

Ökologisches Phosphor-Recycling aus Klärschlamm mittels Pyrolyse

Phosphor – ein lebenswichtiger Rohstoff

Phosphor ist für alle biologischen Organismen essentiell. Phosphorverbindungen sind Bestandteil der DNA- und RNA-Moleküle, der Trägersubstanz der Erbinformationen aller Lebewesen. Die stark phosphorhaltige Verbindung Adenosintriphosphat (ATP) spielt eine entscheidende Rolle beim Energiestoffwechsel der Zellen. Die Phosphorylierung ist einer der wichtigsten Regulationsmechanismen in Organismen. Außerdem sind Phosphate auch ein elementarer Bestandteil des pH-Puffersystems im Blut.

Die Trockenmasse von terrestrischen Pflanzen enthält ca. 0,2 % Phosphor, die von Säugetieren wie Menschen ca. 4 %. Die Gerüstsubstanz von Knochen und Zähnen besteht hauptsächlich aus Hydroxylapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$). Somit enthält der Körper eines Menschen von 70 kg Gewicht etwa 700 Gramm Phosphor, wovon 600 g fest im Knochensystem gebunden sind.

Die Phosphatverfügbarkeit wirkt für Pflanzen vielfach als limitierender Wachstumsfaktor, weswegen in der Landwirtschaft große Mengen phosphathaltigen Düngers ausgebracht werden müssen. Durch den intensiven Einsatz von phosphathaltigen Düngern in der Landwirtschaft konnte gerade in Deutschland der Ertrag pro Hektar seit dem 2. Weltkrieg etwa auf das 4-fache gesteigert werden!

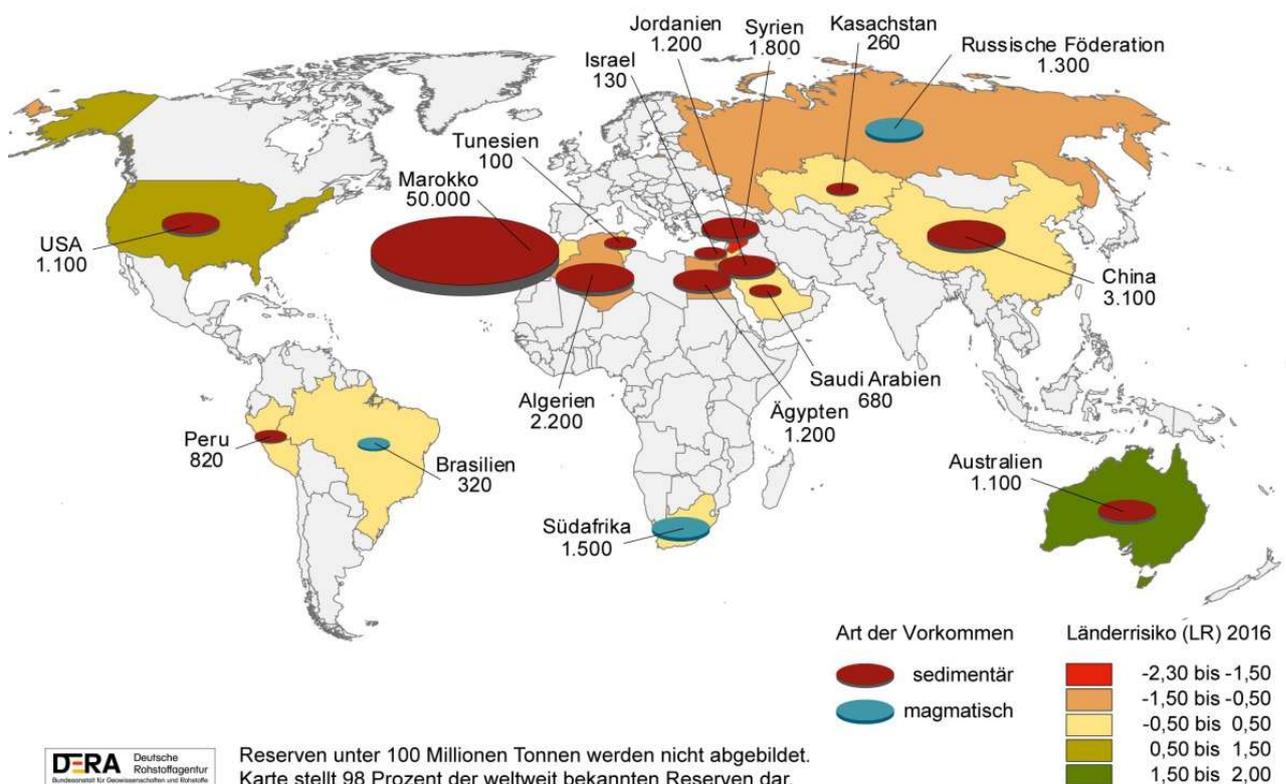


Vorkommen und Gewinnung

In der Natur kommt Phosphor ausschließlich in gebundener Form, hauptsächlich Phosphaten, in der Erdkruste vor. Die größten Vorkommen an Phosphat-Mineralien findet man in Afrika (Marokko, Westsahara), in China und den USA (Florida). Die kontinentalen Vorkommen reichen nur noch für wenige Jahrzehnte; Schätzungen variieren zwischen 50 und 130 Jahren.

Jährlich werden weltweit ca. 100 Millionen Tonnen an Rohphosphaten gefördert. Davon werden etwa 90 % zur Herstellung von Düngemitteln verwendet. Phosphor kann in Düngemitteln derzeit durch keinen anderen Stoff ersetzt werden.

Phosphatreserven in Mio. t.



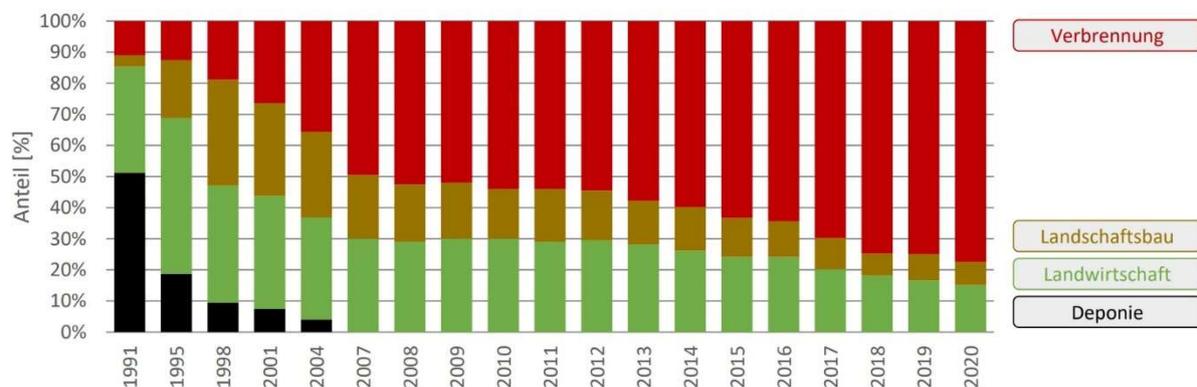
Da es in Europa keine Phosphorvorkommen gibt, sind wir zu 100% von Importen abhängig. Alleine Deutschland verbraucht jährlich ca. 120.000t Phosphor in Form von Mineraldüngern. Der Hauptteil des nach Europa importierten Phosphats zur Düngemittelproduktion stammt aus Marokko. Die Bodenschichten aus welchen das Phosphat gewonnen wird sind stark mit Kadmium und Uran belastet. Laut Umwelt Bundesamt (UBA) werden durch die Ausbringung von Mineraldünger in Deutschland jährlich rund 167 Tonnen Uran auf den landwirtschaftlichen Flächen verteilt. Auch die sehr hohe Kadmiumbelastung auf den Feldern stammt hauptsächlich aus dem ausgebrachten Mineraldüngern.

Trotz der extremen Abhängigkeit vom Import eines so essentiellen Rohstoffs wie Phosphor und der laufenden Verseuchung unserer Agrarflächen durch Mineraldünger aus Marokko, gibt es bis heute keine Anlagen im industriellen Maßstab zum Phosphor-Recycling. Obwohl der jährliche Verbrauch an Phosphor in Deutschland zu über 70% durch Phosphor-Recycling aus Klärschlamm gedeckt werden könnte.

Gesetzliche Regelung zur Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlamm

Im Zuge der neuen Vorgaben §3a AbfKlärVNOV (Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung basierend auf der Novelle zur AbfKlärV 2017) müssen alle Klärwerke in Deutschland bis Ende 2023 einen Bericht vorlegen, in dem die geplanten Maßnahmen zur Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlamm dargestellt sind. Diese Maßnahmen müssen dazu führen, dass jedes Klärwerk bis 2029 eine Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlamm betreibt, wenn der Klärschlamm mehr als 20g Phosphor pro kg Trockenmasse Klärschlamm enthält. Somit fallen ca. 95% des in Deutschland anfallenden Klärschlammes unter diese zukünftige Recycling-Pflicht.

Gleichzeitig verbietet die AbfKlärVNOV weitgehend das Ausbringen von Klärschlämmen auf agrarwirtschaftlich genutzte Bodenflächen, um eine Belastung der Böden mit Schadstoffen aus dem Klärschlamm zu vermeiden. Dieses Verbot gilt für alle Abwasserbehandlungsanlagen für mehr als 100.000 Einwohner ab 2029 und für Anlagen mit einer Größe mindestens 50.000 Einwohnern ab 2032.

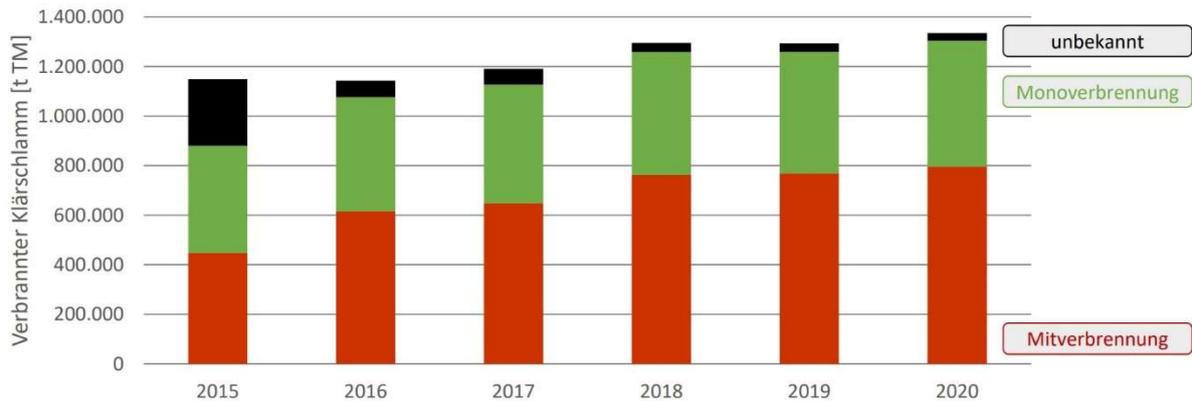


Quelle Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe, RWTH Aachen. Die zugrundeliegenden Daten sind vom Statistischen Bundesamt.

Aktuell werden knapp 80% des in Deutschland anfallenden Klärschlammes verbrannt.

Auf Grund der steigende gesetzlichen Einschränkungen zur bodenbezogenen Verwertung des Klärschlammes ist davon auszugehen, dass dieser Anteil der Verbrennung des Klärschlammes weiter zunehmen wird.

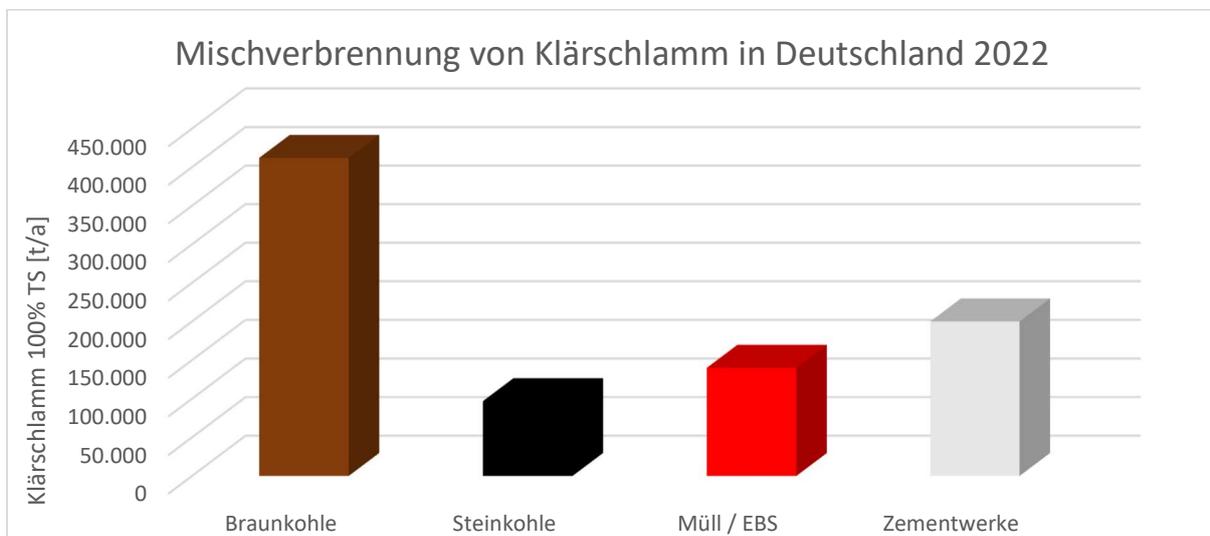
Bei der Verbrennung ist zwischen der stoffreiner Monoverbrennung und einer Mitverbrennung zu unterscheiden, bei der Klärschlamm anderen Brennstoffen beigemischt wird. Knapp 2/3 des in Deutschland verbrannten Klärschlammes wird aktuell in Mischverbrennungsanlagen entsorgt:



Quelle: Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe, RWTH Aachen. Die zugrundeliegenden Daten sind vom Statistischen Bundesamt.

Vor der Verbrennung wird der Klärschlamm mittels Zentrifugen oder Pressen entwässert. Trotzdem hat der Klärschlamm, wenn er der Verbrennung zugeführt wird, einen Wassergehalt von ca. 75%. Um den Klärschlamm verbrennen zu können, muss er deshalb mit der Abwärme der Verbrennungsanlage auf einen Wassergehalt von ca. 20 – 30% getrocknet werden.

Durch den recht geringen Brennwert von Klärschlamm bringt die Verbrennung nur wenig Energieertrag. Bei Monoverbrennungen muss die Verbrennung sogar mittels einer Stützflamme (meist mit Öl oder Gas betrieben) in Gang gehalten werden.



Energetisch rechnet sich der Einsatz von Klärschlamm als Brennstoff kaum.

Die Betreiber der Verbrennungsanlagen werden aber für die Entsorgung von Klärschlamm von den Kläranlagenbetreibern bezahlt. Somit ist die thermische Entsorgung des Klärschlammes für die Betreiber der Verbrennungsanlagen wirtschaftlich sehr interessant, auch wenn diese Verbrennung einen recht geringen energetischen Ertrag bringt.

Bei der Verbrennung von Klärschlamm handelt es sich somit eigentlich um eine stoffliche Entsorgung und widerspricht somit dem deutschen Kreislaufwirtschaftsgesetz. Das deutsche Kreislaufwirtschaftsgesetz besagt, dass die weitestgehend stoffliche Nutzung von Abfällen Vorrang

zu genießen habe. Erst wenn oder soweit dies nicht möglich ist, darf an eine energetische Verwertung gedacht werden.

Der Produzent des Klärschlammes, also der Betreiber der Kläranlage, ist ab 2029 für das Phosphor-Recycling vollumfänglich verantwortlich. Es reicht somit nicht aus, wenn der Klärschlamm zur Verbrennung gegeben wird. Der Betreiber der Kläranlage muss sicherstellen, dass nach einer Verbrennung aus der Klärschlammmasche der Phosphor zurück gewonnen wird. Dabei ist zu beachten:

- 1) Eine Phosphor-Rückgewinnung ist nur aus der Asche einer stoffreien Klärschlammverbrennung möglich. Es gibt spezielle Monoverbrennungsanlagen für Klärschlamm in Deutschland, aber wie oben dargestellt, wird der überwiegende Teil des Klärschlammes in den allgemeinen Müllverbrennungsanlagen entsorgt. Eine solche Mischverbrennung ist nach 2023 im Rahmen der Transformationspläne nicht mehr erlaubt. Für eine Monoverbrennung aller in Deutschland anfallenden Klärschlämme gibt es aber bei weitem nicht ausreichende Kapazitäten in den vorhandenen Verbrennungsanlagen.
- 2) Es gibt bis heute noch kein großtechnisches Verfahren zur Phosphor-Recycling aus Klärschlammmasche. Entsprechend gibt es auch keine Anlagen die auf absehbare Zeit eine Aufbereitung der Asche ermöglichen. Zum heutigen Stand ist somit selbst eine Monoverbrennung des Klärschlammes keine Lösung für eine Recycling-Strategie.

Recycling-Technologien

Die „Deutsche Phosphor-Plattform DPP e.V.“ ist ein Netzwerk aller Firmen, Universitäten und Kläranlagenbetreibern die aktuell an verschiedenen Technologien zur Phosphor-Rückgewinnung arbeiten.

Seit 2017 werden unter dem Forschungsprojekt „RePhoR“ der DPP sieben unterschiedliche Verbundprojekte zur Erforschung unterschiedlicher Recycling-Technologien vom Bund gefördert. Ziel der Forschungsprojekte ist der Bau jeweils einer Pilotanlage im industriellen Maßstab.

An diesen Projekten sind hauptsächlich Hersteller und Betreiber von Verbrennungsanlagen beteiligt. Somit ist es kaum verwunderlich, dass sich alle 7 Projekte mit dem Phosphor-Recycling aus Asche beschäftigen. Kein einziges der staatlich geförderten Projekt beschäftigt sich mit dem direkten Phosphor-Recycling aus Klärschlamm.

Auf dem DPP-Forum am 13.10.2022 haben alle 7 Verbundprojekte den aktuellen Stand der jeweiligen Technologien dargestellt. Dabei ist auffällig:

- 1) Alle Projekte sind noch im Status der Laborversuche
- 2) Einige Projekte haben mit dem Rohbau der Gebäude für die Pilotanlagen begonnen
- 3) Kein einziges Projekt hat nach 5 Jahren Projektlaufzeit mit dem Aufbau einer Anlage im industriellen Maßstab begonnen
- 4) Alle Projekte benötigen mindestens weitere 8-10 Jahre bis zur einer möglichen Serienreife
- 5) Alle Technologien zum Phosphor-Recycling aus Asche benötigen große Mengen an Säuren zur Fällung des Phosphors und sind somit nicht ökologisch nachhaltig

- 6) auf Grund der hohen Verbrennungstemperaturen liegt das Phosphat in der Klärschlammasche überwiegend in schwer wasserlöslicher Form vor. Es ist kaum pflanzenverfügbar und benötigt eine aufwendige und teure Aufbereitung.

Für Kläranlagenbetreiber ergibt sich daraus die Schlussfolgerung, dass es bis 2029 keine industriell nutzbare Technologie und erst Recht keine großindustriellen Anlagen zum Phosphor-Recycling aus Asche geben wird.

Somit ist zu erwarten, dass die Asche bis zur Verfügbarkeit entsprechender Phosphor-Recyclinganlagen stoffrein zwischengelagert werden muss. Dies führt für Kläranlagenbetreiber zu unvorhersehbaren Zusatzkosten für diese unabsehbare Dauer dieser „Zwischenlagerung“.



Ökologische Belastung durch Phosphor-Recycling aus Klärschlammasche

Jährlich fallen in deutschen Klärwerken ca. 7,1 Millionen Tonnen Klärschlamm mit einem Trockensubstanzanteil (TS) von 25% an.

Dieser Klärschlamm muss bei allen Methoden des Phosphor-Recyclings getrocknet werden bis zu einer Restfeuchtigkeit von ca. 20 – 30%. Auch bei der Verbrennung des Klärschlammes findet diese Trocknung vor der Oxidation statt. Dadurch wird der Verbrennung Wärmeenergie entzogen.

Bei anderen Recyclingverfahren muss der Klärschlamm zuerst getrocknet werden, bevor die weitere Verarbeitung stattfinden kann. In der Energiebilanz unterscheiden sich die unterschiedlichen Verfahren hier nur wenig.

Die 7,1 Millionen Tonnen Klärschlamm mit 25% TS entsprechen einer Masse von ca. 1,77 Millionen Tonnen bei 100% Trockenmasse. Der Kohlenstoffgehalt liegt bei Klärschlamm im Mittel bei 28% der Trockenmasse.

Folglich werden bei der Verbrennung dieser Trockenmasse jährlich ca. 1,8 Millionen Tonnen CO₂ freigesetzt. Bei diesen direkten CO₂-Emissionen sind die Emissionen des notwendigen Stützfeuers nicht einberechnet.

Zusätzlich ist zu beachten, dass bei Monoverbrennungsanlagen auf Grund des niedrigen Energieertrag der Feuerung in der Regel keine Nutzung der Abwärme in Form von Strom- oder Dampfproduktion stattfinden kann.

Eine Nutzung der Abwärme aus Monoverbrennungsanlagen in Fernwärmenetzen wäre zwar technisch möglich, aber Anlagen dieser Größe werden sicherlich nicht in der Nähe eines Wohngebietes genehmigt und errichtet. Somit scheidet auch diese Nutzung der Abwärme aus.



Bei der Verbrennung wird somit kein wirtschaftliches End- oder Zwischenprodukt oder nutzbare Energieform erzeugt. Genau betrachtet handelt es sich somit bei der Klärschlammverbrennung nicht um eine Nutzung, sondern um eine thermische Entsorgung. Dies widerspricht aber, wie bereits oben dargestellt, dem Vorgaben des Kreislaufwirtschaftsgesetzes.

Bei der ausschließlichen Monoverbrennung des in Deutschland anfallenden Klärschlammes würden ca. 692.000 t Asche entstehen. Im Rahmen des Forschungsprojektes „AMPHORE“, durchgeführt vom Ruhrverbands, wurde für unterschiedliche Phosphor-Recycling-Methoden aus Klärschlamm-Asche das CO₂-Äquivalent berechnet. Die ermittelten Werte liegen ca. zwischen 580 kg und 740 kg CO₂ pro 1.000 t Asche. Nimmt man den Mittelwert von 660 kg CO₂ pro 1.000 t Asche, so ergibt sich ein jährliches CO₂-Äquivalent von 457 t für das Phosphor-Recycling aus Klärschlamm-Asche.

Monoverbrennungsanlagen können nicht als kleine, dezentrale Einheiten betrieben werden, sondern es müsste ein Netz aus regionalen Anlagen über ganz Deutschland aufgebaut werden. Der dann notwendige Transport des Klärschlammes zu diesen Monoverbrennungsanlagen würde zu einem großen zusätzlichen Verkehrsaufkommen führen.

Bei einer mittleren Transportgewicht von 20t pro LKW, wären jährlich 88.500 LKW Fahrten nötig, um den entwässerten Klärschlamm von den Klärwerken zu der jeweils nächst gelegenen Monoverbrennungsanlage zu transportieren. Natürlich auch ebenso viele leere Rückfahrten. Die Schätzungen zur durchschnittlichen Entfernung einer Kläranlage zur nächsten

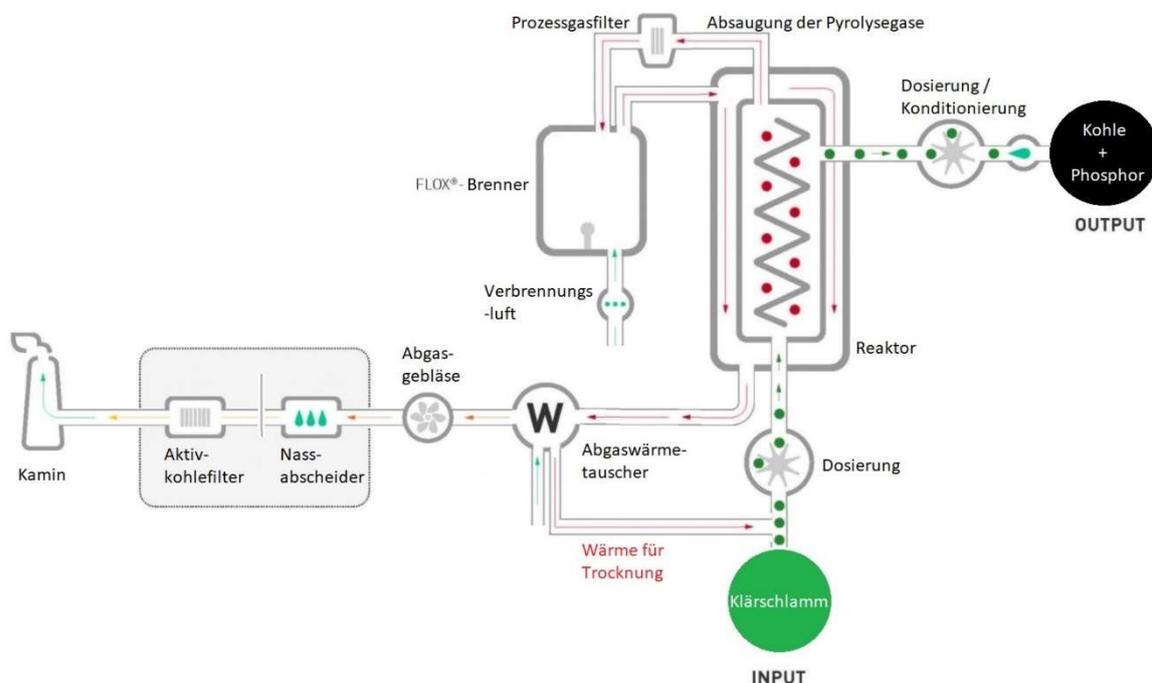
Monoverbrennungsanlage schwanken zwischen 100km und 150km. Selbst bei der optimistischen Annahme von einem durchschnittlichen Transportweg von 100km pro Fahrtweg würde sich daraus CO₂-Emissionen von 10.443 t pro Jahr für die Hinfahrten (0,059kg CO₂ / 100km und t Transportlast) und 6.266 t für die leeren Rückfahrten (Faktor 0,6) ergeben.
Der eventuell notwendige Transport der Klärschlammmasche zu einem entfernt gelegenen Phosphor-Recycling-Betrieb ist dabei noch nicht berücksichtigt.

Für den Gesamtprozess der Monoverbrennung und dem anschließenden Phosphor-Recyclings aus der Asche ergeben sich somit jährliche CO₂-Emissionen von mindestens 1,82 Millionen Tonnen.

Phosphor-Recycling mittels Pyrolyse

Bei der Pyrolyse wird getrockneter Klärschlamm unter Sauerstoffabschluss auf eine Temperatur von 750°C bis 800°C erhitzt. Dabei verdampfen die organischen Substanzen des Klärschlamms. Dadurch werden auch alle im Klärschlamm enthaltenen Keime, Hormone, Medikamentenreste und Microplastik zu 100% zerstört und Schwermetalle werden angereichert. Durch die Abwesenheit von Sauerstoff wird der Kohlenstoff und andere anorganische Substanzen, wie auch Phosphor, nicht oxidiert, sondern bleiben in der entstehenden Kohle gespeichert.

Die während dieser Karbonisierung entstehenden Pyrolysegase werden abgesaugt und in einer getrennten Brennkammer schadstofffrei verbrannt. Die Wärme aus dieser Verbrennung wird genutzt, um den nachfolgenden Klärschlamm auf Prozesstemperatur zu erhitzen.



Die im Prozess nicht weiter nutzbare Abwärme mit einem Temperaturniveau von 95°C – 105°C kann in ein Fernwärmenetz eingespeist werden. Eine Pyrolyseanlage zum Phosphor-Recycling produziert ca. 500 kW Wärmeenergie und kann somit ca. 200 Haushalte mit Fernwärme versorgen.

Da eine solche Pyrolyseanlage zum Phosphor-Recycling lediglich so groß wie ein Heizkessel für Hackschnitzel, also vergleichsweise zu einer Monoverbrennungsanlage sehr klein und kompakt ist, keine schädlichen Emissionen und Lärm- oder Geruchsbelästigung verursacht, können solche Anlagen, genau wie normale Heizzentralen, in die Nähe von Wohngebieten gebaut werden und ein lokales Wärmenetz mit regenerativ und ökologisch produzierter Wärme versorgen.

Durch den hohen Phosphor-Anteil in der entstehenden Kohle, kann diese als vollwertiger Ersatz für Mineraldünger eingesetzt werden. In mehreren Versuchsreihen wurde nachgewiesen, dass die Düngewirkung dieser Phosphor-Kohle des Mineraldüngers 1/3 TSP (Triple Super-Phosphat) entspricht. Durch die deutlich niedrigere Prozesstemperatur als bei der Verbrennung bleibt das Phosphat in der Kohle gut wasserlöslich und pflanzenverfügbar.

Zusätzlich zu dem sehr guten Düngeeigenschaften hat diese Kohle die positive Eigenschaften Wasser im Boden speichern zu können und zu einer besseren Humusbildung beizutragen (siehe unser White Paper „Biokohle in der Landwirtschaft“).

Im Unterscheid zur der Verbrennung wird bei der Pyrolyse der im Klärschlamm gespeicherte Kohlenstoff nicht als CO₂ an die Atmosphäre abgegeben, sondern bleibt in der Kohle gespeichert und wird danach dauerhaft im Ackerboden gelagert.

Durch den Einsatz der Pyrolyse könnte somit nicht nur lebenswichtiger Phosphor recycelt, sondern auch ein wesentlicher Beitrag zur Reduktion von Treibhausgasen geleistet werden.

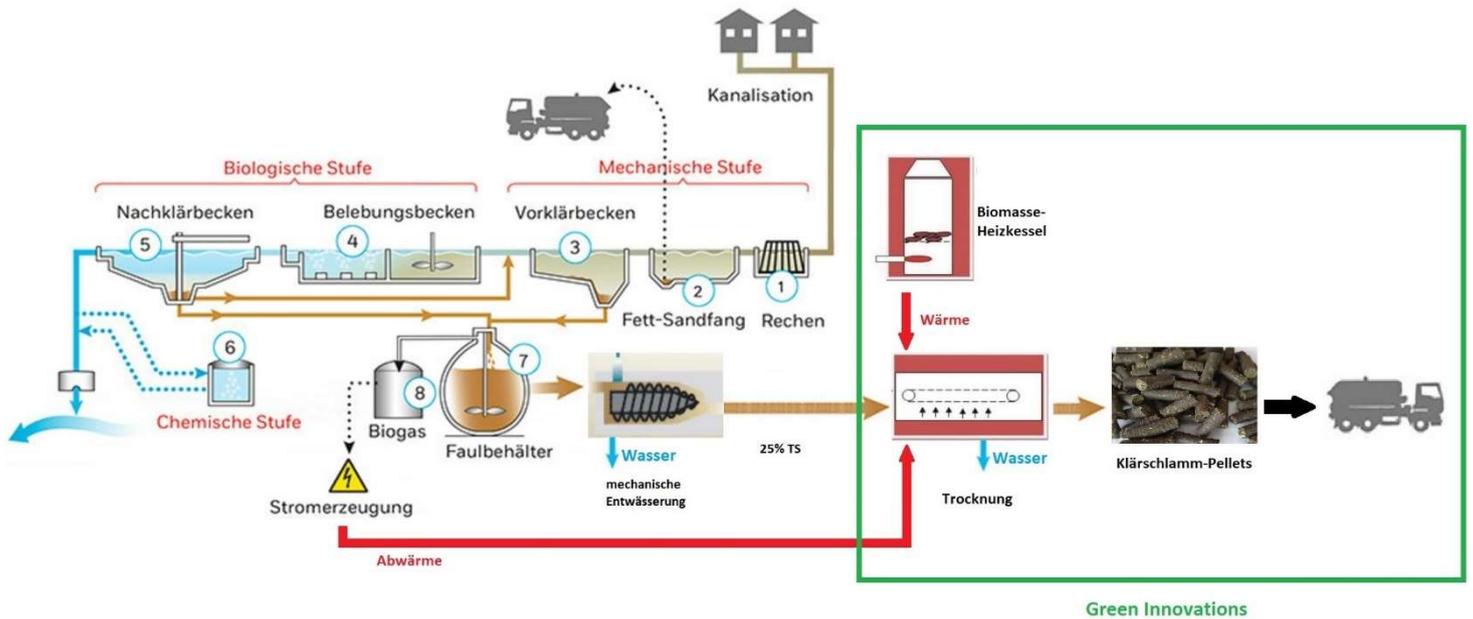
Somit stellt die Pyrolyse aktuell die einzige und zudem ökologische Methode zum Phosphor-Recycling aus Klärschlamm dar.

Klärschlamm-trocknung

Der gesamte Ablauf des Phosphor-Recyclings aus Klärschlamm kann in 2 Schritte aufgeteilt werden:

1. Trocknung und Palettierung des Klärschlamm
2. Phosphor-Recycling mittels Pyrolyse

Der erste Schritt der Trocknung des Klärschlamm sollte direkt auf dem Gelände der Kläranlage erfolgen.

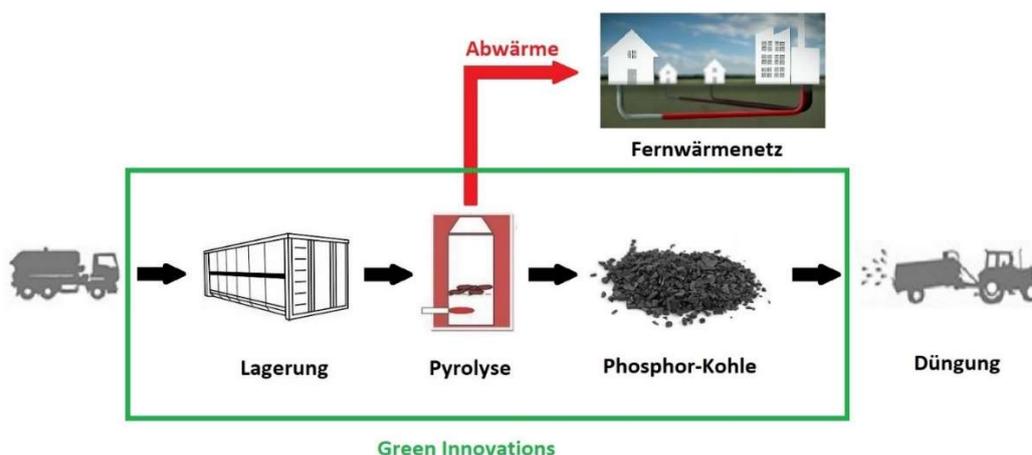


Die zur Trocknung benötigte Wärmeenergie kann z.B. aus der BHKW-Abwärme der Faulgasverstromung erfolgen.

Der Klärschlamm ist nach der Trocknung und Palettierung passiviert und geruchslos. Somit kann er problemlos und sicher transportiert und gelagert werden.

Im zweiten Schritt wird der Phosphor aus dem Klärschlamm mittels Pyrolyse recyclet. Die technischen Details zu diesem Recycling-Prozess mittels Pyrolyse wurden bereits oben beschrieben. Das Phosphor-Recycling muss nicht bei der Kläranlage, sondern sollte möglichst nahe bei den Verbrauchern eines Fernwärmenetzes stattfinden.

Bei einem größeren Bedarf an Fernwärme in dem lokalen Fernwärmenetz, können auch die Klärschlamm-Pellets von mehreren lokalen Kläranlagen in einer Recycling-Anlage zusammengeführt werden.



Der Flächenbedarf einer Phosphor-Recyclinganlagen liegt ja nach benötigter Wärmeleistung für das lokale Fernwärmenetz zwischen ca. 600 m² und 1500m². Die Größe des Gebäudes für die Phosphor-Recyclinganlage entspricht ungefähr dem einer Biomasseheizzentrale (Verbrennungsanlage für Holzhackschnitzel).

Die produzierte Phosphor-Kohle wird anschließend an die lokale Landwirtschaft vertrieben. Trotz der gleichwertigen Düngeeigenschaften der Phosphor-Kohle im Vergleich zu Mineraldüngern, können wir die Phosphor-Kohle den lokalen Landwirten zu einem deutlich günstigeren Preis anbieten. Die lokale Landwirtschaft profitiert somit von einem ökologischen Düngemittel aus lokaler Produktion.

Preiskalkulation

Durch die Einnahmen aus dem Verkauf der Abwärme und der Phosphor-Kohle aus dem Phosphor-Recycling können die Kosten für die Entsorgung des Klärschlammes auf ein Niveau gesenkt werden, welches unter den Kosten für eine Monoverbrennung liegen.

Die Kalkulation eines projektbezogenen Preisangebots kann allerdings erst erfolgen, wenn die kompletten Rahmenbedingungen bekannt sind:

- Jahresmenge an Klärschlamm
- Nutzung von Platz und Trocknungswärme auf dem Gelände der Kläranlage
- Größe, Lage und Preis für Grundstück zum Aufbau der Anlage zum Phosphor-Recycling
- Entfernung zum Einspeisepunkt ins Fernwärmenetz
- usw.

Klärschlamm Entsorgungs- und Wärmeliefervertrag

Um eine langfristig tragfähige Finanzierung des Gesamtkonzepts zum Phosphor-Recycling aus Klärschlamm sicher zu stellen, muss ein Entsorgungsvertrag mit dem lokalen Betreiber der Kläranlage und ein Wärmeliefervertrag mit einem lokalen Wärmenetzbetreiber unterzeichnet werden. Die Laufzeit der beiden Verträge beträgt jeweils mindestens 25 Jahre.

Voll-Service-Konzept

Wir bieten ein Voll-Service Konzept sowohl für die Kläranlagenbetreiber als auch für den Betreiber des Fernwärmenetzes:

- Wir planen, finanzieren und bauen die Anlagen zur Klärschlamm-trocknung.
- Wir planen, finanzieren und bauen die Phosphor-Recyclinganlagen.
- Wir betreiben die Anlage, entsorgen den Klärschlamm und recyceln den Phosphor
- Wir vertreiben die Phosphor-Kohle als Düngemittlersatz
- Wir schließen einen Liefervertrag zur Fernwärmeeinspeisung mit den lokalen Stadtwerken
- Wir liefern eine definierte, konstante Wärmemenge zu einem vereinbarten Preis
- Wir vertreiben die CO₂-Zertifikate.



Somit erhalten Sie von uns eine wirtschaftliche, ökologische und sofort umsetzbare Lösung zum Phosphor-Recycling aus Klärschlamm.

Weitere Informationen:

Green Innovations GmbH
Geschäftsführer: Harald Ley
Dachauer Straße 149
82140 Olching

www.green-innovations-gmbh.de