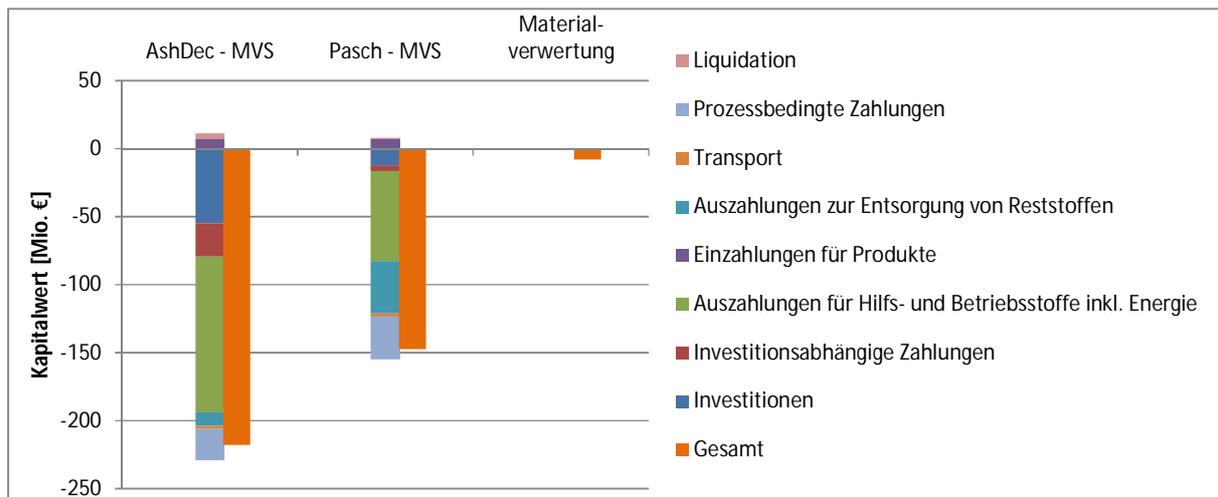


Abbildung 9-8: Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus Müllverbrennungsschlacken

Auch für die Klärschlammasche ist die Deponienachsorge ökonomisch vorteilhaft (Abbildung 9-9). Und auch hier schneidet Pasch besser ab als AshDec, allerdings nur geringfügig.

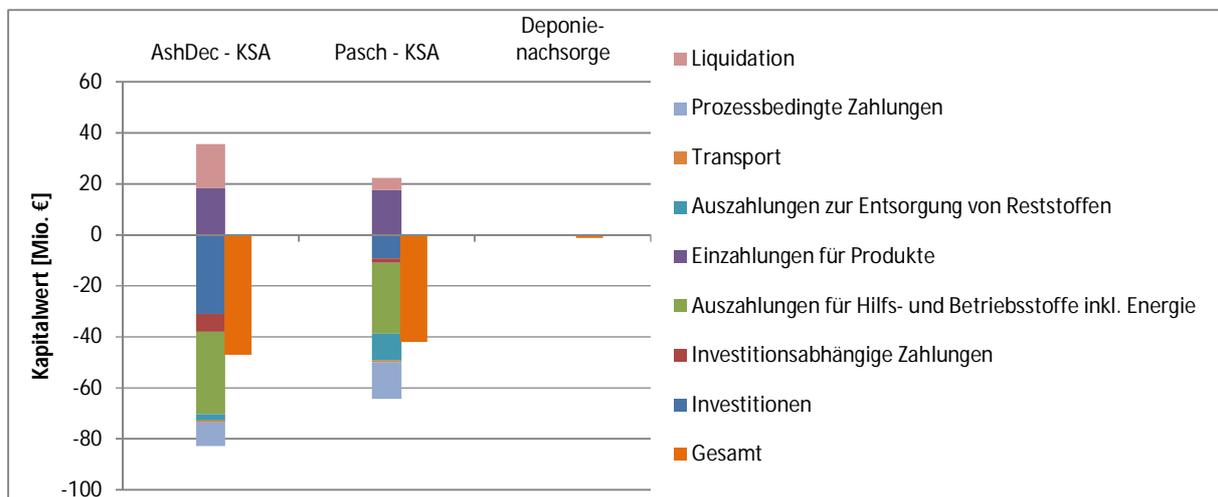


Abbildung 9-9: Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus Klärschlammasche

Zur Ergänzung erfolgt die Bewertung der Phosphatrückgewinnung aus natürlich entwässertem Klärschlamm spezifisch für den Schlammplatz Galp. Wie in Kapitel 9.4.1 erläutert, erfolgt der Rückbau der 130.000 m³ aufgrund einer betriebsinternen Risikobewertung. Somit müssen die Zahlungen für den Rückbau nicht der Phosphatrückgewinnung angelastet werden, da dieser in jedem Fall erfolgt. Hier gilt nun ebenfalls die enge Systemgrenze um das P-Rück-Verfahren. Ist der Klärschlamm aus dem Schlammplatz rückgewonnen (156.000 Mg FS bzw. ca. 42.120 Mg TS), hat der Betreiber drei Möglichkeiten: Entweder er entsorgt den Klärschlamm regulär in einer thermischen Behandlungsanlage, er führt eine Phosphatrückgewinnung mittels Mephrec oder mit Hilfe des Stuttgarter Verfahrens durch. Abbildung 9-10 zeigt, dass in diesem Fall die Phosphatrückgewinnung mittels Mephrec leicht ökonomisch vorteilhaft gegenüber der Entsorgung des Klärschlammes ist. Es ergibt sich ein Kapitalwert zur Entsorgung dieser Menge in Höhe von -12.655.000 € bei Zugrundelegung des Verbrennungspreises von 330 €/Mg TS (siehe Kapitel 9.4.3). Die Alternative der Phosphatrückgewinnung mittels Mephrec weist einen KW von -11.190.000 € und das Stuttgarter Verfahren -24.027.011 € auf. Angesichts der Unsicherheiten, die eine Investitions- und Kostenschätzung aufweist, ist die Differenz zwischen dem KW der Option Mephrec und der Option Entsorgung als geringfügig einzustufen. Der Entscheider ist somit indifferent zwischen der Phosphatrückgewinnung mittels Mephrec und der thermischen Verwertung. Sollte der Schlammplatzbetreiber weitere Klärschlammquellen haben, die er verwerten möchte und die eine Anlage

auslasten, wäre die Option der P-Rückgewinnung durchaus in Erwägung zu ziehen, jedoch detailliert ökonomisch zu prüfen.

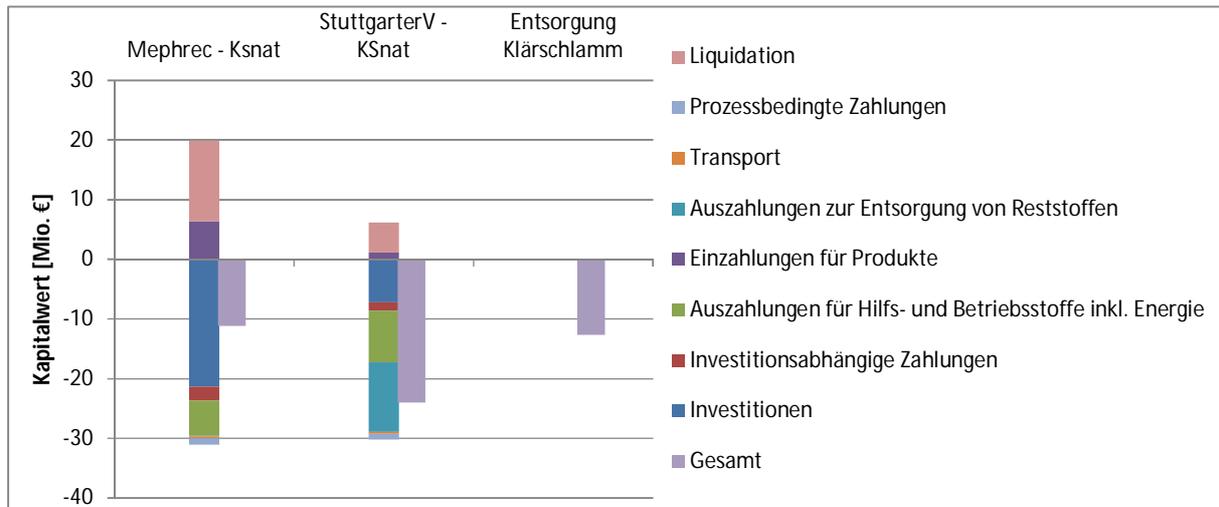


Abbildung 9-10: Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus natürlich entwässertem Klärschlamm aus dem Altschlammplatz Galp

Im Folgenden wird eine Break-Even-Analysen vorgenommen, um zu ermitteln, bei welchem Phosphorpreis die Phosphatrückgewinnung absolut ökonomisch vorteilhaft ist. Abbildung 9-11 zeigt die Veränderung der Kapitalwerte der Szenarien zur Behandlung von Klärschlamm und Siedlungsabfall, Abbildung 9-12 zeigt die Veränderung der Kapitalwerte der Szenarien für KS-Asche und MV-Schlacke. Es zeigt sich, dass für die Materialien mit hohem Phosphatgehalt (KSnat, KSA) schon eine Verfünffachung des Phosphatpreises ausreicht. Für die übrigen Materialien ist mindestens eine Verdreißigfachung des Phosphorpreises notwendig. Die Behandlung des Leichtguts (SiA) mit einem wenig wirtschaftlichen Verfahren (StuttgarterV) wird selbst bei einer Verhundertfachung des Phosphorpreises nicht ökonomisch vorteilhaft. Abbildung 9-12 zeigt weiterhin, dass zwar Pasch aktuell für die KSA-Behandlung gegenüber AshDec vorzuziehen ist, sich dieses Verhältnis bei steigendem Phosphatpreis jedoch umkehrt, was mit einer etwas höheren Phosphatrückgewinnungsrate seitens AshDec zu begründen ist.

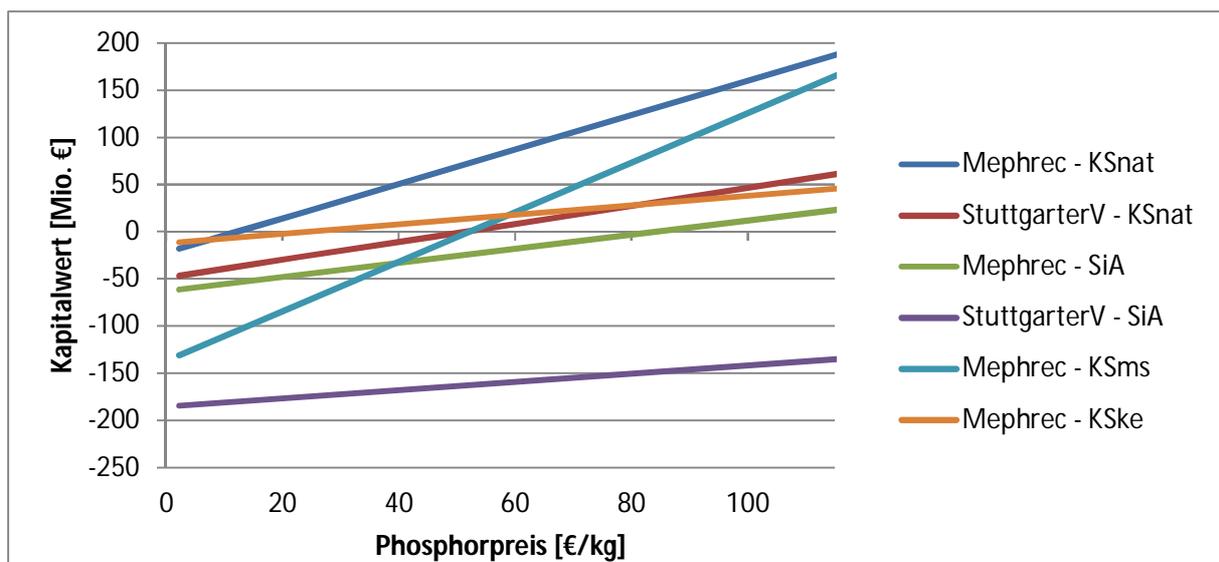


Abbildung 9-11: Break-Even-Analyse der Klärschlamm- und Siedlungsabfallszenarien

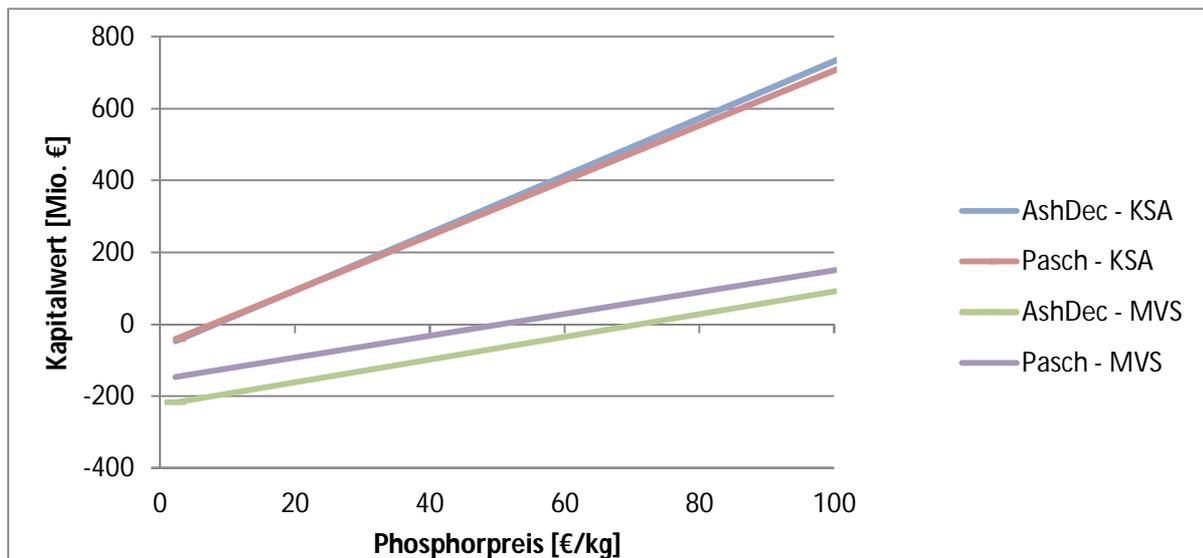


Abbildung 9-12: Break-Even-Analyse der Klärschlammaschen und MV-Schlackenszenarien

In Kapitel 7.4.4 ist erläutert worden, dass im Rahmen der allgemeinen Bewertung der Phosphatrückgewinnung für Fläche oder Volumen konservativ ein Wert von null angenommen wird. Wie sich die Variation des Grundstückspreises auf die Vorteilhaftigkeit der Phosphatrückgewinnung auswirken zeigt Abbildung 9-13. Das Szenario Mephrec – KSnat, welches von allen Szenarien den geringsten Kapitalwert aufweist, entwickelt sich erwartungsgemäß am schnellsten zu einem positiven Kapitalwert. Es reicht ein Grundstückswert von 800 €/m² (Größenordnung: Einzugsgebiet dt. Metropole), damit Phosphatrückgewinnung gegenüber der Deponienachsorge vorteilhaft wird. Alle übrigen Szenarien, bei denen die Flächenrückgewinnung innerhalb der Systemgrenze liegt, werden erst dann vorteilhaft, wenn der Grundstückswert deutlich über €/m² steigt.

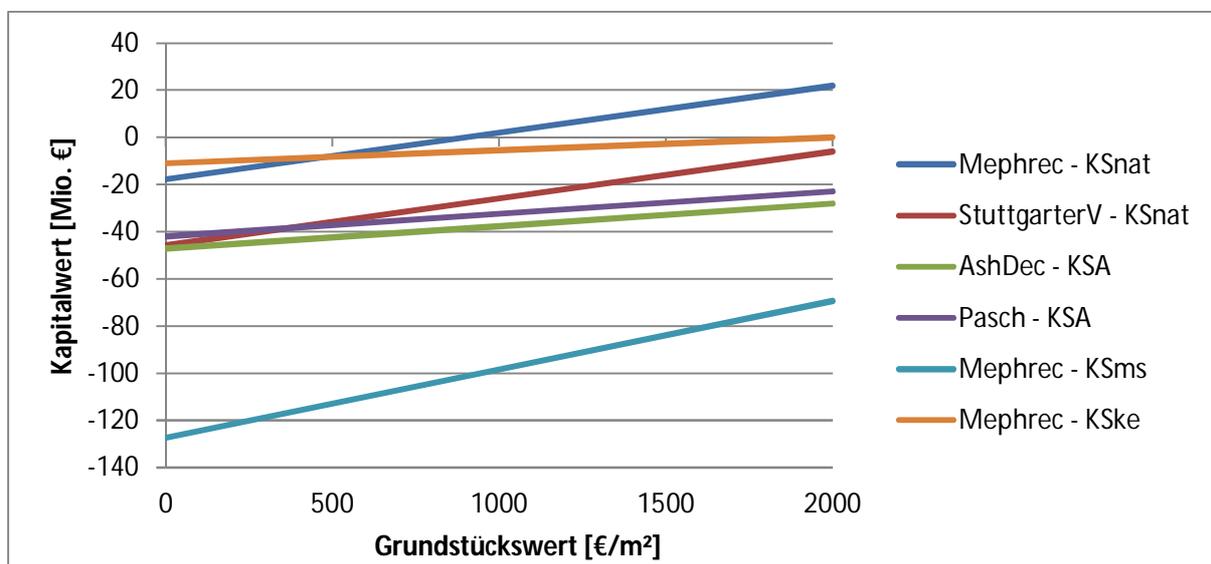


Abbildung 9-13: Break-Even-Analyse des Grundstückspreises

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass unter aktuellen Rahmenbedingungen die Deponienachsorge im Vergleich zu der Option Rückbau mit anschließender Phosphatrückgewinnung ökonomisch vorteilhaft ist. Werden Lagerstätten jedoch aus anderen Gründen sowieso zurückgebaut, kann die Phosphatrückgewinnung eine ökonomisch vorteilhafte Option im Vergleich zur direkten Entsorgung darstellen, siehe Altschlammplatz Galp. Dies gilt insbesondere für Lagerstätten mit hohem Phosphatgehalt. Im Rahmen eines ELFM, sowohl von Siedlungsabfall- als auch von Müllverbrennungsschlackedeponien ist Phosphatrückge-

winnung aufgrund des geringen Phosphatgehalts des Materials aus ökonomischer Sicht aktuell nicht zu empfehlen. Beim Vergleich der Verfahren untereinander ist aus ökonomischer Sicht Mephrec vorteilhafter als das Stuttgarter Verfahren und Pasch vorteilhafter als AshDec. Steigen die Preise/Erlöse aufgrund knapper werdender Phosphatvorkommen, kann die Rückgewinnung von Phosphat aus Lagerstätten für ausgewählte Verfahren durchaus eine ökonomisch vorteilhafte Option darstellen.

9.6 Erkenntnisse der ökonomischen Bewertung

Die Phosphatrückgewinnung aus „frischen“ Materialien, allein aufgrund von Produkterlösen (ohne Subventionen), ist zurzeit nur in bestimmten Situationen wirtschaftlich. Somit ist es umso unwahrscheinlicher, dass die Phosphatrückgewinnung aus Materialien wirtschaftlich wird, für die zunächst ein expliziter Deponierückbau erfolgen muss. Erfolgt der Rückbau jedoch aus anderen Gründen, sind auch heute schon bestimmte Phosphatrückgewinnungsverfahren wirtschaftlich.

Als entscheidende Kostentreiber sind die Auszahlungen für Hilfs- und Betriebsstoffe sowie die für die Entsorgung von Reststoffen identifiziert worden. Hieran zeigt sich, dass eine Optimierung der Verfahren dahingehend erforderlich ist, dass sowohl Einsatzstoffe als auch Reststoffe reduziert werden. Hierfür ist die Aufbereitung von Chemikalien zur Kreislaufführung sowie die Schadstoffentfrachtung der Reststoffe essentiell. Kann ein Reststoff dahingehend verändert werden, dass er vom Sondermüll zu Restmüll wird, können die Entsorgungskosten pro Tonne um den Faktor zehn reduziert werden.

10 Bewertung von Deponien und Ablagerungen als Phosphorressourcen

Eingangs dieses Berichtes wurde die Relevanz des Rohstoffes Phosphor dargelegt und die einhergehende Notwendigkeit der Erschließung sekundärer Ressourcen herausgearbeitet. Dabei wurde die Frage aufgeworfen, inwieweit die Rückgewinnung von Phosphor aus Deponien und anderen anthropogenen Lagerstätten Bestandteil einer nachhaltigen Phosphorstrategie sein kann und sein sollte. Um diese Fragen zu beantworten, waren im Rahmen der vorliegenden Studie Qualität und Quantität dieser Ressourcen zu erfassen, deren technische Verfügbarkeit zu untersuchen und auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse das System „Phosphorrückgewinnung durch Landfill Mining“ ökologisch wie auch ökonomisch zu bewerten.

Hinsichtlich der Quantität der Ressourcen wird das Phosphorinventar aus Klärschlamm und Klärschlammaschen in nordrhein-westfälischen Deponien auf rund 70.000 Mg P geschätzt. Dies entspricht einem Fünftel der Minimalschätzung für die Bundesrepublik aus Kapitel 2.2.2. Hiervon entfallen etwa 11.000 – 15.000 Mg P auf die als höherwertig zu bewertenden, reinen Klärschlamm-Lagerstätten. Dies beinhaltet sowohl Lagerstätten von Deponaten der Qualität KS_{nat} wie auch solche, deren Deponate eher der Qualität von KS_{ke} beziehungsweise KS_{ms} nahekommen. Qualitativ sind die untersuchten Deponate mit entsprechenden Frischabfällen vergleichbar, wobei KS_{ke} und KS_{ms} Sonderfälle darstellen, da der jeweilige Klärschlamm vor der Ablagerung beziehungsweise im Zuge der Umlagerung mit mineralischen Zuschlägen vermischt wurde. Diese Materialien sind daher nicht ohne weiteres mit frischem Klärschlamm zu vergleichen. Der Phosphorgehalt bei KS_{nat} liegt mit gemessenen 3,5% in der Trockensubstanz leicht oberhalb der Literaturwerte für Überschuss- und Faulschlamm (Franke et al. 2011). KS_{ke} und KS_{ms} mit 0,8 bis 1,5% Phosphorgehalt in der Trockensubstanz sind in diesem Punkt mit Klärschlämmen aus Anlagen ohne simultane Phosphatfällung vergleichbar. Jedoch beeinträchtigen die mineralischen Zuschlagstoffe, insbesondere hohe Calciumcarbonatgehalte, die nasschemische Aufbereitung.

Unabhängig von einer eventuellen Einlagerung von Klärschlämmen oder Klärschlammaschen erscheint der Rückbau von Siedlungsabfalldeponien zur Phosphorgewinnung bei gegenwärtigem Stand der Technik weder ökonomisch noch ökologisch sinnvoll. Ähnliches gilt für MVS-Deponien.

Im Ergebnis ist festzustellen, dass die geringen Phosphorpotenziale in Klärschlammdeponien und Altschlammplätzen in Nordrhein-Westfalen zusammen mit der schlechten technischen Verfügbarkeit von Phosphat aus anderen Deponaten eine Reichweite von etwa einem halben Jahr ergeben. Dies lässt ein landesweites Programm zur Phosphatrückgewinnung aus Deponien kaum sinnvoll erscheinen.

Sollten durch einen steigenden Phosphatpreis oder Verbesserungen beim Stand der Technik auch phosphatärmere Rohstoffe ökonomisch und ökologisch sinnvoll verwertet werden können, ergäbe sich eine statische Reichweite aus anthropogenen Ablagerungen von etwa 3 bis 5 Jahren bei ausschließlich landwirtschaftlicher Nutzung. Auch dies rechtfertigt sicherlich kein breit angelegtes Landfill Mining mit dem Ziel, möglichst den gesamten Phosphorbedarf aus diesen Ressourcen zu bedienen. Eine solche Zielsetzung wäre jedoch auch kaum sinnvoll. Und dies aus mehreren Gründen:

- Es fallen weiterhin Rückstände aus der Abwasserbehandlung an, deren Verwertung dem Landfill Mining vorzuziehen sind.
- Dem Rückbau einer Deponie sind logistische und ökonomische Grenzen gesetzt. So wird bei einer Deponie, wie der am Standort Pohlschen Heide, von einer Zeitspanne von etwa 10 Jahren für den vollständigen Rückbau ausgegangen (BMBF, 2016).

- Da für die Behandlung des Deponats Kapazitäten geschaffen werden müssen, wäre ein zeitgleicher Abbau aller Ressourcen nicht sinnvoll. Werden einzelne Lagerstätten nacheinander abgebaut, so können die geschaffenen Kapazitäten und somit die notwendigen Investitionen langfristiger und folglich effizienter genutzt werden.

Hierzu ein Beispiel: Bei Vollausbau der Phosphatrückgewinnung aus Abwasser ergibt sich nach Montag et al. (2014) eine Versorgungslücke von rund 70.000 Mg P/a in der Bundesrepublik allein in Bezug auf den landwirtschaftlichen Bedarf. Sollte diese zu 100% aus Deponien und Klärschlammplätzen gedeckt werden, so entspräche dies einer theoretischen, statischen Reichweite dieser Ressourcen von 4 bis 7 Jahren. Eine Reduktion der notwendigen jährlichen Importe um 10% wäre für einen Zeitraum von 40 bis 70 Jahren möglich. Hierzu müssten jedoch auch diejenigen Deponate verwertet werden, für deren sinnvolle Verwertung deutliche Verbesserungen beim Stand der Technik notwendig sind. Es ist davon auszugehen, dass diese Entwicklungen auch deutliche Fortschritte bei der Rückgewinnung von Phosphat aus Abwasser mit sich brächten. Diese und auch Effizienzsteigerungen beim Einsatz von Phosphat in der Landwirtschaft hätten nochmals signifikante Auswirkungen auf die theoretische, statische Reichweite der anthropogenen Lagerstätten.

Bis dahin sind aus abfallwirtschaftlicher Sicht drei Maßnahmen im Hinblick auf eine nachhaltige Phosphatstrategie sinnvoll:

1. Ausbau und Optimierung der Sammlung und Kompostierung von Bio- und Grünabfällen sowie der möglichst sortenreinen Erfassung Phosphatreicher Abfälle wie Tiermehlen, um den weiteren Eintrag in Deponien oder anderweitige Verluste soweit möglich zu vermeiden;
2. Einzelfallprüfung der P-Rückgewinnung bei Rückbaumaßnahmen von Klärschlammplätzen und Klärschlammdeponien und Klärschlammashedeponien sowie die Monoverbrennung des Rückbaumaterials und falls erforderlich Zwischenlagerung der entstehenden Asche analog zur geplanten Novelle der AbfKlärV;
3. Mittelfristig: Ausbau der P-Rückgewinnung aus Abwasser.

Die Einzelfallprüfung empfehlen auch Montag et al. (2015). Gestützt wird diese Empfehlung durch die Erkenntnis, dass bei einigen Lagerstätten im Zuge eines notwendigen Rückbaus die zusätzliche Phosphatrückgewinnung bereits jetzt ökonomisch sinnvoll ist (siehe ökonomische Bewertung des Beispiels Galp). Auch ökologisch erscheint der Abbau solcher Lagerstätten begrüßenswert. Neben einer verbindlichen Prüfung der Phosphatrückgewinnung bei geplantem Rückbau von Deponien mit einem hohen Klärschlammgehalt, sollte daher erwogen werden, unter bestimmten Voraussetzungen Rückbau und Renaturierung von Klärschlammplätzen bei einhergehender Phosphatrückgewinnung finanziell zu unterstützen. Eine solche Förderung wäre jedoch am ökologischen oder sozialen¹ Mehrwert der jeweiligen Maßnahme jenseits der Phosphorrückgewinnung, auszurichten.

Ergänzend ist anzumerken, dass eventuell mögliche Synergieeffekte durch Nutzung einer bestehenden Verwertungsanlage in den obigen Szenarien nicht berücksichtigt wurden. Dies ist nicht zuletzt dem Umstand geschuldet, dass derzeit mit der Existenz einer solchen Anlage in der Nähe der Lagerstätte nicht zu rechnen ist. Da im Zuge der Novellierung der Klärschlammverordnung ein Ausbau der Behandlungskapazitäten in diesem Bereich zu erwarten ist, wäre bei künftigen Rückbaumaßnahmen zu prüfen, ob in nahegelegenen Behandlungsanlagen freie Kapazitäten zur Mitbehandlung des rückgebauten Deponates zur Verfügung stehen und ob die Deponate zum Einsatz in diesen Anlagen geeignet sind.

¹ Hier wären etwa Verbesserungen bei den Grundstückspreisen oder eine Steigerung der Lebensqualität der Anlieger als Kriterien zu nennen.

10.1 Behandlung organikreicher Deponate mit verschiedenen Phosphorrückgewinnungsverfahren

Wie bereits erwähnt, sind die rückgebauten Materialien nicht ohne weiteres mit den Inputstoffen aktueller P-Rückgewinnungsverfahren vergleichbar. Es ist daher notwendig, die Eignung des gewählten Verfahrens zur Behandlung der Deponate zu prüfen.

In Tabelle 10-1 sind die untersuchten organikreichen Deponate verschiedenen Verfahren zur Phosphorrückgewinnung gegenübergestellt. Hierbei ergibt sich, wie auch im Folgenden bei der Bewertung der thermisch behandelten Abfallströme, aus der Tabelle keinerlei Aufschluss über die ökonomische oder ökologische Sinnhaftigkeit der Anwendung. In diesem Zusammenhang sei auf die Kapitel zur ökonomischen und zur ökologischen Bewertung verwiesen. Lediglich die technische Eignung, die Übereinstimmung der Materialeigenschaften mit den Anforderungen der Verfahren beziehungsweise mit den üblicherweise eingesetzten Materialien wird bewertet. Auch eine Bewertung der Verfahren findet an dieser Stelle nicht statt.

Tabelle 10-1: Bewertung der organikreichen Deponate hinsichtlich der technischen Eignung zum Einsatz in verschiedenen Rückgewinnungsverfahren

Verfahren	SiA	KSnat	KSke	KSms
Nasschemische Verfahren				
Stuttgarter Verfahren	-	+	o	-
AirPrex	-	-	-	-
Kemira/KEMICOND	-	-	-	-
PRISA	-	-	-	-
CSH-Verfahren/P-ROC	-	-	-	-
Thermische Verfahren				
Mephrec	o	+	+	o
ATZ-Eisenbadreaktor	o	+	o	o
LOPROX	-	-	-	-
Kemira KREPRO	-	-	-	-
Cambi	-	-	-	-
+ geeignet o mäßig geeignet - ungeeignet				
SiA	Siedlungsabfalldeponat			
KSnat	Klärschlamm, natürlich entwässert			
KSke	Klärschlamm, Kalk-Eisen-stabilisiert			
KSms	Klärschlamm, mineralisch stabilisiert			

Wie in der Auflistung zu erkennen, sind nur wenige der verfügbaren Technologien geeignet, um die betrachteten Materialien zu verarbeiten. Bei den nasschemischen Verfahren reduziert sich die Einsatzmöglichkeit auf solche Verfahren, die darauf ausgelegt sind, Abfälle mit einem hohen Feststoffgehalt zu verarbeiten. Dies trifft im Allgemeinen nur auf Verfahren zu, die zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlämmen entwickelt wurden. Das Deponat des natürlich entwässerten Klärschlammes weist keine nennenswerten Unterschiede zu frischem, Fe-gefälltem Klärschlamm auf. Dementsprechend ist es zum Einsatz in Verfahren mit saurer Phosphatextraktion als erstem Prozessschritt, wie dem Stuttgarter Verfahren, grundsätzlich geeignet. Bei Kalk-Eisen-stabilisiertem Klärschlamm ist eine Beeinträchtigung des Prozesses durch die hohen Ca- und Fe-Gehalte zu erwarten. Neben den höheren Betriebsmitteleinsätzen ist mit Problemen durch die Reaktion von Calciumcarbonat (CaCO_3) und Schwefelsäure zu Gips zu rechnen. Hierbei werden große Mengen Kohlendioxid freigesetzt, die im Reaktor zu Schaumbildung führen können. Angesichts der niedrigen Phosphorgehalte, aber auch auf Grund der notwendigen Aufbereitung (Homogenisierung), werden die Siedlungsabfälle und der mineralisch stabilisierte Klärschlamm als ungeeignet für das Stuttgarter Verfahren eingestuft. Die getroffenen Aussagen treffen prinzipiell auch auf andere Verfahren mit saurem

Aufschluss und anschließender, selektiver Phosphorrückgewinnung zu, wie beispielsweise das Seaborne/Gifhorn-Verfahren. Dieses spezielle Verfahren ist jedoch zusätzlich an das Vorhandensein einer Biogasanlage gebunden, bei der Schwefelwasserstoff aus dem Gas entfernt werden soll. AirPrex eignet sich nicht zum Einsatz bei Deponaten, da das Verfahren nur auf Kläranlagen sinnvoll eingesetzt werden kann (siehe Kapitel 2.4). Bei der Phosphorrückgewinnung mittels Kemira-KEMICOND –Verfahren steht die Mobilisierung des biologisch gebundenen Phosphors im Vordergrund. Bei den untersuchten Deponaten war dieser jedoch nur in sehr begrenztem Umfang vorhanden. Das Prisa-Verfahren dient der Phosphatrückgewinnung im Nebenstrom von Kläranlagen und ist aufgrund der Anforderungen an die Edukte (Wassergehalt, Homogenität, Bindungsform des Phosphats) für Deponate ungeeignet. Ähnliches gilt für P-Roc und vergleichbare Verfahren mit CSH-Kristallisation.

Beim Mephrec-Verfahren ist aufgrund des hohen Mineralstoffgehalts einzelner Deponate von Einbußen in der Produktqualität insbesondere hinsichtlich des Phosphorgehaltes auszugehen. Gegebenenfalls ist im Vergleich zu frischen Klärschlämmen mit einem erhöhten Brennstoffbedarf zu rechnen. Bei einzelnen Deponaten ist mit einem erhöhten Aufwand bei der Vorbehandlung zu rechnen. Infolge der besonders niedrigen Phosphorgehalte ist beim Siedlungsabfall und dem mineralisch stabilisierten Klärschlamm bestenfalls von einer mäßigen Eignung des Verfahrens auszugehen. Gegebenenfalls könnte die gemeinsame Behandlung mit höherwertigen Abfallstoffen hierbei Abhilfe schaffen. Die Behandlung im ATZ-Eisenbadreaktor sollte für die betrachteten Deponate zu ähnlichen Ergebnissen führen. Da die Abfallstoffe bei diesem Verfahren jedoch in den Brennraum über Düsen im Kesselboden eingebracht werden, ergeben sich im Vergleich zu Mephrec höhere Anforderungen an die Homogenität und Feinkörnigkeit der verwendeten Abfallstoffe. Bei Siedlungsabfällen und Klärschlämmen mit hohen mineralischen Anteilen wie KSms oder KSke ist daher eine unter Umständen aufwendige Aufbereitung notwendig.

10.2 Anwendbarkeit der thermisch behandelten Abfallströme in herkömmlichen Behandlungsverfahren

Im Vergleich zu frischen Klärschlammaschen wirken sich bei dem betrachteten Deponat insbesondere der erhöhte Wassergehalt und die Verfestigungen auf die Anwendbarkeit der verschiedenen Rückgewinnungsverfahren aus. Diese bedeuten unter Umständen einen zusätzlichen Aufwand zur Homogenisierung und im Falle der thermischen Verfahren einen höheren Energieaufwand in Höhe der Verdampfungsenthalpie des zusätzlichen Wassers. Die im Vergleich zu Literaturwerten niedrigen Phosphorgehalte der Probe KSA-GP spiegeln die Schwankungsbreite der Aschen aus der WFA Elverlingsen wieder. Signifikante Effekte hinsichtlich einer Umlagerung des Phosphors oder eines zusätzlichen Schadstoffeintrages infolge der Lagerung konnten nicht beobachtet werden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass aus technischer Sicht der Einsatz deponierter Klärschlammasche nicht wesentlich problematischer ist als bei frischem Material. Im Vergleich dazu weist die Müllverbrennungsschlacke einige Eigenschaften auf, die tiefere Eingriffe in den Verfahrensablauf oder zumindest eine im Vergleich zu frischer Klärschlammasche deutlich intensivere Aufbereitung erfordern. Der geringe Phosphorgehalt, die feste Einbindung in die Glasmatrix der Schlacke und das schlechte Lösungsverhalten bei schwefelsaurem Aufschluss sprechen gegen eine Verwendung mit Nasschemischen Verfahren. Wie bei den Siedlungsabfällen kann eine Co-Verwertung mit höherwertigen Rohstoffen in thermischen Verfahren sinnvoll sein. Die Frage hierbei ist, ob die Schadstoffentfrachtung bei der Müllverbrennungsschlacke zu vergleichbaren Resultaten wie bei Klärschlammasche führt, zumal die relative Belastung der Schlacke bezogen auf den Phosphorgehalt bei den meisten Schadstoffen deutlich höher ausfällt.

Tabelle 10-2: Bewertung der Deponate aus der thermischen Behandlung hinsichtlich der technischen Eignung zum Einsatz in verschiedenen Rückgewinnungsverfahren

Verfahren	MVS	KSA
Nasschemische Verfahren		
Leachphos	-	+
PASCH	-	+
SEPHOS/SESAL	-	+
BioCon	-	+
Eberhardt-Verfahren	-	+
RecoPhos	-	+
Thermische Verfahren		
AshDec/SUSAN	O	+
Mephrec	O	+
ATZ-Eisenbadreaktor	O	+
+ geeignet o mäßig geeignet - ungeeignet		
MVS Müllverbrennungsschlacke/-asche		
KSA Klärschlammasche		

11 Zusammenfassung und Ausblick

Als essentieller, nicht substituierbarer Rohstoff kommt Phosphat in Zentraleuropa nicht in abbauwürdigen, natürlichen Lagerstätten vor. Deutschland ist daher in erheblichem Umfang auf Importe angewiesen. Dabei sind die vorhandenen, weltweiten Ressourcen oftmals erheblich mit Schwermetallen, insbesondere Cadmium und Uran, belastet. Um die Abhängigkeit von diesen Importen zu minimieren, muss Deutschland die Optimierung der bestehenden Stoffkreisläufe vorantreiben, sowohl im Hinblick auf den Verbrauch wie auch in Bezug auf die Rückgewinnung. Allerdings bliebe die Bundesrepublik, auch bei weitgehender Rückgewinnung des Phosphors im Rahmen der Abwasserbehandlung, alleine im Bereich der landwirtschaftlichen Nutzung, auf den Import von rund 70.000 – 100.000 Mg P/a angewiesen.

Die vorliegende Arbeit hatte daher das Ziel, zu prüfen, ob Deponien als anthropogene Lagerstätten einen Beitrag zu der künftigen Phosphorstrategie des Landes Nordrhein-Westfalen leisten können. Hierzu untersuchten die Technische Universität Braunschweig und ihre Partner im Auftrag des Ministeriums für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen im Zeitraum von 2012 bis 2016 Qualität und Quantität des in Deponien eingelagerten Phosphors sowie die Eignung der Deponate als Rohstoff in der Düngemittelherstellung. Darüber hinaus wurde das Landfill Mining zum Zwecke der Phosphorrückgewinnung sowohl einer ökonomischen wie auch einer ökologischen Bewertung unterzogen.

Das Phosphorinventar der nordrhein-westfälischen Deponien wurde evaluiert. An vier Standorten wurden Proben von insgesamt sechs verschiedenen Deponaten genommen und auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Anhand der Deponatproben wurden Versuche zur Anwendbarkeit etablierter Rückgewinnungsverfahren durchgeführt.

Es wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

- Bundesweit wird die Menge des in abgelagertem Klärschlamm und Klärschlammaschen enthaltenen Phosphors auf 350.000 - 460.000 Mg P geschätzt. Phosphor in etwa der gleichen Größenordnung findet sich in deponierten Siedlungsabfällen.
- Die in Nordrhein-Westfalen in Deponien vorhandene Menge Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammaschen beläuft sich auf etwa 70.000 – 92.000 Mg P. Davon wurden ca. 11.000 – 15.000 Mg P in Klärschlammmonodeponien und Altschlammplätzen abgelagert.
- Die in den Deponaten gemessenen Phosphorkonzentrationen wiesen eine Spanne von 0,8 bis 38,7 g P/kg TS auf.
- Die Deponate aus Klärschlammmasche und natürlich entwässertem Klärschlamm eignen sich hinsichtlich ihres Phosphorgehaltes und ihrer sonstigen Zusammensetzung ähnlich gut zur Phosphorrückgewinnung wie die entsprechenden Frischmaterialien.
- Klärschlammdeponate, die im Zuge der Deponierung mit Zuschlägen zur mechanischen und chemisch/biologischen Stabilisierung versehen wurden, bedürfen eines deutlich erhöhten Behandlungsaufwandes.
- Deponate von Siedlungsabfalldeponien und Müllverbrennungsschlacken und -aschen eignen sich nach derzeitigem Stand der Technik infolge der niedrigen Phosphorgehalte nicht zur Phosphorrückgewinnung.
- Beim Klärschlammashedeponat waren die Schwermetallkonzentrationen im Vergleich zu Werten in aktuell anfallenden Klärschlämmen erhöht. Im Laborversuch konnte jedoch aus dem Material mit einem einfachen, nasschemischen Verfahren ein

Material hergestellt werden, dessen Schwermetallbelastung den Anforderungen der DüMV entspricht. Die agronomische Untersuchung dieses Materials führte zu einer Ertragssteigerung gegenüber der Nullprobe. Durch weitere Aufbereitung mittels Ionenaustauschern ließen sich sowohl die Pflanzenverfügbarkeit als auch die Schwermetallbelastung bis in den Bereich handelsüblicher Düngemittel verbessern.

- Die Belastung mit Uran war bei diesen Produkten, wie auch bei den Deponaten selbst, im Vergleich zu herkömmlichen Düngemitteln aus natürlichen Lagerstätten niedrig.
- Der natürlich entwässerte Klärschlamm zeigte im Laborversuch zur nasschemischen Aufbereitung mit dem Stuttgarter Verfahren ein ähnliches Verhalten wie frische Faulschlämme, sodass ein MAP-Dünger hergestellt werden konnte.
- Die ökologische Bewertung ergab für die deponierten Klärschlämme und Klärschlammaschen eine positive Bilanz hinsichtlich des Deponierückbaus zur Phosphorrückgewinnung. Bei Siedlungsabfalldeponaten sowie bei Müllverbrennungsschlacken und -asche ist die Phosphorrückgewinnung nach derzeitigem Stand der Technik nicht empfehlenswert.
- Die ökonomische Bewertung zeigte, dass bei Klärschlammaschen und natürlich entwässerten Klärschlämmen ab einem Phosphatpreis entsprechend etwa 10 €/kg P ein Deponierückbau mit dem Ziel der Phosphorrückgewinnung wirtschaftlich sinnvoll sein kann. Je nach Marktlage und Produktqualität ist derzeit von realistischen Erlösen zwischen 0,5 und 4 €/kg P auszugehen.
- Bei ohnehin durchgeführten Rückbaumaßnahmen kann eine zusätzliche Phosphorrückgewinnung bereits heute wirtschaftlich möglich sein.
- Bei deponierten Klärschlämmen, Siedlungsabfällen und Müllverbrennungsrückständen waren keine Alterungseffekte feststellbar.
- Bei Klärschlammaschen zeigten sowohl Säulenversuche zur Phosphatverlagerung wie auch vergleichende Untersuchungen zur Phosphatfraktionierung keine Ergebnisse, die einer künftigen Zwischenlagerung entgegenstünden.
- Hinsichtlich der Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche zeigen die Versuche mit Kationenaustauschern sehr vielversprechende Ergebnisse, insbesondere in Bezug auf Pflanzenverfügbarkeit und Schwermetall- sowie besonders Urananreicherung.

Mit Blick auf die künftige Phosphorstrategie erscheint es sinnvoll, eine Prüfung der Phosphorrückgewinnung bei geplanten Rückbauprojekten von Klärschlamm- und Klärschlammaschedeponien einzuführen. Ähnlich den Planungen zur Novellierung der AbfKlärV sollten Materialien aus dem Rückbau von Klärschlammdeponien möglichst einer Monoverbrennung mit anschließender Zwischenlagerung zugeführt werden, sofern eine sofortige Rückgewinnung des Phosphors nicht möglich ist oder wirtschaftlich nicht sinnvoll erscheint. Hinsichtlich der Zwischenlagerung von Klärschlammaschen sollten weitere Untersuchungen zum Alterungsverhalten durchgeführt werden. Die bisher gewonnenen Erkenntnisse lassen eine zeitlich begrenzte Zwischenlagerung allerdings unbedenklich erscheinen.

Literaturverzeichnis

- Adam, Ch., O. Krüger, 2013.** Wertstoffpotenzial in deutschen Klärschlammaschen. In: K.Thomé-Kozmiensky und M. Beckmann (2013): Energie aus Abfall. Bd. 10. Neuruppin: TK-Verlag, S. 997-1014. ISBN 978-3-935317-92-4
- Baumgarten, A. 2000.** Extraktion von Pflanzenverfügbarem Phosphat: CAL- und DL-Methode im Vergleich. Arbeitsgemeinschaft Landwirtschaftlicher Versuchsanstalten in Österreich (ALVA). Tagungsband ALVA-Tagung in Gmunden 2000 (A).
- Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft. 2000.** Merkblatt Nr. 4.6/1: Schwermetalle im kommunalen Abwasser und Klärschlamm, München, 3. November 2000.
- Becker, (2008)**
- Bergs, C.-G. 2014.** Gesetzliche Rahmenbedingungen zur zukünftigen Klärschlamm Entsorgung und Phosphatrückgewinnung. [Hrsg.] Johannes Pinnekamp. 27. Aachener Kolloquium Abfallwirtschaft 2014: Phosphor - nachhaltiger Umgang mit einem kritischen Rohstoff, Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen, Bd. 40.
- BMBF 2016.** Leitfaden zum Enhanced Landfill Mining. *FKZ033R090a-f*. Online: www.oeko.de/oekodoc/2602/2016-608-de.pdf [Zugriff: 18.07.2016]
- BMUB. 2015.** Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung. Berlin : Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, 27. August 2015. (BMUB-interner Referentenentwurf, noch nicht innerhalb der Bundesregierung abgestimmt).
- Brammer, F. 1997.** Rückbau von Siedlungsabfalldeponien, Schrittfolge und Entscheidungskriterien bei Planung und Ausführung. Mitteilungen aus dem Leichtweiß-Institut für Wasserbau der Technischen Universität Braunschweig. 1997, Bd. 138.
- Breuer W. 2012.** Investition I – Entscheidung bei Sicherheit. 4. Auflage, Gabler, Wiesbaden, 2012
- DESTATIS. 2016.** Aufkommen an Haushaltsabfällen. Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, 2016.
- Dienemann, C., J. Utermann. 2012.** Uran in Boden und Wasser, Hrsg. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- Diener, A.; Kieckhäfer, K.; Schmidt, K.; Spengler, T. S. (2015):** Abschätzung der Wirtschaftlichkeit von Landfill-Mining-Projekten, in: Müll und Abfall, 47 (1), pp. 4–12.
- Dimaczek, G., M. Franke, M. Mocker, M.I. Kozlik, S. Wiesgickl, R. Daschner, I. Löh, R. Jung. 2012.** Initialstudie Phosphorstrategie für Bayern - Erarbeitung von Entscheidungsgrundlagen und Empfehlungen. Fraunhofer UMSICHT, Sulzbach-Rosenberg.
- Dockhorn, T. 2007.** Rückgewinnung von Phosphat aus Abwasser und Klärschlamm mit dem Peco-Verfahren. Müll und Abfall 8, Erich-Schmidt Verlage, Berlin
- Durner, W., L. Hopp, U. Bucko, S. Pfeiffer 2004.** Durchführung von Säulenversuchen, Elutionen, Lysimeterversuchen und Stofftransportmodellierungen in Hinblick auf die Verfahrensoptimierung zur Sickerwasserprognose. Bayreuth, Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth.

EU. 2007. Verordnung Nr. 1774/2002 des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 3. Oktober 2002 mit Hygienevorschriften für nicht für den menschlichen Verzehr bestimmte tierische Nebenprodukte. 1. Januar 2007.

EU. 2003. Verordnung über Düngemittel (VO (EG) 2003/2003 v. 13.10.2003, EU-Amtsblatt L 304, mit Änderungsverordnungen VO (EG) Nr. 2076/2004, EU-Amtsblatt L 359, S. 25ff. und VO (EG) Nr. 162/2007, EU-Amtsblatt L 51, S. 7ff.)

Franke, M., M. Mocker, S. Kroop, M. Faulstich . 2015. Ressource Potential of Lanfill Mining in Germany. [Buchverf.] Raffaello Cossu, et al. Sardinia 2015 - 15th International Waste Management and Landfill Symposium - Proceedings. Sardinia (I).

Franke, M., Mocker, I. Löh. 2011. Landfill Mining – Rohstoffpotenziale in Deponien. Recycling und Rohstoffe 4. : TK Verlag, ISBN 978-3-935317-67-2. Neuruppin.

Fricke, K., W. Bidlingmaier. 2003. Phosphatpotenziale qualitativ hochwertiger organischer Siedlungsabfälle. Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser. Berlin : RWTH Aachen, Umweltbundesamt, 2003, Dessau-Roßlau.

Fricke, K. T. Bahr, O. Kugelstadt, C. Heußner, S. Scholl, E. Kraft, W. Bidlingmaier, D. Meier-Kohlstock, T. Haupt, M. Meiler, F. Stenzel. 2013. Steigerung der Energieeffizienz bei der Verwertung biogener Reststoffe - Endbericht zu BMU-Förderprojekt FKZ 03KB022. Braunschweig, Weimar, Sulzbach-Rosenberg, BMU, Berlin.

Friedrich, H., G. Both, E. Fabritius, D. Kastner, H. Fehrenbach, F. Knappe. 2001. Abfälle aus Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen. Berichte zur Umwelt Bereich Abfall, Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz NRW, Bd. 5. ISBN 3-9807642-2-2. Düsseldorf.

Fuchs, G. 2007. Allgemeine Mikrobiologie.: Georg Thieme Verlag, Stuttgart,. 978-3-13-444608-1.

Geldermann, J. 2014. Anlagen- und Energiewirtschaft, Verlag Franz Vahlen, München, 2014

Gethke-Albinus, K. 2012. Verfahren zur Gewinnung von Sekundärphosphaten aus flüssigen Stoffströmen und deren Einfluss auf die deutsche Phosphorbilanz. Aachen.

Götze, U. 2014. Investitionsrechnung – Modelle und Analysen zur Beurteilung von Investitionsvorhaben. 7. Auflage, Springer, Heidelberg,

Herman L., E. Bachleitner. 2008. P- und Mehrnährstoffdüngeraus Klärschlammaschen. ASH-Umwelt AG. Wien - Online: http://www.susan.bam.de/pdf-partners/08-04_ashdec_firmen-anlagenpraesentation_de.pdf

Herrmann, R., P. Lederle. 1944. Zusammengefaßte Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der Phosphorsäure und des Kaliums in den nach H. Riehm erhaltenen Laktatauszügen auf einem von uns ausgearbeiteten kolorimetrischen und geänderten flammenphotometrischen Wege. Bodenkunde und Pflanzenernährung, Bd. 34, 1/2.

Heyer, K-U., A., Lale, U. Brinkmann. 1998. Standardarbeitsvorschrift SAV 3. [Buchverf.] H–J. Ehrig und U. Brinkmann. Verbundvorhaben Deponiekörper - Zusammenfassender Abschlußbericht zum Arbeitsgebiet Siedlungsabfälle. BUGH Wuppertal.

Hieltjes, H., M. Arnold, L. Lijklema. 1980. Fractionation of Inorganic Phosphates in Calcareous Sediments. Journal of Environmenal Quality Vol. 9 no 3. 1980, 9, S. 405-407.

- Jasinski, S. M. 2013.** Phosphate Rock. [Buchverf.] U.S.G.S. 2011 Minerals Yearbook. USA : U.S.G.S, 2013.
- Kalmykova, Y., K. Karlfeldt Fedje. 2013.** Phosphorus recovery from municipal solid waste incineration fly ash, Waste Management, Bd. 33, 6, S. 1403-1410.
- Killiches, F.. 2013.** Phosphat - Mineralischer Rohstoff und unverzichtbarer Nährstoff für die Ernährungssicherheit weltweit. [Hrsg.] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR). Hannover.
- Knappe, F., A. Böß, H. Fehrenbach, J. Giegrich, R. Vogt, G. Dehoust, D. Schüler, K. Wiegmann, U. Fritsche, 2007.** Stoffstrommanagement von Biomasseabfällen mit dem Ziel der Optimierung der Verwertung organischer Abfälle. Heidelberg, Darmstadt : Umweltbundesamt, Dessau- Roßlau. ISSN 1862-4804.
- Kratz, S., S. Haneklaus, E. Schnug. 2010.** Chemical solubility and agricultural performance of P-containing recycling fertilizers. Landbauforschung = vTI Agriculture and Forestry Research. Braunschweig, Bd. 60(4), S. 227-240.
- Leppin, Th. 2007.** Mobilisierungspotential unterschiedlicher Pflanzen für stabile Phosphatformen im Boden. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Agrarwissenschaften. Justus-Liebig-Universität Gießen.
- Lindsay, W. L. 1979.** Chemical Equilibria in Soils. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc.
- Luyten-Naujoks, K.. 2013.** Organische Dünger in der Landwirtschaft. [Hrsg.] BGK - Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V. Humus & Kompost aktuell,12.
- Maier, W., A. Weideler, J. Krampe, U. Rottl. 2005.** Entwicklung eines Verfahrens zur Phosphatrückgewinnung aus ausgefaultem Naßschlamm oder entwässertem Faulschlamm als gut Pflanzenverfügbares Magnesium-Ammonium-Phosphat, iat - Ingenieurberatung GmbH, Stuttgart.
- Meinfelder, T., U. Richers. 2008.** Entsorgung der Schlacke aus der thermischen Restabfallbehandlung. Wissenschaftliche Berichte, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, FZKA 7422. ISSN 0947-8620.
- Mocker, M., K. Fricke, I. Löh, M. Franke, T. Bahr, K. Münnich, M. Faulstich.** Urban Mining - Rohstoffe der Zukunft, Müll und Abfall, 10, S. 492 – 501, Erich-Schmidt-Verlag, Berlin
- Montag, D., WF. Everding, S. Malms, J. Pinnekamp, U. Arnold, M. Trimborn, H. Goldbach, J. Reinhardt, H. Fehrenbach, W. Klett, T. Lammers. 2015.** Phosphorstrategie für Deutschland - Vorschläge aus wissenschaftlicher Sicht. Korrespondenz Abwasser Abfall 11.
- Montag, D., J. Pinnekamp, C. Dittrich, W. Rath, M. Schmidt, A. Pfennig, A. Seyfried, M. Grömping, H. van Norden, P. Doetsch. 2011.** Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche mittels des nasschemischen PASCH-Verfahrens. J.Pinnekamp [Hrsg.], Gewässerschutz - Wasser - Abwasser (GWA), Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RTWH Aachen, Bd. 228.
- Montag, D., W. Everding, J. Pinnekamp. 2014.** Technische Rahmenbedingungen und Szenarien der zukünftigen Klärschlamm Entsorgung und Phosphorrückgewinnung. J. Pinnekamp [Hrsg.], Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft ab der RTWH Aachen e.V.

Murphy J., J.P. Riley. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 27: 31-36

Murschall, Arndt. 2015. Potenzial der Phosphorrückgewinnung auf Deponien und Altschlammplätzen in Nordrhein-Westfalen. Studienarbeit am Leichtweiß-Institut der Technischen Universität Braunschweig..

n.a. 2005. Kein Klärschlamm mehr auf Bauers Feldern. Gifhorner Rundschau. BZV Medienhaus GmbH, Gifhorn: 24 November 2005.

n.a. 2013. Mit Seaborne ist kein Geld zu verdienen. Gifhorner Rundschau. : BZV Medienhaus GmbH, Gifhorn: 4 Juni 2013.

Neubauer H., W. Schneider. 1923. Die Nährstoffaufnahme der Keimpflanzen und ihre Anwendung auf die Bestimmung des Nährstoffgehalts der Böden. In: *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung*, A. Wissenschaftlicher Teil, Vol. 2: 329-362.

Neubauer H. 1931. Die Keimpflanzenmethode nach Neubauer und Schneider. In: Honcamp F (Hrsg.) *Düngemittel und Düngung. Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre*, Band 2. Springer Verlag, Berlin. S. 882-902.

Olivia, J., A. Bernhardt, H. Reisinger, M. Domenig, H-J. Krammer. 2009. Klärschlamm - Materialien zur Abfallwirtschaft, Umweltbundesamt Österreich, Klagenfurth 2009.

Patyk, A., G. Reinhardt 1997. *Düngemittel - Energie- und Stoffstrombilanzen*. Heidelberg: Springer Fachmedien GmbH, Wiesbaden, ISBN 978-3-663-08015-2.

Pinnekamp, J. 2007 Stand der Phosphorelimination bei der Abwasserreinigung in NRW sowie Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und aus Prozesswässern der Schlammbehandlung, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, 2007.

Pinnekamp, J., K. Weinfurter, C. Satorius, J. von Horn, F. Tettenborn, S. Gäth, C. Waida, H. Fehrenbach, J. Reinhardt. 2011. *Phosphorrecycling - Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Bewertungskonzeptes für Deutschland (PhoBe)*, BmBF, Berlin.

Reimann, D. O. 1996. Schlackemenge und -inhaltsstoffe aus der therm. Restabfallbehandlung. VDI-Seminar Schlackeaufbereitung, -verwertung und -entsorgung. Bamberg: VDI, 13./14. Juni 1996.

Reuvers, J. 2008. Aufbereitung von P aus natürlichen Lagerstätten (Vortrag). Braunschweiger Nährstofftage. Braunschweig.

RMD Rhein-Main Deponie GmbH. 2016. www.deponiepark.de/. [Online] 11. Mai 2016. <http://www.deponiepark.de/willkommen/ueber-uns/standorte/schlackedeponie-offenbach/>.

Rotter, S. 2002. Schwermetalle in Haushaltsabfällen - Potenzial, Verteilung und Steuerungsmöglichkeiten durch Aufbereitung. Beiträge zu Abfallwirtschaft / Altlasten. Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten an der Technischen Universität Dresden, Bd. 27. ISBN 3-934253-16-4.

Scheidig, K., J. Mallon, M. Schaaf. 2010. Zukunftsfähige Klärschlammverwertung. KA Korrespondenz Abwasser Abfall 9S. 902-912.

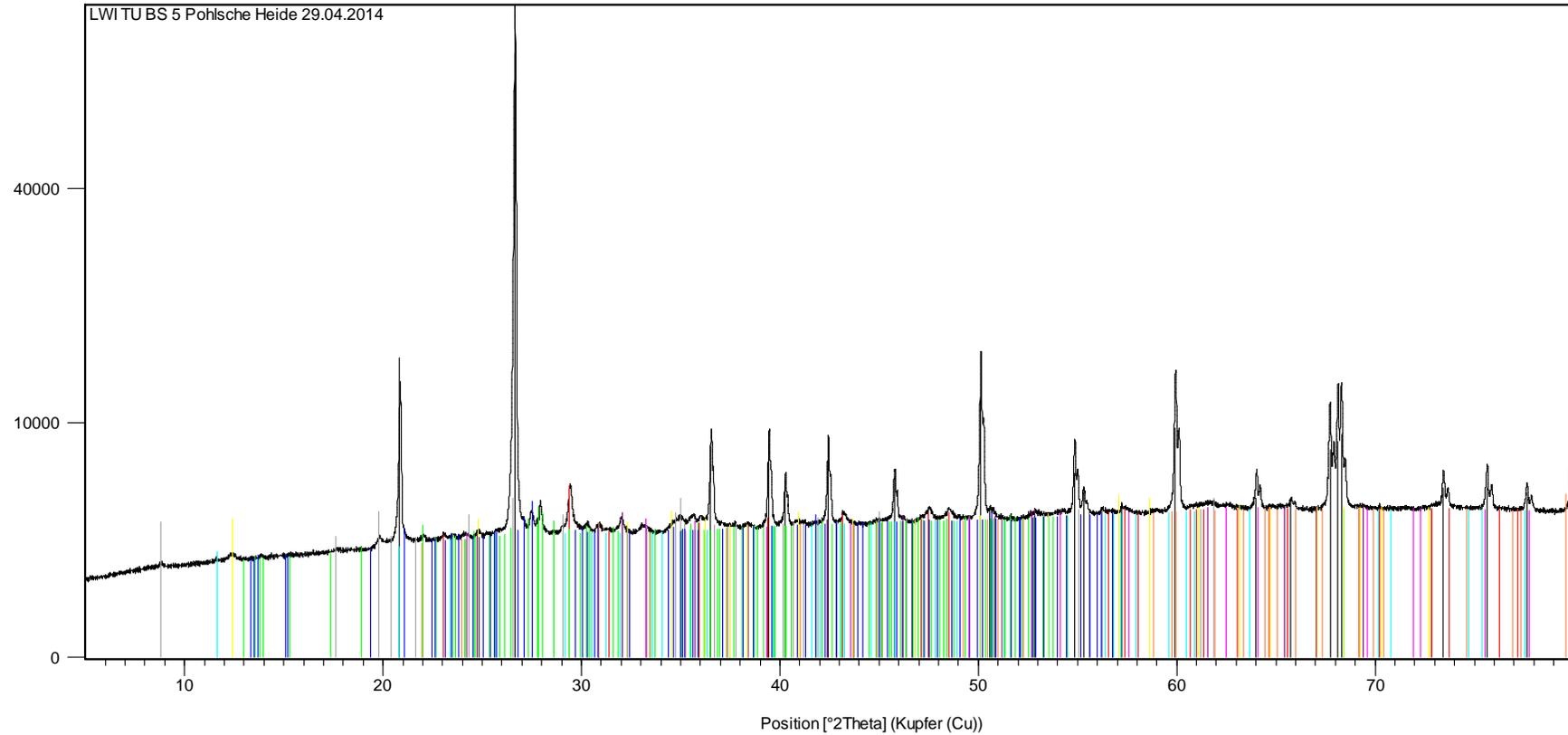
Schnug, E. 2012. Uran in Phosphor-Düngemitteln und dessen Verbleib in der Umwelt. *Strahlentelex*, 612/613.

- Schüler, H. 1969.** Die CAL- Methode, eine neue Methode zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphates in Boden, Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, Bd. 123, 1, S. 48-63.
- Spillmann, P. 1987.** Einflüsse verschiedener Deponietechniken einwohnergleicher Müll- und Klärschlamm Massen auf die Nutzungsdauer von Abfalldeponien. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades an der Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig.
- Statistisches Bundesamt. 2015.** https://www.genesis.destatis.de/genesis/online/data;jsessionid=25E5B0F9EBF234264105C87C10958809.tomcat_GO_2_1?operation=abrufabelleAbrufen&selectionname=32214-0001&levelindex=1&levelid=1445436875747&index=1. [Online] 2015. [Zitat vom: 21. 10 2015.]
- U.S.G.S. 2005-2015.** United States Geological Survey Mineral Commodity Summaries. USA,, 2005-2015. Online: http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/ [18.07.2016]
- U.S.G.S. 2013.** United States Geological Survey Mineral Yearbook. USA,, 2005-2015. Online: http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/ [18.07.2016]
- UBA. 2016.** Umwelt Bundesamt. [Online] 15. 03 2016. [Zitat vom: 24. 03 2016.] <https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/dioxine>.
- VDLUFA. 1991.** Methodenhandbuch. Darmstadt : VDLUFA-Verlag, 1991. Bd. 1 Die Untersuchung von Böden. ISBN 978-3-941273-13-9.
- VDLUFA. 2007.** VDLUFA-Methodenbuch Band II.1: Die Untersuchung von Düngemitteln. VDLUFA-Verlag, Darmstadt.
- Vökl, S. 2015.** Einfluss der Alterung auf die Phosphatfraktionierung deponierter Klärschlamm Massen. *Studienarbeit am Leichtweiß-Institut für Wasserbau*. Unveröffentlicht
- Weideler, A., K. Brechtel, W. Maier, J. Krampe, U. Rott. 2005.** Phosphorrückgewinnung als MAP mittels saurer Rücklösung aus Faulschlamm. In: U. Rott [Hrsg.] Rückgewinnung von Nährstoffen aus Abwasser und Klärschlamm und Reduzierung der Rückbelastung. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Bd. 184, Industrieverlag GmbH, Oldenbourg.
- Wiechmann, B., C. Dienemann, C. Kabbe, S. Brandt, I. Vogel, A. Roskosch 2012.** Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland. [Hrsg.] Umweltbundesamt (UBA). Dessau-Roßlau.
- Wiesler, F., M. Armbruster, D. Martens, K. Seibert, K. Wies. 2014.** Nutzen und Risiken der landwirtschaftlichen Klärschlammverordnung. Fachtagung zur Zukunft der Klärschlammverwertung, Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Ernährung, Weinbau und Forsten Rheinland Pfalz Mainz.
- WSRW. 2015.** P for Plunder - Morocco's exports of phosphates from occupied Western Sahara 2014. Wellington, NZ: Western Sahara Resource Watch (WSRW) 978-82-93425-00-7.

Anhang

XRD-Scan - SiA

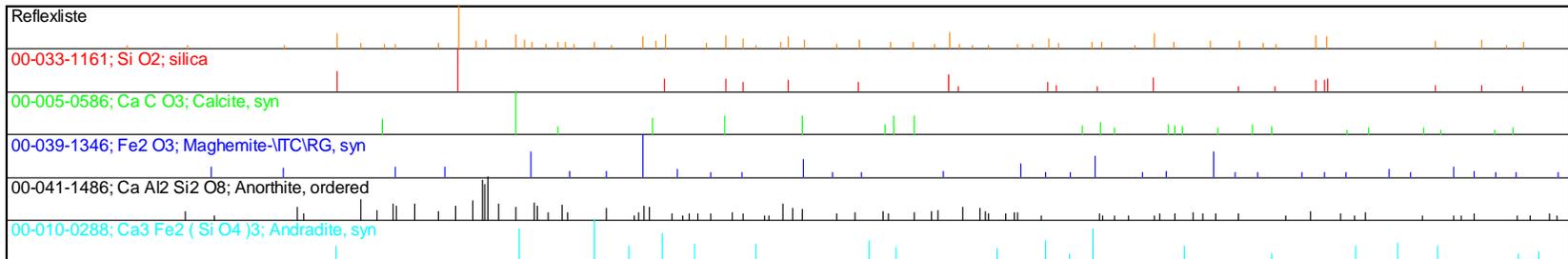
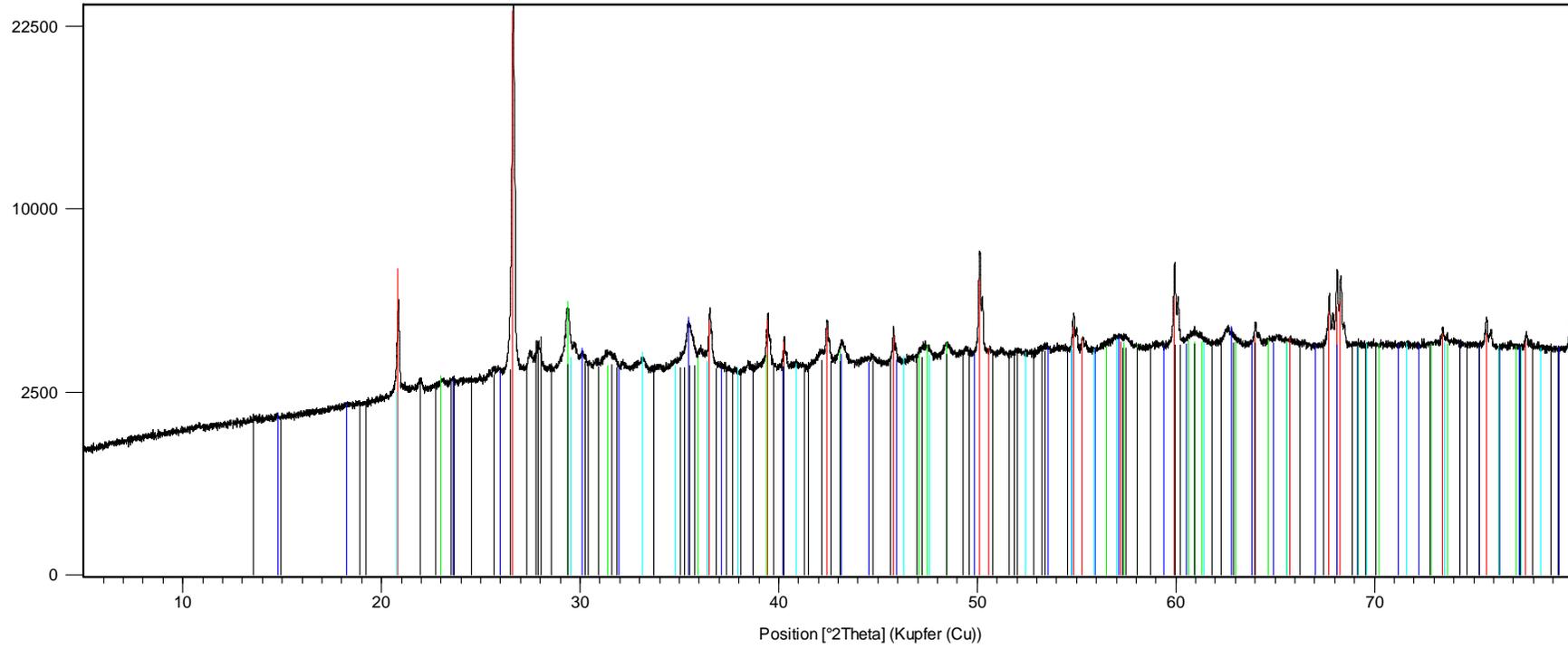
Impulse



Reflexliste
00-033-1161; Si O ₂ ; silica
00-005-0586; Ca C O ₃ ; Calcite, syn
00-007-0026; K Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ ; Muscovite-1\ITMRG, syn
00-011-0293; Ca P O ₃ (OH) _{1/2} H ₂ O; Brushite
00-012-0301; Ca Al ₂ Si ₂ O ₈ ; Anorthite, ordered
00-019-0932; K Al Si ₃ O ₈ ; Microcline, intermediate
00-024-0072; Fe ₂ O ₃ ; Hematite
00-036-0426; Ca Mg (C O ₃) ₂ ; Dolomite
00-012-0531; Fe C O ₃ ; Siderite
00-039-0348; Fe ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ; Greenalite-1\ITMRG

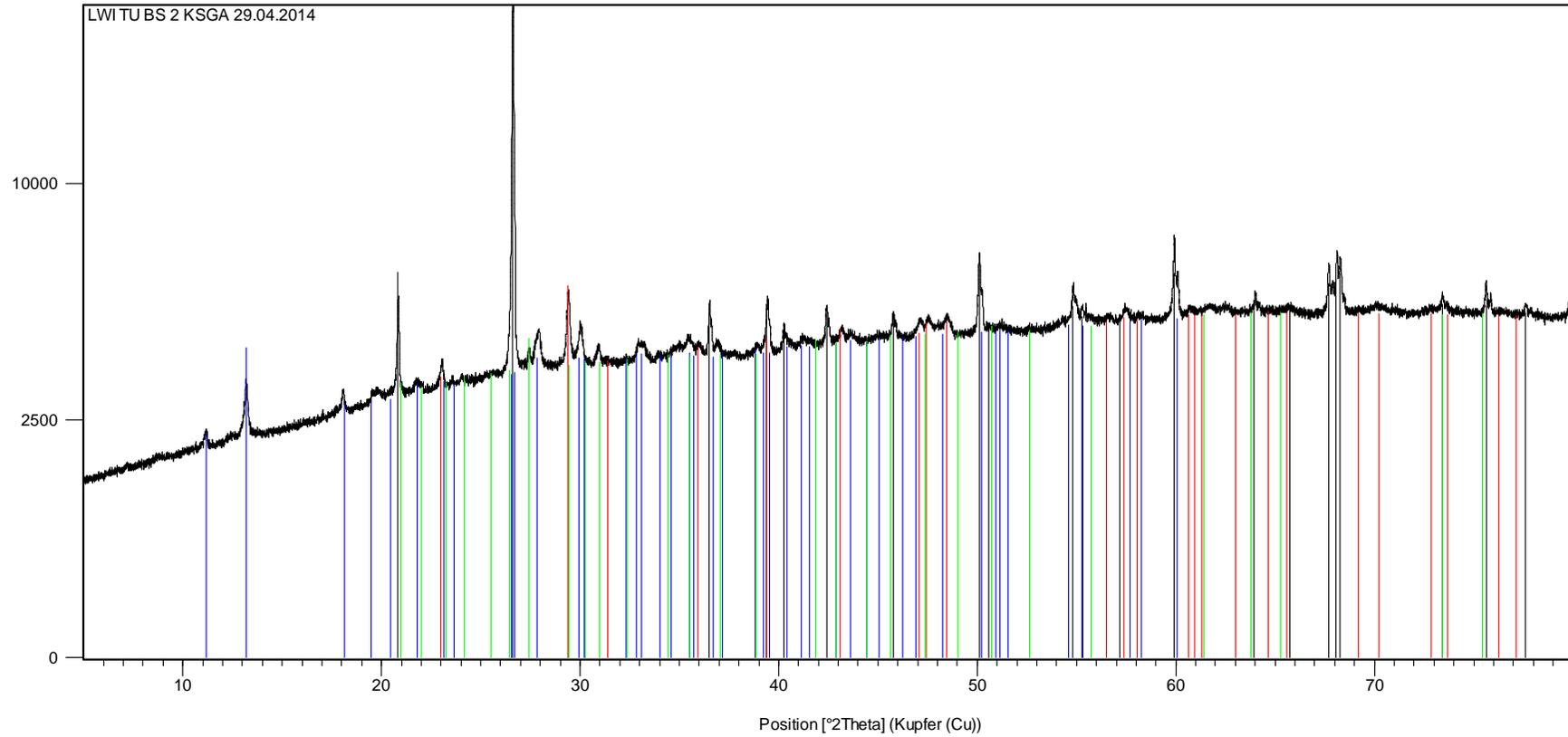
XRD-Scan - MVS

Impulse



XRD-Scan – KSnat

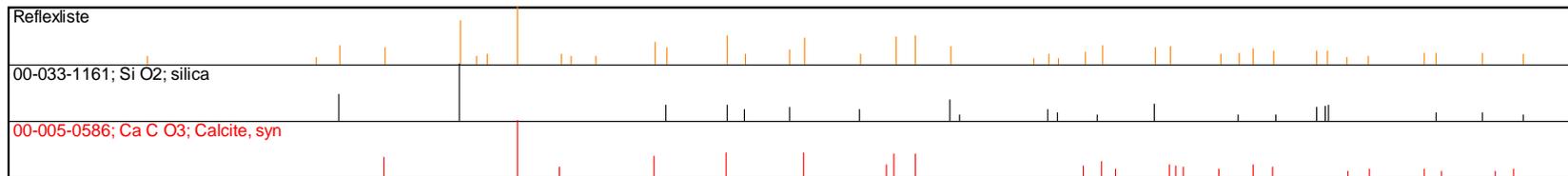
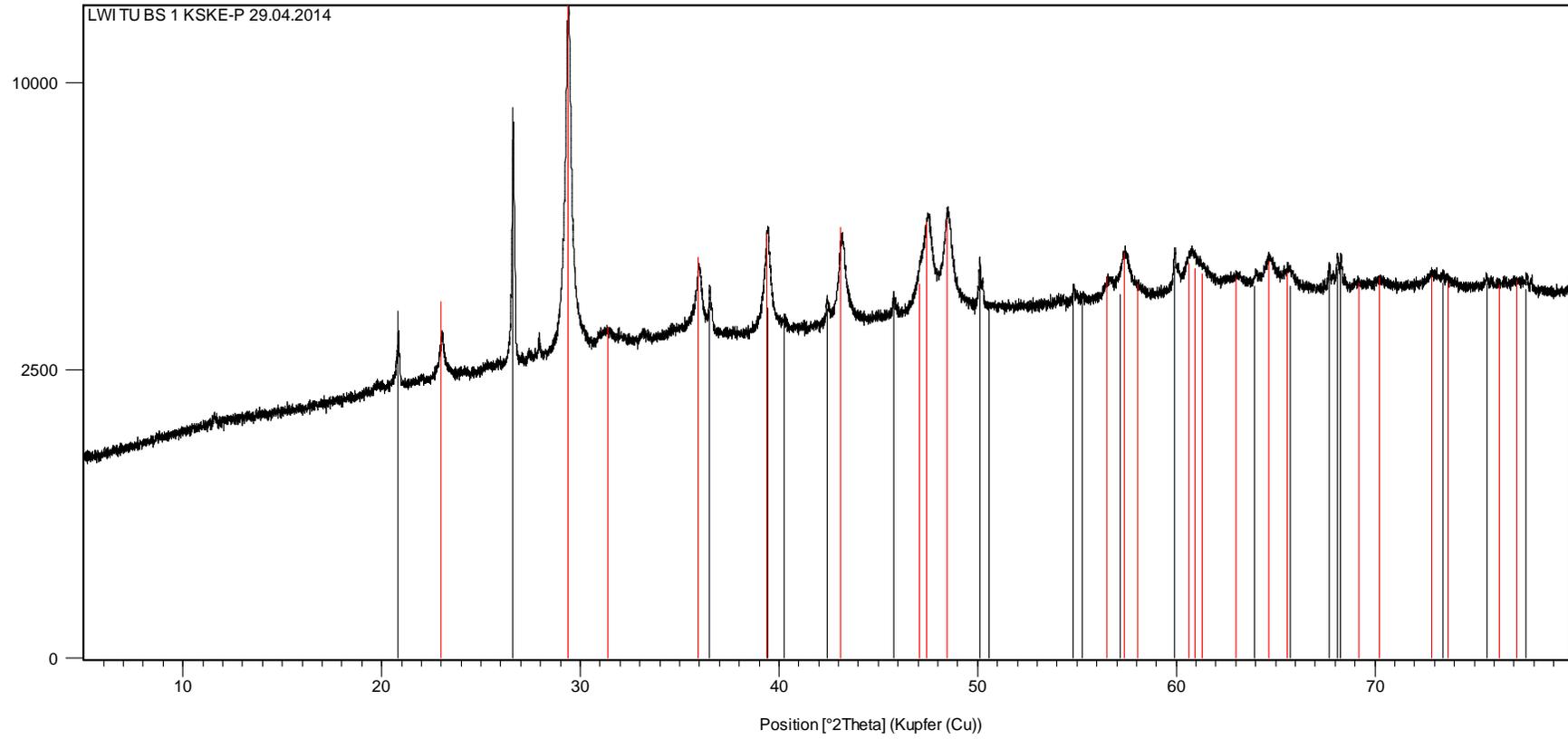
Impulse



Reflexliste
00-033-1161; Si O2; silica
00-005-0586; Ca C O3; Calcite, syn
00-030-0662; Fe3 (P O4)2 !8 H2 O; Vivianite, syn
00-012-0703; K Al Si3 O8; Microcline

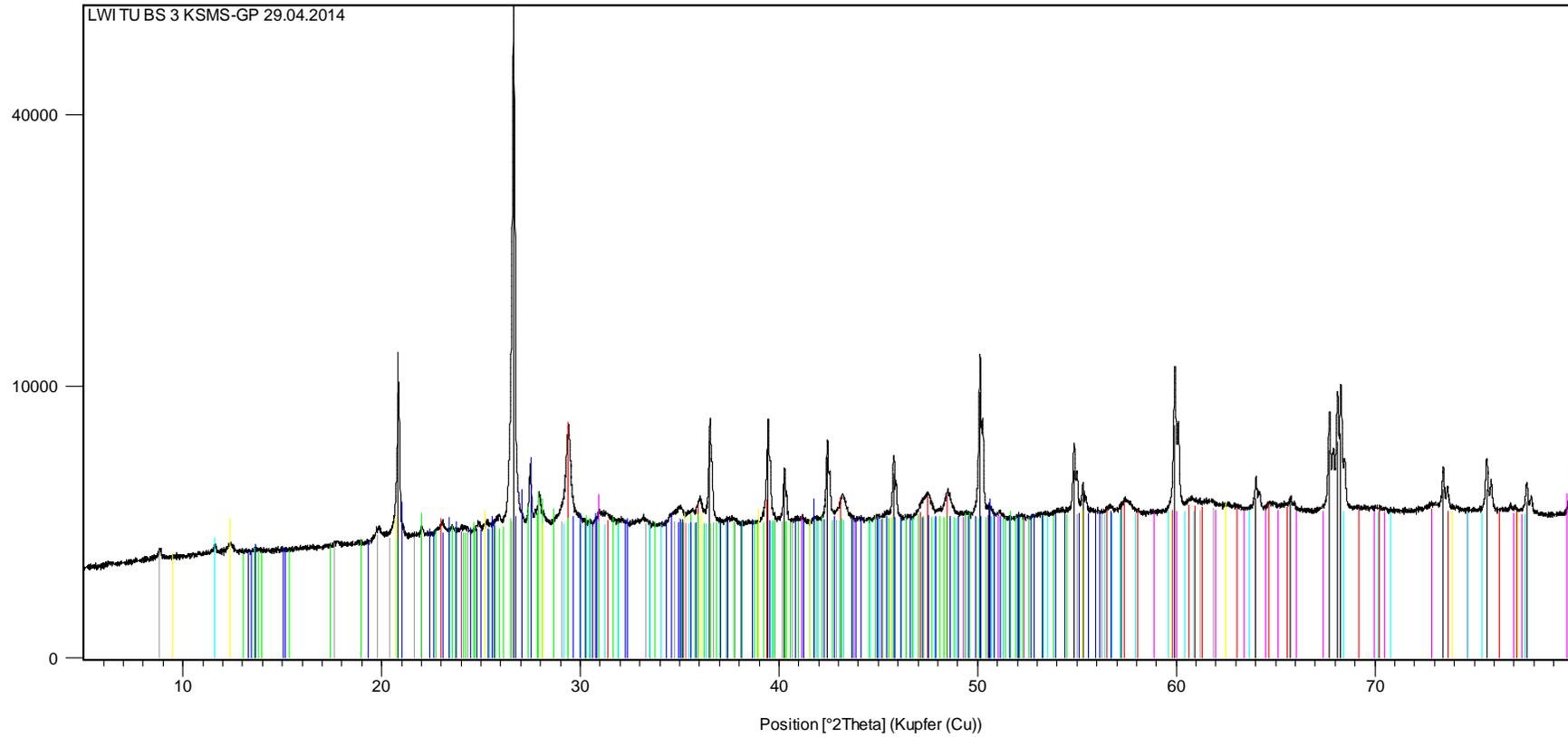
XRD-Scan – KSke

Impulse



XRD-Scan – KSms

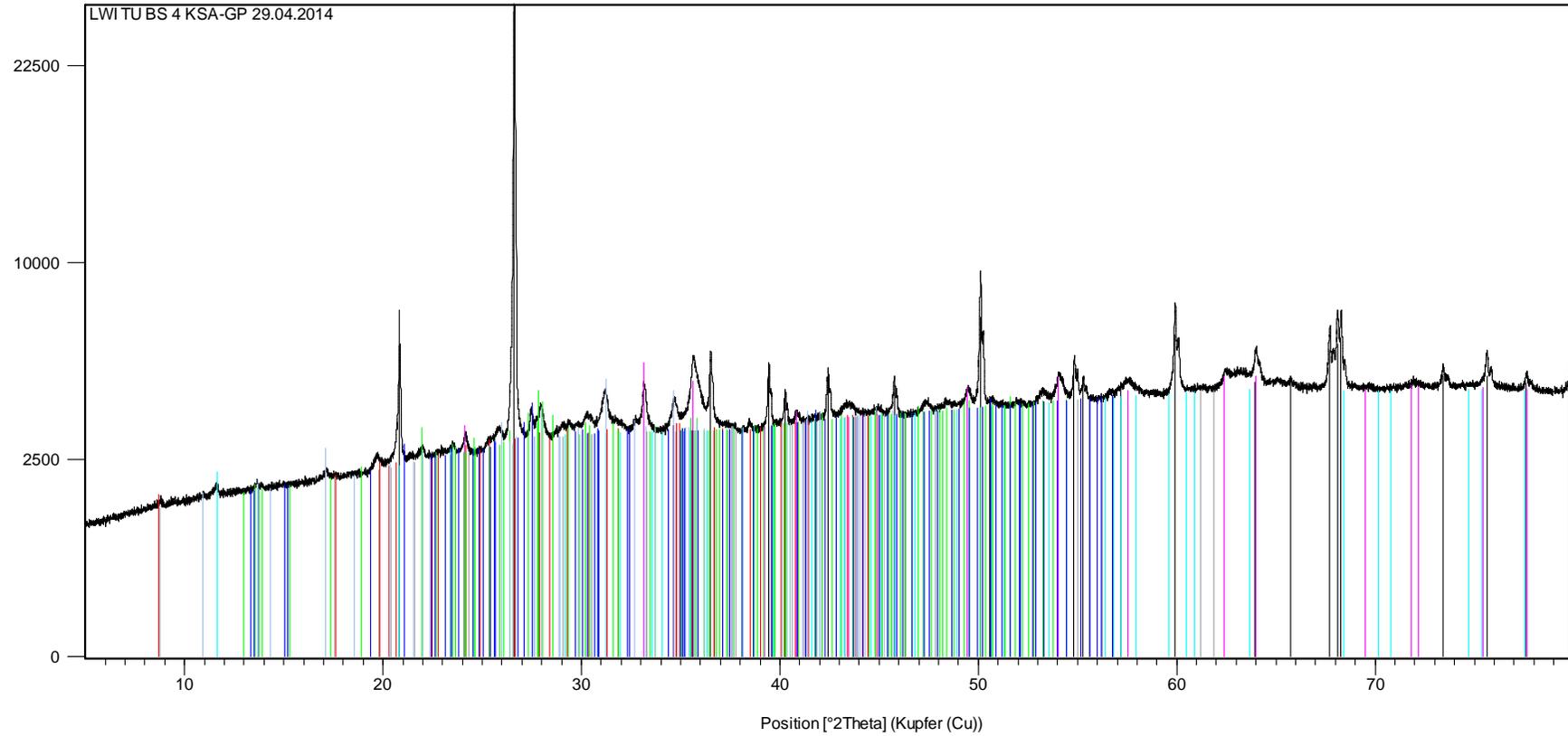
Impulse



Reflexliste
00-033-1161; Si O ₂ ; silica
00-005-0586; Ca C O ₃ ; Calcite, syn
00-036-0426; Ca Mg (C O ₃) ₂ ; Dolomite
00-007-0025; K Al ₂ Si ₃ Al O ₁₀ (OH) ₂ ; Muscovite-1\ITMRG, syn
00-012-0301; Ca Al ₂ Si ₂ O ₈ ; Anorthite, ordered
00-011-0293; Ca P O ₃ (OH) 1/2 H ₂ O; Brushite
00-029-1490; Na _{0.3} Al ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₆ 1/4 H ₂ O; Kaolinite-montmorillonite
00-019-0932; K Al Si ₃ O ₈ ; Microcline, intermediate

XRD-Scan – KSA

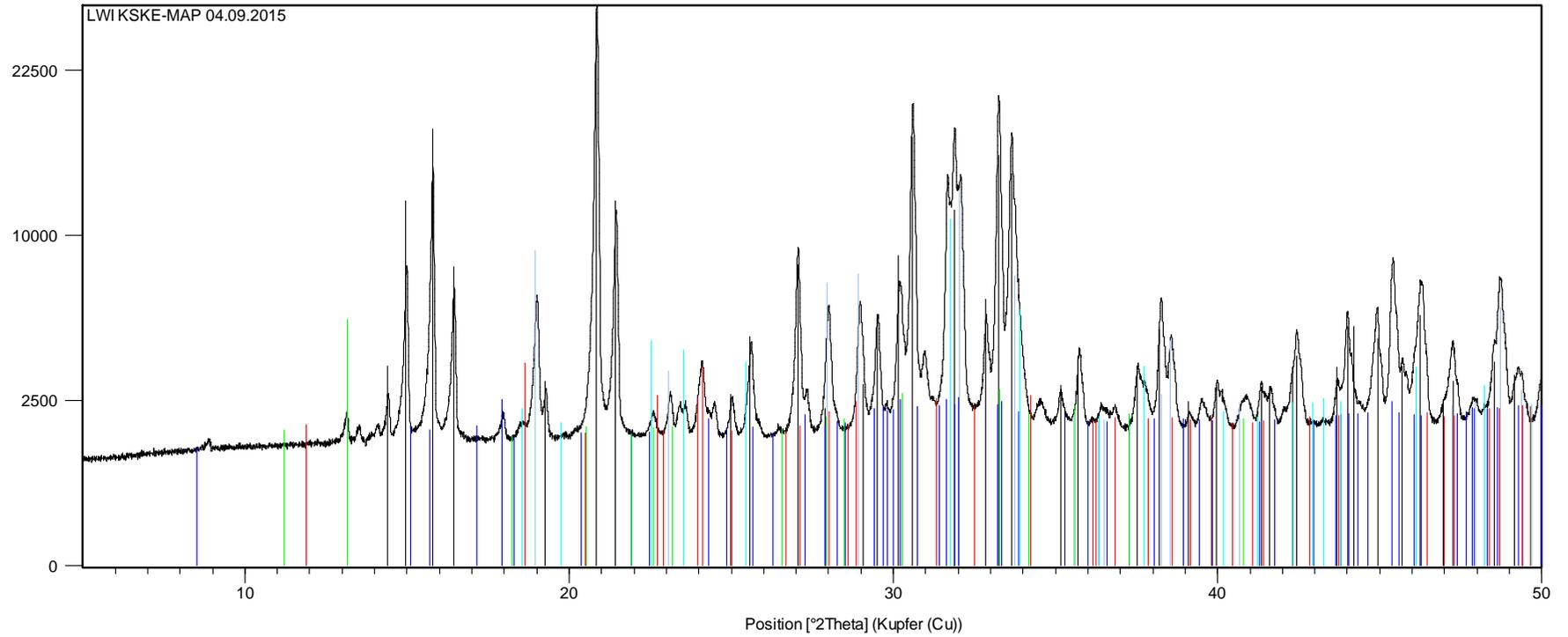
Impulse



Reflexliste
00-033-1161; Si O2; silica
00-034-0175; (K, Na) Al2 (Si, Al)4 O10 (OH)2; Muscovite-2 [TM#2] RG
00-011-0293; Ca P O3 (OH) 1/2 H2 O; Brushite
00-024-0072; Fe2 O3; Hematite
00-007-0025; K Al2 Si3 Al O10 (OH)2; Muscovite-1 [TM#1] RG, syn
00-012-0301; Ca Al2 Si2 O8; Anorthite, ordered
00-019-0932; K Al Si3 O8; Microcline, intermediate
00-042-0578; Ca18 Mg2 H2 (P O4)14; Whitlockite, syn

XRD-Scan – MAP aus KSke

Impulse



Übersicht + Reflexliste
00-015-0762; N H4 Mg P O4 !6 H2 O; Struvitel, syn
00-025-0532; Mg S O4 !5 H2 O; Pentahydrate, syn
00-024-1132; Na2 S O4; Sodium Sulfate
00-033-0878; Mg3 (P O4)2 !8 H2 O; Magnesium Phosphate Hydrate
00-025-0034; N H4 H S O4; Ammonium Hydrogen Sulfate
00-037-1465; Na2 S O4; Thenardite, syn

