

Tim THEOBALD; Sabine RÜHMLAND; Elisabeth RICHTER

Phosphorrecycling aus dem Abwasserstrom

Die Entfernung von Phosphor aus dem Abwasserstrom ist wichtig, um eine Eutrophierung von Oberflächengewässern zu minimieren.

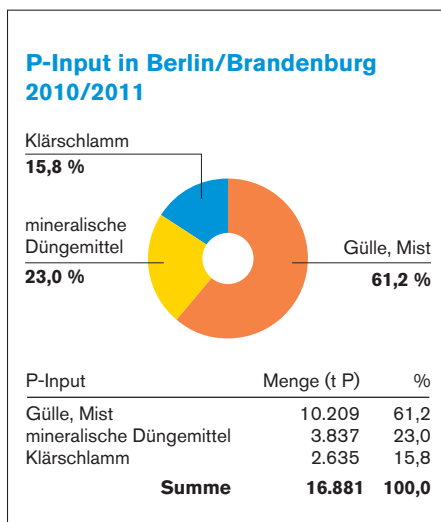
Der Ausbau von Kläranlagen und eine weitergehende Phosphorelimination haben die Phosphor-Konzentrationen in unseren Gewässern und damit unerwünschte Algenblüten mit nachfolgender Sauerstoffzehrung und Verschlechterung der Wasserqualität deutlich vermindert. Auf der anderen Seite ist Phosphor (P) ein wichtiger Pflanzennährstoff, mit dem landwirtschaftliche Ackerflächen in Form von mineralischen Düngemitteln oder mit Wirtschaftsdüngern wie Gülle, Stallmist und Klärschlamm nach Bedarf gedüngt werden müssen. Da die Phosphorressourcen weltweit allerdings stark limitiert sind, gewinnen Recyclingprozesse, die Phosphor aus Abwässern und Reststoffen für den Pflanzenbau bereitstellen, zunehmend an Bedeutung.

Begrenzte Phosphorreserven

Um den jährlichen P-Bedarf von Kulturpflanzen zu decken, werden jedes Jahr weltweit etwa 17 Millionen Tonnen Phosphor vorwiegend in Afrika, China und den USA gefördert /1/. Aus diesen Quellen werden in Deutschland jährlich etwa 110.000 t P als Düngemittel ausgebracht /2/.

Mit fortschreitender Verringerung der Vorräte aus den traditionellen Lagerstätten – verschiedenen Schätzungen zufolge werden die wirtschaftlich erschließbaren Vorkommen bei gegenwärtigem Verbrauch in etwa 100 bis 350 Jahren erschöpft sein – stellt sich immer mehr die Frage nach neuen P-Quellen. Wichtigste phosphorhaltige Düngemittel in der Landwirtschaft sind nach wie vor die Wirtschaftsdünger, die im Land Brandenburg einen Anteil von etwa 61 % an der gesamten P-Zufuhr in Höhe von etwa 17.000 t P pro Jahr ausmachen und damit maßgeblich die P-Versorgung im Pflanzenbau bestimmen (Bild 1).

In ihrer Bedeutung für eine P-Düngung am zweitwichtigsten sind heute die mineralischen Düngemittel mit einem Anteil von 23 % an der Gesamtzufuhr, gefolgt von den



Phosphorquellen und -potenziale für die pflanzenbauliche Verwertung im Land Brandenburg (2010/2011). Die Klärschlammquelle resultiert aus dem gesamten Aufkommen der Bundesländer Berlin und Brandenburg sowie Teilen der Bundesländer Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen /3/. Bild 1

Klärschlämmen mit knapp 16 %. Hierin ist sowohl der energetisch als auch der stofflich, also landwirtschaftliche verwertbare Klärschlamm enthalten. Der ausgebrachte Klärschlamm kommt zum größten Teil aus dem Raum Berlin-Brandenburg. Mit einem Anteil von 4,7 % entstammt der in Berlin-Brandenburg genutzte Klärschlamm Bundesländern mit hoher P-Versorgung der Agrarflächen, wo die Klärschlammausbringung begrenzt ist (Tab. 1).

Hinzu kommt ein kleiner Teil an Magnesiumammoniumphosphat ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ein Kristallisationsprodukt aus

Klärschlamm, das hier als MAP bezeichnet wird. Als erstes Klärwerk in den Ländern Berlin und Brandenburg führte die Kläranlage Waßmannsdorf südlich von Berlin ein neues Fällungsverfahren ein, mit dem heute 1-3 Tonnen MAP täglich aus dem Klärschlamm gewonnen werden /4/.

Inzwischen ist MAP als Düngemittel zugelassen, leistet bisher aber noch keinen nennenswerten Beitrag zur P-Versorgung im Pflanzenbau. Weitere organische Reststoffe wie Gärreste, Bioabfall, Tiermehle können aufgrund ihres Phosphorgehalts eine Düngefunktion haben, die in der weiteren Betrachtung allerdings nicht berücksichtigt wird.

Gerade der relativ hohe P-Gehalt von Klärschlämmen begründet trotz unterschiedlicher Ansichten bezüglich seiner Eignung eine landwirtschaftliche Verwertung. In Deutschland liegt sie zwischen 30 und 40% mit rückläufiger Tendenz. Ob Klärschlamm weiter in diesen Mengen aufgebracht wird, ist unsicher, weil eine seit Jahren angekündigte Novellierung der Abfall- und Klärschlammverordnung (AbfKlärV) noch nicht erfolgt ist. Nach der gegenwärtigen Regelung werden ab 2015 die strengeren Grenzwerte sämtlicher Parameter der Düngemittelverordnung auch für Klärschlamm und andere organische Reststoffe gelten. Dies dürfte zu einer Einschränkung der Klärschlammverwertung in der Landwirtschaft in Deutschland führen und neue Strategien bis hin zur thermischen Verwertung von Klärschlämmen nach sich ziehen. Mehr als zwei Drittel der in Berlin und Brandenburg anfallenden Klärschlämme werden heute bereits energetisch genutzt (Tab. 1). Eine stoffliche Nutzung phosphorhaltiger Aschen aus der Klärschlammverbrennung ist in der Landwirtschaft bisher allerdings noch nicht möglich, denn ohne kostenaufwändige Aufbereitung gelten Klärschlammaschen als entsorgungspflichtiger Abfall. Daher wurde um die Phosphorgehalte in Klärschlämmen unabhängig vom Entsorgungspfad nutzen zu können, vom Bundesministerium für Umwelt ein Entwurf einer „Phosphatrecyclingverordnung“ erstellt. Dabei soll vorgesehen werden, dass Klärschlämme, die einer Mitverbrennung zugeführt werden, maximal 3 bis 5 % Phosphat enthalten dürfen. Im Falle der Monoverbrennung wäre zu gewährleisten, dass die Aschen unmittelbar zu Düngemitteln aufbereitet werden. Da hierzu groß-

Herkunft und Nutzungsformen der Klärschlämme im Raum Berlin-Brandenburg /3/ Tab. 1

| | P (t/a) | % |
|---|--------------|------------|
| thermische Nutzung | | |
| potenzielle P-Nutzung der Klärschlammaschen | 1.921 | 72,9 |
| Pflanzenbauliche Nutzung | | |
| Klärschlamm (Brandenburg) | 523 | 19,8 |
| Klärschlamm (Import) | 125 | 4,7 |
| MAP aus Klärschlamm der KA Waßmannsdorf | 66 | 2,5 |
| Summe | 2.635 | 100 |

Weitere Autoren:
Dr. Anja COORS;
Prof. Dr.-Ing. Matthias BARJENBRUCH;
Dr. Jürgen KERN

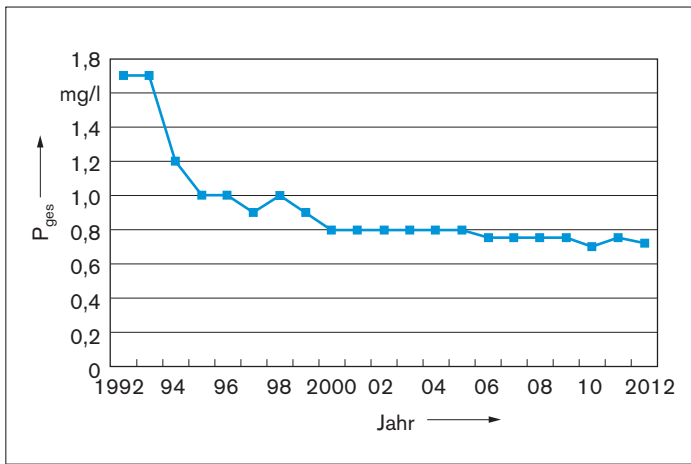


Bild 2

Zeitliche Entwicklung der mittleren Gesamtkonzentrationen an Phosphor in deutschen Kläranlagenabläufen von 1992 bis 2012 /6/

Schadstoffproblematik bei Klärschlämmen, Phosphordüngemitteln

Klärschlamm enthält wichtige Nährstoffe wie Phosphor, Stickstoff, Kalium und Magnesium und kann zudem die Bodenstruktur verbessern. Zugleich stellt er aber auch eine Senke für Schadstoffe dar. Dabei handelt es sich um persistente Schadstoffe wie Schwermetalle oder nicht abbaubare organische Stoffe (z. B. AOX, PCB, PCDD/F, Benzo[a]pyren, PFT), Arzneimittelreste und endokrine Stoffe, die zum Teil aus Haushalts- und Gewerbechemikalien stammen. Das Hauptproblem bei Klärschlämmen dürften die Schwermetalle sein, die aber auch über organische und mineralische Düngemittel sowie durch Luftdeposition auf landwirtschaftliche Nutzflächen gelangen. Vor allem Phosphordünger zeichnen sich durch z.T. hohe Gehalte an Schwermetallen aus. Nehmen wir zum Beispiel das weit verbreitete P-Düngemittel Superphosphat, das im Vergleich zu MAP hohe Schwermetallgehalte aufweisen kann, wie am toxischen Schwermetall Cadmium besonders deutlich wird (Bild 4).

Mit zunehmender Ausbeutung der natürlichen, schadstoffarmen Lagerstätten gewinnt dieses Problem bei Rohphosphaten an Brisanz. Zunehmend werden nämlich auch Rohphosphate mit relativ hohen Cadmium- und Urangehalten aus sedimentären Lagerstätten Nordafrikas zur Herstellung von Phosphordüngemitteln herangezogen. Darüber hinaus ist die Gewinnung von Rohphosphaten mit dem Anfall radioaktiv belasteter Rückstände in den Herkunftsgebieten verbunden /7/. Dauerhafte Lösungen für umweltfreundliche Erschließungsverfahren und künftige Engpässe im Angebot schwermetallarmer Phosphordüngemittel sind somit dringend gefragt.

technisch noch keine Verfahren und Anlageneinheiten zur Verfügung stehen, soll eine mittelfristige „Zwischenlagerung“ erlaubt werden /5/.

Phosphorströme im Verbund von Stadt und Land

Im Zeitraum von 1992 bis 2000 konnte der Phosphorablaufwert der Kläranlagen in Deutschland halbiert werden (Bild 2).

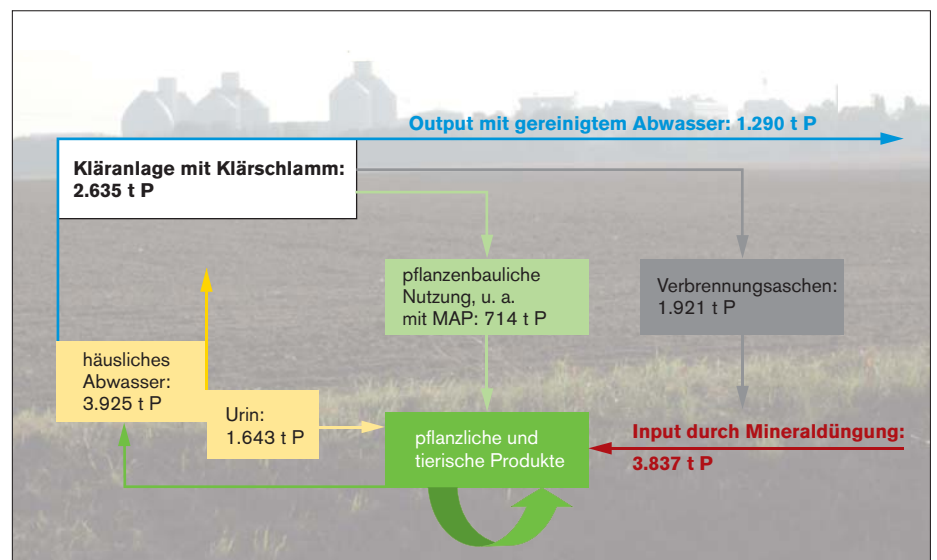
Seither verringern sich die Phosphorkonzentrationen in den Abläufen der Kläranlagen kaum noch und stagnieren zwischen 0,7 und 0,8 mg Gesamtphosphor pro Liter. Bei einer jährlichen Einleitung von 1,6 bis 1,8 Mrd. m³ gereinigten Abwassers in Flüsse Berlins und Brandenburgs entspricht dies einer P-Fracht von ca. 1.290 Tonnen, die jährlich in die Nord- und Ostsee gelangen können (Bild 3).

Ein Grund für den Rückgang der P-Konzentrationen in den Kläranlagenabläufen ist das Inkrafttreten der Waschmittelverordnung im Jahr 1990, das die Verwendung von Phosphaten in Waschmitteln für Kleidung nicht mehr zulässt. Infolgedessen sank die Abgabe von Phosphor in die öffentlichen Kläranlagen von täglich 4 auf 1,8 g Phosphor je Einwohner. Dieser Betrag wird noch weiter sinken, da Phosphor inzwischen auch nicht mehr in Geschirrspülmitteln enthalten sein darf. Gleichzeitig mussten durch die Einführung der Abwasserverordnung im Jahr 1989 die Kläranlagen erweitert werden, was zur deutlichen Verbesserung der Reinigungsleistung führte, so dass der Nährstoff Phosphor, der nur über den Schlammweg entnommen werden kann, heute in beträchtlichen Mengen im Klärschlamm vorliegt. Neben Wirtschafts- und Mineraldünger

steht im Klärschlamm damit ein wertvolles Düngungspotenzial für den Pflanzenbau zur Verfügung. Entsprechend des Düngemittelgesetzes ist allerdings vorzusetzen, dass sein Einsatz das Pflanzenwachstum wesentlich fördert sowie eine seuchen- und phytohygienische Unbedenklichkeit besteht (DMG § 2, Abs. 2).

Für 714 t des klärschlammbürtigen Phosphors ist dies nach gegenwärtiger Rechtslage gegeben, nicht aber für die anfallenden Aschen aus der Klärschlammverbrennung, die allerdings die 2-3fache Menge an Phosphor enthalten. Hier sind neue Aufbereitungstechniken zu entwickeln bevor Aschen in landwirtschaftliche Böden eingebracht werden können.


Bild 3 gibt die wesentlichen P-Pfade an der Schnittstelle Siedlungswasserwirtschaft und Landwirtschaft wieder, ohne den Anspruch einer umfassenden P-Bilanz zu erheben. Es wird aber das langfristige Ziel deutlich, die Einfuhr von mineralischen P-Düngemitteln zu reduzieren und gleichzeitig den P-Austrag mit gereinigtem Abwasser weiterhin zu senken.



Vereinfachte Darstellung der P-Flüsse zwischen Stadt und Land im Raum Berlin-Brandenburg (2010/2011) auf Grundlage der Daten von /3/

Bild 3

RECHERCHE
in wwt-Fachartikeln
mit
GENIOS



| | SUP | MAP |
|----|---------------------|-------|
| | g kg ⁻¹ | |
| P | 84,0 | 91,0 |
| N | 3,0 | 43,0 |
| K | 7,0 | 0,5 |
| S | 116,0 | 1,2 |
| Mg | 3,6 | 70,0 |
| Ca | 212,0 | 8,4 |
| | mg kg ⁻¹ | |
| Cd | 15,5 | 0,3 |
| Cr | 65,9 | 11,0 |
| Cu | 51,3 | 39,0 |
| Ni | 36,0 | 2,0 |
| As | 2,4 | – |
| Pb | 4,0 | 5,0 |
| Zn | 312,0 | 100,0 |
| Mn | 21,0 | 210,0 |

Bild 4

Vergleich der chemischen Zusammensetzung von Superphosphat (SUP) und Magnesiumammoniumphosphat (MAP)

MAP als neues Phosphordüngemittel

Eine Möglichkeit zur Herstellung eines phosphorhaltigen Düngers stellt das von den Berliner Wasserbetrieben entwickelte nasschemische MAP-Verfahren dar. In der Kläranlage Waßmannsdorf bei Berlin erfolgt eine Abwasser- und Schlammbehandlung, um Nährstoffe wie Phosphor aus dem Abwasser zu entfernen. Hierbei wird nach der vermehrten biologischen P-Elimination MgCl₂ zur Fällung eingesetzt /4/. Mit der Bindung an Magnesium ist Phosphor im Faulschlamm weniger fest gebunden, als wenn eisen- und aluminiumhaltige Fällungsmittel zur P-Elimination eingesetzt würden. Dies ist ein entscheidender Vorteil, der eine gute landwirtschaftliche Verwertbarkeit gewährleistet. Der Magnesiumanteil erhöht zudem den Düngewert des Fällungsprodukts MAP, das einen Phosphorgehalt von etwa 9 % aufweist. Davon liegen fast 100 % in einer gut pflanzenverfügbaren Form vor, was in Gefäßversuchen mit Weizen und Mais gezeigt werden konnte /8/. Neben der Pflanzenverfügbarkeit ist, wie oben beschrieben, eine seuchen- und phytohygienische Unbedenklichkeit beim Einsatz neuartiger Düngemittel wie MAP sicherzustellen. Ökotoxikologische Untersuchungen mit MAP-Dünger zeigten eine signifikante Verringerung der Reproduktion beim Kompostwurm *Eisenia fetida* bei einer Menge von 7,54 g MAP/kg Boden, aber keine Effekte bei einer Menge von 2,38 g MAP/kg Boden und darunter. Nimmt man einen Sicherheitsfaktor von 10 an, so ergibt sich eine voraussichtlich unbedenkliche Aufwandmenge von MAP in der Größenordnung von 0,238 g MAP/kg Boden. Dies entspricht 309,4 kg MAP/ha/a bei einer Einarbeitungstiefe von 10 cm und einer Bodendichte von 1,3 g/cm³ und damit 9,1 % P-Gehalt des MAP bei einer jährlichen Düngungsrate von 28,2 kg P/ha. Dies ist mit der allgemein üblichen Praxis bei der P-Dün-

gung vergleichbar. P-Aufwandmengen von bis zu 50 kg/ha sind allerdings zulässig /9/, so dass weitere Untersuchungen erforderlich sind, um eine umfassende ökologische Bewertung des Einsatzes von MAP zu ermöglichen.

Neue sanitärhygienische Konzepte am Beispiel der Schilfdüngung mit Urin aus Trenntoiletten

Neuartige Sanitärsysteme sind eine weitere Option zum Phosphorrecycling. Die Idee ist, die Teilströme häuslichen Abwassers getrennt zu erfassen, abzuleiten, jeweils gezielt zu behandeln und zu verwerten. Eine Vermischung des schadstoffärmeren häuslichen Abwassers mit gewerblichem Abwasser wird auf diese Weise vermieden. Für die getrennte Erfassung sind beispielsweise Urinale oder Trockentrenntoiletten erprobt /10/. Die Produkte der Stoffstromtrennung sind schwach konzentrierte Dünger. So enthält Urin 50 bis 87 % der vom Menschen ausgeschiedenen Nährstoffe Stickstoff, Kalium und Phosphor /11/. Für Urin ist die Düngewirkung bisher am besten erforscht: Die Ertragswirkung für Raps, Mais, Roggen und Weizen ist mineralischen Düngemitteln gleichzusetzen /12/. Gesetzliche Regelungen erlauben wegen der vorwiegend enthaltenen Spurenstoffe zurzeit aber keine Fremdverwertung von Urin in der Landwirtschaft /10/. Deshalb beschränkt sich die Untersuchung der Düngewirkung von Urin auf Nichtnahrungspflanzen wie das hochproduktive Schilf (*Phragmites australis*), das sich sowohl stofflich (Papierindustrie) als auch energetisch nutzen lässt /13/. Versuche zur Urinentrennung werden seit einigen Jahren von den Berliner Wasserbetrieben in der Kläranlage Stahnsdorf bei Berlin durchgeführt. Von dort wird Urin bereitgestellt, der seit Kurzem in Pflanzenkläranlagen (Bild 5) auf den ehemaligen Rieselfeldern in Hobrechtsfelde eingesetzt wird und



Schilfkläranlage

Bild 5

Informationen über die Düngewirksamkeit bei Schilf liefern soll. Das gesamte P-Potenzial im Urin liegt für 6 Millionen Einwohner in Berlin und Brandenburg näherungsweise bei 1.643 t/a unter der Annahme einer P-Konzentration von durchschnittlich 0,5 g/l /9/ und einer täglichen Urinmenge von 1,5 Liter pro Person. Eine direkte pflanzenbauliche Nutzung dieses P-Stroms würde gleichzeitig den in Bild 5 dargestellten P-Strom, der in die Kläranlagen ein- und ausgeleitet wird, entsprechend verringern.

Wirtschaftlichkeit – Förderung des regionalen P-Kreislaufs

Langfristig wird der Phosphorbedarf im Pflanzenbau im Wesentlichen durch die Zufuhr von Wirtschaftsdüngern und Mineraldüngern zu decken sein. Ehemals als Sekundärrohstoffdünger bezeichnete Stoffe werden in Zukunft nur dann als Düngemittel Anwendung finden, wenn die Ernährung von Nutzpflanzen sichergestellt ist, die Bodenfruchtbarkeit erhalten bleibt und keine gesundheitliche Gefährdung für Mensch und Tier zu befürchten ist. Neue Düngemittel wie MAP haben jedoch erst dann eine Chance konkurrenzfähig zu werden, wenn sich die bisherigen Vorräte an Rohphosphaten spürbar verknappen und wenn hohe Qualitätsanforderungen gleichermaßen an alle Düngemittel gestellt werden. Zurzeit liegt der Preis pro kg P_2O_5 bei etwa 0,90 €, so dass bei durchschnittlichem Mineraleinsatz von 6 kg P/ha Jahr, wie er 2011 in Deutschland erfolgte, Kosten in Höhe von etwa 12 €/ha anfallen. Wenn sich zu diesen Preisen Reststoffe zu handelsüblichen Mineraleüngern aufbereiten lassen, können

die bisher eingesetzten mineralischen Phosphordüngemittel ersetzt werden, womit ein wichtiger Beitrag zum nachhaltigen Ressourcenmanagement im Sinne geschlossener Kreisläufe geleistet werden wird.

Förderung

Dieses Forschungsvorhaben wurde im Rahmen des Verbundprojekts ELaN durchgeführt, für dessen Finanzierung durch das BMBF-Rahmenprogramm FONA wir uns bedanken. Weiterhin danken wir den Berliner Forsten für die Bereitstellung und Wartung der Pflanzenkläranlagen.

KONTAKT

Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e. V. (ATB)

Dr. Jürgen Kern, Tim Theobald
Max-Eyth-Allee 100
14469 Potsdam
Tel.: 0331/5699123
E-Mail: jkern@atb-potsdam.de

Technische Universität Berlin

FG Siedlungswasserwirtschaft
Sekt. TIB 1-B16
Prof. Dr.-Ing. Matthias Barjenbruch
Dipl.-Ing. Sabine Rühmland
Gustav-Meyer-Allee 25
13355 Berlin

ECT Oekotoxikologie GmbH

Elisabeth Richter
Dr. Anja Coors
Böttgerstraße 2-14
65439 Flörsheim a. M.

LITERATUR

- /1/ UBA - Umweltbundesamt Berlin und Institut für Siedlungswasserwirtschaft (2003): RWTH Aachen. Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall. Symposium in Berlin, 6.-7.2.2003
- /2/ Statistisches Bundesamt (2013): Produzierendes Gewerbe – Düngemittelversorgung. Fachserie 4, Reihe 8.2, Wiesbaden
- /3/ Statistische Ämter des Bundes und der Länder (2013): Erhebung der öffentlichen Abwasserentsorgung – Klärschlamm
- /4/ Lengemann, A. (2012/2013): wwt Modernisierungsreport 2012/2013, S. 27-28
- /5/ Bergs C.-G. (2013): Neufassung der AbfKlärV und ihr Beitrag zur Sicherung der Versorgung mit Phosphat, 8. DWA-Klärschlammtag, 4.-6.6.2013 Fulda
- /6/ DWA (2013): 25. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen. Hennef. EU-Verordnung Nr. 648/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über Detergenzien. Vom 31. März 2004 zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung (EU) Nr. 259/102 vom 14. März 2012 (ABI. Nr. 94, S. 16), in Kraft getreten am 19. April 2012
- /7/ Cordell, D.; Drangert, J.O.; White, S. (2009): The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions* 19, S. 292-305
- /8/ Kern, J.; Heinzmann, B.; Markus, B.; Kaufmann, A.C.; Soethe, N.; Engels, C. (2008): Recycling and assessment of struvite phosphorus from up-graded sewage sludge. *Agricultural Engineering International: The CIGR Ejournal* 10: CE 12 01
- /9/ LVL - Landesamt für Verbraucherschutz, Landwirtschaft und Flurneuordnung (2008): Gemeinsame Hinweise der Länder Brandenburg, Mecklenburg-Vorpommern und Sachsen-Anhalt vom 15. 2. 2008. Richtwerte für die Untersuchung und Beratung sowie zur fachlichen Umsetzung der Düngerverordnung (DüV)
- /10/ DWA (2008): Neuartige Sanitärsysteme. Themenband. Hennef: DWA. ISBN: 9783941089372
- /11/ Lange, J.; Otterpohl, R.; Steger-Hartmann, T. (2000): Abwasser. Handbuch zu einer zukunftsfähigen Wasserwirtschaft. 2. überarb. Aufl. Donaueschingen-Pföhren: Mall-Beton-Verl. (Ökologie aktuell)
- /12/ Muskulus, A. (2008): Anthropogenic plant nutrients as fertilizer. Dissertation. Berlin. Humboldt Universität. Online verfügbar unter <http://edoc.hu-berlin.de/dissertationen/muskulus-andreas-2008-04-18/PDF/muskulus.pdf>, zuletzt geprüft am 25. 10. 2012
- /13/ Vymazal, J.; Kröpfelova, L. (2008): Nitrogen and Phosphorus standing stock in *Phalaris arundinacea* and *Phragmites australis* in a constructed treatment wetland: 3-year study. In: *Archives of Agronomy and Soil Science*, Jg. 54, H. 3, S. 297-308