

Phosphorrecycling nach dem TetraPhos-Verfahren

Am Standort Köhlbrandhöft des Klärwerks Hamburg und der Klärschlammverbrennungsanlage Vera befindet sich die weltweit erste großtechnische Anlage zur Rückgewinnung von Phosphaten aus Klärschlamm. Errichtet und betrieben wird die Anlage nach dem Remondis TetraPhos-Verfahren.

Roland Ruscheweyh, Martin Lebek und Andreas Rak

Phosphor(rück)gewinnung

Phosphor ist ein für sämtliche Flora und Fauna essentieller Nährstoff, der neben seiner Funktion als Baustein der DNA eine ganz wesentliche Rolle in dem biologischen Energiestoffwechsel spielt. Dieser hierzu notwendige Rohstoff wird im Wesentlichen aus Sedimentgesteinen (Phosphate Rock) in wenigen Gebieten und Ländern der Erde gewonnen (**Bild 1**).

Europa und weitere dicht besiedelte Gebiete der Erde haben keine nennenswerten Phosphorvorkommen und sind somit zur Aufrechterhaltung der Nahrungsmittelproduktion auf Importe angewiesen.

Die zur Produktion von Phosphaten genutzten Erze weisen eine Vielzahl von Begleitstoffen, wie z. B. Cadmium und Uran, auf, die bei der Weiterverarbeitung, zumeist unter Verwendung von Phosphorsäure, zu den Rohstoffen, z. B. für die Düngemittelproduktion, Eingang in die Produkte erhalten.

Der Phosphor in der Nahrungskette wird jedoch nicht verbraucht, sondern unter anderem über das kommunale Abwasser abgegeben und letztlich in den Klärschlamm eingebunden. Der Klärschlamm ist somit ein wesentlicher Sekundärrohstoff, aus dem mit Hilfe eines geeigneten Recyclingverfahrens Phosphor wiedergewonnen werden kann. Auf diesem Wege können die genannte Abhängigkeit und der vermehrte Eintrag an Schadstoffen in unsere landwirtschaftlichen Nutzflächen vermindert werden.

/ Kompakt /

- Der Klärschlamm ist ein Sekundärrohstoff, aus dem Phosphor wiedergewonnen werden kann. In den letzten Jahren ist hierzu eine Vielzahl von Verfahren entwickelt worden, die sich im Ausgangspunkt des Recyclings unterscheiden.
- Der Phosphor wird direkt aus dem ausgefaulten Klärschlamm (z. B. ExtraPhos-Verfahren, MAP-Fällung) oder nach thermischer Nutzung des Klärschlammes aus der Klärschlammmasche zurückgewonnen (z. B. das TetraPhos-Verfahren).
- In Hamburg wurde das TetraPhos-Verfahren umgesetzt. Es besteht aus der Verbrennung, der Elution, der Gipskristallisation, dem Ionentausch und einer Eindampfung.

Mit der Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung hat die Bundesregierung diesen Sachzwängen Rechnung getragen und die Betreiber von Kläranlagen verpflichtet, mit Inkrafttreten der Artikel 5 und 6 ab 2029 bzw. 2032 den Rohstoff Phosphor zurückzugewinnen.

Verfahren zur Phosphorrückgewinnung

In den letzten Jahren ist hierzu eine Vielzahl von Verfahren entwickelt worden, die sich zunächst einmal in dem Ausgangspunkt des Recyclings unterscheiden. Auf der einen Seite gibt es viele Ansätze, den Phosphor direkt auf der Kläranlage aus dem ausgefaulten Klärschlamm zurückzugewinnen (z. B. ExtraPhos-Verfahren, MAP-Fällung, etc.). Bei diesen Verfahren ist allerdings die Effizienz auf Grund der in den meisten Fällen vorliegenden Bindung der Phosphate als Eisenphosphat begrenzt. Weiterhin sind die produzierten Sekundärrohstoffe nur in einem eingeschränkten Anwendungsbereich einsetzbar. Fragen der Akzeptanz auf Grund von Färbung und Geruch sowie die erschwerte Harmonisierung von regionaler und zeitlicher Anfallmenge und Bedarf, z. B. bei der landwirtschaftlichen Verwendung, reduzieren hier die Anwendbarkeit.

Auf der anderen Seite setzen andere Verfahren (so auch das TetraPhos-Verfahren) darauf, den organischen Anteil des Klärschlammes zunächst thermisch zu nutzen und aus dem dann mineralisierten Klärschlamm den Phosphor zurückzugewinnen. Dies ergibt allein aus verfahrenstechnischer Sicht Sinn, da der eigentlich angestrebte Stoff in der Mineralik mit deutlich höherer Konzentration vorliegt als in dem mit Wasser und Organik versetzten Klärschlamm (**Bild 2**).

Die technische und betriebliche Praxis zeigt regelmäßig, dass die Behandlung konzentrierter Stoffströme wirtschaftlicher ist als die Behandlung vergleichbarer wässriger Suspensionen. Es gibt aber noch einen weiteren Grund zur Annahme, dass dem Phosphorrecycling aus thermisch verwerteten Klärschlamm die Zukunft gehört:

Die bundesweite Entwicklung der Klärschlammverwertung hat in den zurückliegenden Jahren einen grundlegenden Wandel vollzogen. Stand noch vor 15 Jahren die landwirtschaftliche Nutzung als Klärschlammdünger im Vordergrund, so wird derzeit das Klärschlammaufkommen weitaus überwiegend thermisch verwertet. Dieser Trend wird sich weiter fortsetzen; das Phosphorrecycling aus dem thermisch behandelten Klärschlamm wird deshalb einen erheblichen Wettbewerbsvorteil haben.

Um diesen Zusammenhängen Rechnung zu tragen, wurde in Hamburg das TetraPhos-Verfahren umgesetzt. Dabei wird der

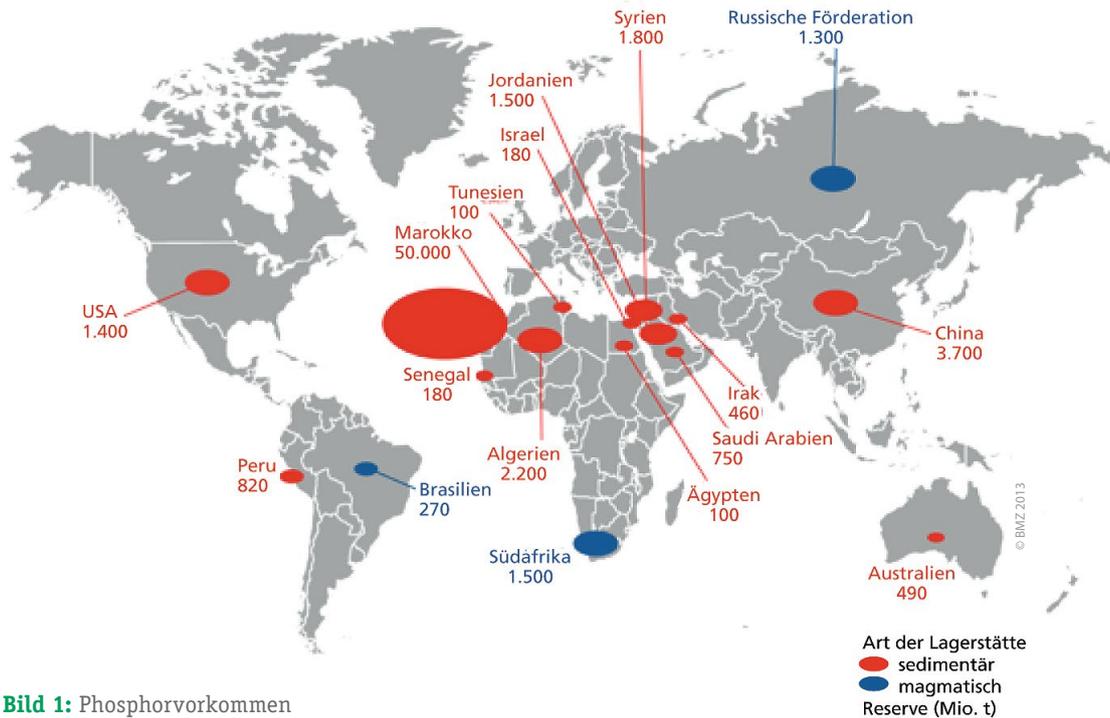


Bild 1: Phosphorvorkommen

Phosphor aus dem zuvor thermisch verwertetem Klärschlamm, stark verkürzt und vereinfacht gesprochen, mit einem Lösungsmittel gemischt, extrahiert, filtriert und gereinigt. Die Besonderheit dieses Verfahrens besteht darin, dass verdünnte Phosphorsäure eingesetzt wird. Die in der Mineralik enthaltenen Phosphate werden bereits nach kurzer Einwirkzeit aufgeschlossen. Schon mit dem dabei entstehendem Eluat ist dem gesetzlichen Phosphorrückgewinnungsgebot bereits Genüge getan.

Ein Vorteil des Verfahrens ist, dass das Elutionsmittel Phosphorsäure immer wieder eingesetzt werden kann. Dazu muss das Eluat lediglich gereinigt und aufkonzentriert werden. Die hierbei wiederum entstehende Phosphorsäure stellt zum einen Teil das

im Kreis geführte Elutionsmittel und zum anderen Teil das Produkt dar.

Zwar wurde das Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphaten entwickelt, der Klärschlamm enthält aber noch weitere Wertstoffe wie Kalzium, Eisen und Aluminium. So entstehen im Prozess große Mengen an regenerativ erzeugtem, schwermetallarmem Gips, der auch Ersatz für die künftig entfallenden REA-Gipse ist.

Darüber hinaus werden Metallsalze zurückgewonnen die in der Abwasserbehandlung des Klärwerks Hamburg zur Phosphatfällung eingesetzt werden. Das Verfahren beinhaltet also gleich mehrere Wertstoffrecyclingprozesse und zusätzlich kann die verbleibende Mineralik in der Baustoffindustrie verwendet werden (Bild 3).

Massenverhältnis bezogen auf Klärschlamm-Mineralik (KSM) nach der Verbrennung

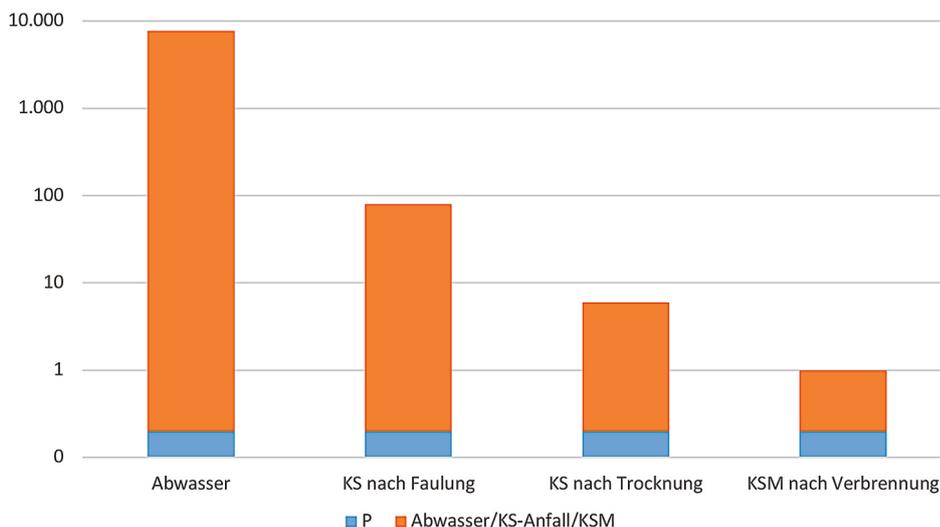


Bild 2: Schematische Darstellung der Aufkonzentration des Phosphors im Prozessverlauf des Klärwerks Hamburg

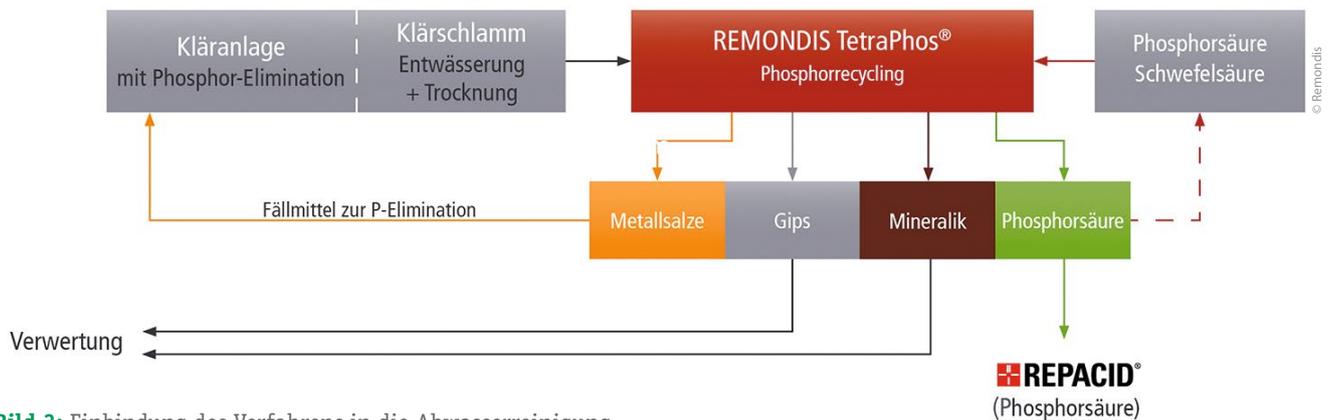


Bild 3: Einbindung des Verfahrens in die Abwasserreinigung

Die Phosphorrecyclinganlage in Hamburg ist insoweit also konsequent, da sie auf die thermische Verwertung des Klärschlammes und die Nutzung des dabei entstehenden mineralischen Reststoffs eingestellt ist. Das TetraPhos-Verfahren gewährleistet die weitgehende Rückgewinnung von Phosphaten und anderen Wertstoffen wie Kalzium, Eisen und Aluminium. Dabei verbleiben die Schwermetalle in der feuchten Mineralik.

Die Phosphorrecyclinganlage in Hamburg

Das Anlagenlayout ist zum Teil standortabhängig. Im Klärwerk Hamburg wurde das Verfahren als integrative Erweiterung der Klärschlamm-Monoverbrennungsanlage konzipiert und bestmöglich umgesetzt.

Phosphorhaltige Mineralik und Dampf der Monoverbrennungsanlage Vera werden über eine Rohrbrücke der TetraPhos-Anlage (TPHH) und die in der TPHH-Anlage anfallenden Eisen- und Aluminiumsalze wiederum über eine Rohrleitung der Abwasserbehandlung (Phosphatfällung) zugeführt.

Die technischen Anlagen für Phosphorsäure, Gips sowie Eisen- und Aluminiumsalze befinden sich in einer Produktionshalle. Darin integriert ist ein Logistikbereich für den Straßentransport von Gips und dem in der Baustoffindustrie wiederverwertbarem mineralischen Rest.

Darüber hinaus wird ein Tanklager für den Verkauf der produzierten Phosphorsäure sowie die Anlieferung von Betriebschemikalien betrieben. Die Versorgungsanlagen für Wasser und Energie sind in einem separaten Utility-Gebäude untergebracht.

Für das Klärwerk Hamburg mit einem Mineralikanfall von 20.000 Mg p.a. wurde dazu insgesamt eine Fläche von 1.400 m² bebaut.

Das Herzstück des Verfahrens ist die Elution:

Die in der Mineralik enthaltenen Phosphate werden durch Zugabe von selbstproduzierter Phosphorsäure herausgelöst. Dies geschieht in zwei Rührkesseln

Die Abtrennung der schwermetallhaltigen mineralischen Reste erfolgt auf einem nachgeschalteten Vakuumbandfilter. Dessen



Bild 4: Bedienebene für die wesentlichen Verfahrensprozesse

beachtliche Größe erforderte das Einheben über das noch nicht geschlossene Dach der Produktionshalle.

Das Eluat enthält nach dieser Verfahrensstufe Kalzium, Eisen und Aluminium; Wertstoffe, die nachfolgend in mehreren Reinigungsschritten abgetrennt und separat vermarktet werden.

Die Abtrennung von Kalzium erfolgt dabei durch Zugabe von Schwefelsäure; Gipskristalle entstehen in zwei Kristallern. Die entstehende Suspension wird auf einem Vakuumbandfilter in kalziumarme Phosphorsäure und Gips für die Vermarktung in der Baustoffindustrie getrennt.

Die vorgenannten Prozessstufen sind betriebsfreundlich auf einer Ebene angeordnet (**Bild 4**).

Zur Abtrennung der Restbestandteile an Kalzium, aber vor allem der Eisen- und Aluminium-Ionen wird die Phosphorsäure im nächsten Reinigungsschritt in einem Ionentauscher behandelt.

Das Endprodukt wird abschließend aufkonzentriert. Die dazu erforderliche Energie liefert der erste Verfahrensschritt, die Verbrennung des Klärschlammes.

Das Verfahren besteht also aus der Verbrennung, der Elution, der Gipskristallisation, dem Ionentausch und einer Eindampfung – und zwar unabhängig vom jeweiligen Standort.

Der Projektablauf

Die grundlegenden Verträge zur Realisierung des Phosphorrecyclings am Standort des Klärwerks Hamburg wurden Anfang 2018 gezeichnet; Ende 2020 wurden die Anlagenbauarbeiten zur Vorbereitung auf die Inbetriebnahme abgeschlossen. Dieser knapp dreijährigen Projektphase ging eine mehrjährige Entwicklungs- und Versuchsphase für die Entwicklung der Idee, die Versuche im Labormaßstab, die Patentierung und die Versuche im Technikums- und Pilotmaßstab voraus (**Bild 5**).

Die Reife des Verfahrens hat letztendlich den Ausschlag gegeben, in Hamburg erstmalig eine großtechnische Anlage zum Phosphorrecycling zu realisieren.

Auch das Umweltbundesamt ist überzeugt von dem Projekt. Die TPHH-Anlage wird im Rahmen des Umwelt-Innovations-Programms (UIP) unterstützt.

Die Vermarktung

Phosphorrecycling ist ein neues Geschäftsfeld. Sind die Abwasser- und Klärschlammbehandlung sowie die Klärschlammverwertung seit Jahrzehnten verfahrenstechnisch und betrieblich etabliert, so müssen sich die Verfahren des Phosphorrecyclings erst noch in der wasserwirtschaftlichen Prozesslandschaft entwickeln. Die Risiken auf diesem Weg sind beträchtlich und stellen sich beispielhaft wie folgt dar:

- Standortrisiken: durch schlechten Baugrund oder fehlende Anbindung an Klärwerk/ Monoverbrennungsanlage
- Planungsrisiken: durch Schnittstellenfehler oder schlichtweg Auslegungsfehler
- Genehmigungsrisiken: durch den Eingriff in Flora und Fauna
- Technologische Risiken: beim Upscaling der Pilotanlage
- Bau- und Anlagenbaurrisiken: wegen fehlender Anlagenbaukapazitäten oder Ausführungsmängel
- Betriebliche Risiken: wegen Häufung ungeplanter Störungen
- Finanzierungsrisiken: durch nicht vorhersehbare Investitionssteigerungen, die lange Übergangsfrist bis Inkrafttreten der Verordnung
- Vermarktungsrisiken: auf Grund fehlender Abnahmegarantien des Käufers oder Lieferunterbrechungen
- Risiken aus Kosten- und Termindruck.

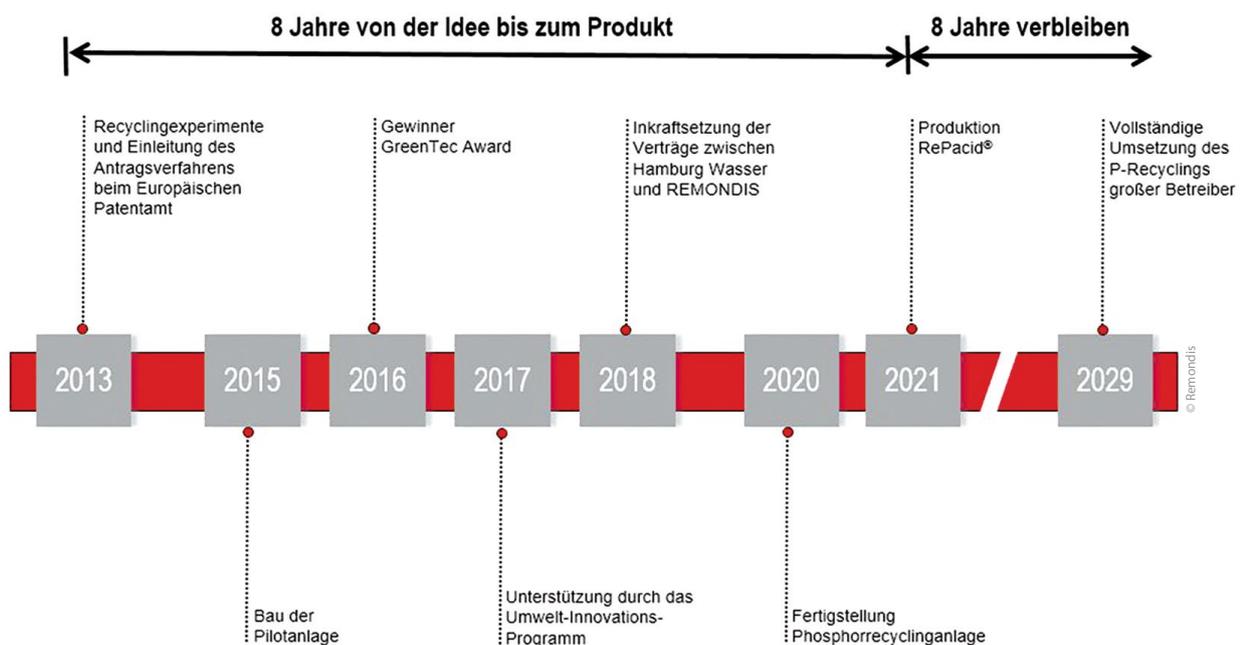


Bild5: Chronologischer Ablauf der Verfahrens- und Projektentwicklung

Jedes der vorgenannten Risiken - auch, aber nicht nur, das Anlagenbaurisiko – birgt das Scheitern eines Phosphorrecyclingprojekts in sich. Deshalb ist die Gesamtheit aller Risiken zu managen. Aus Sicht der Projektbeteiligten geschieht dies am besten in Form einer langfristigen Partnerschaft. Aus diesem Grund gibt es die Hamburger Phosphorrecyclinggesellschaft mbH. Diese gemeinsame Gesellschaft

- ist Investor, Bauherr, Finanzier und Betreiber der TPHH-Anlage,
- vermarktet die produzierte Phosphorsäure,
- vermarktet den entstehenden Gips,
- übergibt die Eisen- und Aluminiumsalze als Betriebsmittel zur chemischen Phosphatfällung an das Klärwerk Hamburg.

Diese öffentlich-private Partnerschaft vereint die Stärken von Hamburg Wasser (Sekundärrohstoff, Standortthemen, Kommunikation etc.) mit den Stärken von Remondis (Recycling-Know-how, Performance etc.). Im Ergebnis wird dadurch nicht nur eine schnelle und gesetzeskonforme Umsetzung des bundesweiten Phosphorrückgewinnungsgebots erzielt. Vielmehr wurde die Hamburger Phosphorrecyclinggesellschaft mbH auch deshalb gegründet, um eine im Stoffrecycling bedingte Erhöhung der Abwassergebühren möglichst abzuwenden.

Beim umgesetzten Verfahren entstehen nämlich hochwertige Produkte u. a. für die Metall- und Düngemittelindustrie. Die damit generierten Erlöse refinanzieren die TPHH-Anlage, ohne den Gebührenhaushalt zu belasten.

Damit wird deutlich, dass die frühzeitige Realisierung des Phosphorrecyclings in Hamburg nicht ausschließlich Folge des gesetzlichen Rückgewinnungsgebots ist, sondern weitergedacht als vollwertiges Recycling von Sekundärrohstoffen auch wirtschaftlich interessant ist.

Die Phosphorrecyclinganlage in Hamburg ist ein Beleg für die Vereinbarkeit von Ökologie und Ökonomie und das Verschmelzen von Wasser- und Recyclingwirtschaft.

Vor diesem Hintergrund werden derzeit weitere Phosphorrecyclingprojekte weit vor dem Stichjahr 2029 entwickelt.

Die bundesdeutsche Gesetzesinitiative zur Phosphorrückgewinnung kann letztendlich dann auch auf das europäische Ausland ausstrahlen und dort Projekte selbst dann entstehen lassen, wenn dort eine vergleichbare Gesetzesinitiative zum Phosphorrecycling nicht absehbar ist.

Zusammenfassung

Am Standort Köhlbrandhöft des Klärwerks Hamburg und der Klärschlammverbrennungsanlage Vera befindet sich die weltweit erste großtechnische Anlage zur Rückgewinnung von Phosphaten aus Klärschlamm. Errichtet und betrieben wird die Anlage nach dem TetraPhos-Verfahren von Remondis. Die Rückgewinnung von Phosphor aus dem gesamten Großraum Hamburg erfolgt in Form von reiner und flexibel einsetzbarer Phosphorsäure, die unter dem Markennamen RePacid vermarktet wird.

Die Recyclinganlage in Hamburg erfüllt nicht nur die gesetzlichen Anforderungen zur Phosphorrückgewinnung; es werden darüber hinaus auch weitere Wertstoffe aus dem Klärschlamm zurückgewonnen, die in der Baustoffindustrie und in der Abwasserbehandlung im Klärwerk Hamburg eingesetzt werden.

Die Phosphorrecyclinganlage in Hamburg arbeitet wirtschaftlich. Sie ist Kernbestandteil einer langfristigen öffentlich-privaten Partnerschaft von Hamburg Wasser und Remondis.

Autoren

Roland Ruscheweyh

Hamburger Phosphorrecyclinggesellschaft mbH
Köhlbranddeich 3
20457 Hamburg
E-Mail: roland.ruscheweyh@remondis.de

Dr. Martin Lebek

M.Sc. Andreas Rak

Remondis Aqua Industrie GmbH & Co. KG
Brunnenstraße 138
44536 Lünen
E-Mail: martin.lebek@remondis.de
E-Mail: andreas.rak@remondis.de

Der Beitrag basiert auf Inhalten der Berliner Klärschlammkonferenz, die Mitte November 2020 aufgrund der aktuellen Situation als reine Web-Konferenz stattfand, und ist parallel im dazugehörigen E-Book Verwertung von Klärschlamm, Band 3, erschienen.



Klärschlammverwertung

Windisch, S.; Ponak, C. et al.: Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen mit dem RecoPhos-Prozess. In: Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft, Ausgabe 9-10/2020. Wien: Springer, 2020.
www.springerprofessional.de/link/18200252

Franck, J.; Wittstock, R. et al.: Innovative Verfahren zur Klärschlammbehandlung – Eine Auswahl. In: WASSER UND ABFALL, Ausgabe 4/2016. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2016.
www.springerprofessional.de/link/10004258